

**Sűrűségfukcionál-elméleten alapuló
elektronszerkezet-számítások a gyakorlatban fontos
ponthibákra szilíciumkarbidban, szilíciumkarbid
nanocsövekben és gyémántban**

MTA Doktori Értekezés

Gali Ádám

2010

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. A szilíciumkarbid, mint félvezető jelentősége	3
1.1.1. A szilíciumkarbidra alkalmazott szokásos elnevezések	4
1.1.2. A szilíciumkarbid legfontosabb politípusaira jellemző fizikai tulajdonságok	6
1.1.3. Hibatulajdonságok hely és politípus függése a szilíciumkarbidban	7
1.1.4. A szilíciumkarbidban vizsgált ponthibák	8
1.2. A szilíciumkarbid nanocsövek: egy új szereplő a félvezetőfizikában	9
1.3. A gyémántbeli nitrogén-vakancia hiba spintronikai alkalmazása	12
2. A disszertációban alkalmazott módszerek	15
2.1. A szilárdtest különböző modelljei	15
2.1.1. Beágyazásos módszerek, molekuláris klaszter modell	15
2.1.2. Szupercella modell	18
2.1.3. Speciális k -pontok elve	19
2.2. Az atommagok és az elektronok szétválasztása	21
2.2.1. Az atommag- és elektronrendszer adiabatikus szétválasztása	22
2.3. A HARTREE–FOCK-módszer	26
2.3.1. Bevezetés a függetlenrészcseke-képbe	26
2.3.2. A fermionok függetlenrészcseke-közelítése	30
2.3.3. HARTREE–FOCK-módszer jellemzése	34
2.4. Sűrűségfukcionál-elméleten alapuló módszerek	35
2.4.1. A sűrűségfukcionál-elmélet alaptételei	37
2.4.2. A kicserélődési és korrelációs lyuk a sűrűségfukcionál-elméletben	39
2.4.3. A Kohn-Sham energiaszintek fizikai jelentése	42
2.4.4. A hagyományos sűrűségfukcionál-módszerek	43
2.4.5. Hibridfukcionálok	48

2.5.	A törzselektronok kezelése	52
2.5.1.	Az atomi pszeudopotenciálok elmélete röviden	53
2.5.2.	Normatartó pszeudopotenciálok	57
2.5.3.	Szeperábilis pszeudopotenciálok és a szellemállapotok	59
2.5.4.	PAW-módszer	60
2.6.	Tipikus bázisfüggvények és tulajdonságaik	62
2.6.1.	Lokalizált bázisok	63
2.6.2.	Síkhullámbázis és a valós-tér módszer	71
2.7.	A felhasznált programcsomagok rövid felsorolása és egyéb a számításokkal kapcsolatos egyéb információk	78
3.	A szilíciumkarbid tömbben fellépő hibákkal kapcsolatos eredmények	81
3.1.	A hidrogénnel bombázott szilíciumkarbid vizsgálata	81
3.1.1.	Alkalmazott módszer és eredmények	83
3.1.2.	Az eredmények rövid elemzése	86
3.2.	Elektron-besugárzással kezelt szilíciumkarbid vizsgálata	86
3.2.1.	Alkalmazott számítási módszerek és paraméterek	88
3.2.2.	Eredmények: szénaggregátumok vizsgálata 3C SiC-ben	93
3.2.3.	Egyes szénhibák vizsgálata 4H SiC-ben	98
3.2.4.	A D_1 fotolumineszcencia centrum	111
3.3.	A félszigetelő szilíciumkarbidban fellépő hibák vizsgálata	116
3.3.1.	A szén antisite-vakancia pár vizsgálata	116
3.3.2.	A divakancia vizsgálata	123
4.	Az egyfalú szilíciumkarbid nanocsövek adalékolásának vizsgálata	129
4.1.	Számítási paraméterek a szilíciumkarbid nanocsövek vizsgálatában	130
4.2.	Eredmények és azok diszkussziója	130
4.2.1.	A tökéletes egyfalú (8,0) és (6,6) SiC nanocsövek	131
4.2.2.	A szubsztitúciós nitrogén az egyfalú SiC nanocsövekben	132
4.2.3.	Szubsztitúciós bór az egyfalú SiC nanocsövekben	134
4.2.4.	Az adalékolt SiC nanocsövekkel kapcsolatos eredményeim rövid összefoglalása	139
4.2.5.	A hidrogén a (8,0) SiC nanocsőben	139
4.2.6.	Hidrogén a (6,6) egyfalú SiC nanocsőben	142
4.2.7.	A hidrogénhibák képződése termikus egyensúlyban	145
4.2.8.	Bór és hidrogén az SiC nanocsőben	149
4.2.9.	Nitrogén és hidrogén az SiC nanocsövekben	152
4.3.	Az eredmények rövid összefoglalása és diszkussziója	154

5. A nitrogén-vakancia hiba és a kvantumbit megvalósítása gyémántban	157
5.1. Számítási módszerek a gyémántbeli nitrogén-vakancia hiba vizsgálatában	163
5.2. NV^- hiba a gyémántban: geometria és elektronszerkezet	165
5.3. NV^- hiba a gyémántban: a spinállapotot megőrző gerjesztés elmélete	166
5.4. NV^- hiba a gyémántban: hiperfinomkölcsönhatás	169
5.4.1. Az alapállapot vizsgálata	169
5.4.2. A gerjesztett állapot vizsgálata	175
5.5. NV^- hiba a gyémántban: eredményeim hatása	181
5.6. NV^0 hiba a gyémántban: spintronikai alkalmazás	182
5.6.1. Az elektronszerkezet elemzése csoportelméleti megfontolások alapján	183
5.6.2. Számított geometria, elektronszerkezet és hiperfinomtenzorok	186
5.6.3. A lehetséges spintronikai alkalmazás diszkussziója	188
6. Tézispontok	193
7. Zárszó és köszönetnyilvánítás	201
Irodalomjegyzék	202
A. Függelék	219
A.1. Energia-mértékegységek váltószámai	219
A.2. A C_{3v} duplacsoport	220
Táblázatok listája	222
Ábrák listája	227
Tárgymutató	235

1. fejezet

Bevezetés

A XX. század elején az anyag szerkezetének és viselkedésének megértése egy új paradigma felállítását követelte meg, amely szakít az ún. klasszikus fizika addigi feltevéseivel. Még a XXI. század elején is klasszikus fizika alatt NEWTON-mechanikáját és a MAXWELL-egyenletekkel jellemzett elektromágnességet értjük szűkebb értelemben. Tágabb értelemben idesorolhatjuk ALBERT EINSTEIN relativitáselméletét is, hiszen ezek mind *determinisztikus* világképet feltételeznek, ahol a fizikai mennyiségek *folytonosan változhatnak* és minden fizikai mennyiség elvben *egyszerre megmérhető*. Az új paradigma a kvantummechanika lett, ahol a „kvantum” szó arra utal, hogy az energia vagy más fizikai mennyiségek *nem* folytonosan változnak, hanem diszkrét értékek lesznek *megengedettek*. Ez *diszkrét spektrumként* testesül meg a spektroszkópiai kísérletekben. A kvantummechanika matematikájának kidolgozásában döntően vett részt NEUMANN JÁNOS, aki egyben a *digitális* számítógépek architektúrájának megalkotásában is nagyot alkotott.

A disszertációban felhasznált *vizsgálati módszer* e két területet ötvözi. A kvantummechanika központi egyenlete a SCHRÖDINGER-egyenlet, amely egy bonyolult differenciálegyenlet a részecskék dinamikájának leírására. Az egyenlet megoldásához csak a legegyszerűbb rendszerek esetén (mint pl. a jól ismert stacionárius hidrogénatom) tudunk *analitikus* megoldást találni. Az általános és bonyolultabb eseteket *numerikus* eljárásokkal a számítógépek segítségével tudjuk nagy sebességgel megoldani. A számítógépek számítási sebessége és kapacitása robbanásszerűen növekedett az elmúlt évtizedekben, de még ez a hatalmas fejlődés sem elegendő ahhoz, hogy néhány atomnál és többtíz elektronnál nagyobb rendszereket *egzaktul* számítsunk ki, mert a számítási probléma a részecskék számával szintén robbanásszerűen növekszik. Az egzakt számításhoz a kvantum MONTE–CARLO-módszerek vannak a legközelebb, amelyet az angol „quantum Monte–Carlo” után QMC-nek rövidítünk. Ezekben a módszerekben a SCHRÖDINGER-egyenletből származó integrálokat MONTE–CARLO-módszerrel próbálják pontosan számítani, és a *szimuláció* során azt is megpróbálják figyelembe venni, hogy az egymáshoz közel levő elektronok erősen taszítják egymást. Ez utóbbi az elektronok dinamikus *korrelációja*, amelynek *pontos és egyben hatékony* számítása ezen terület egyik központi problémája. Jól megalapozott *közelítések*re van szükségünk ahhoz, hogy nagyobb rendszereket is számításokkal tudjunk megvizsgálni. Alapvetően két közelítéscsalád alakult

ki. Az első esetben a rendszer energiáját, mint a rendszer Ψ állapotfüggvényének funkcionálját tekintetik: $E=E[\Psi]$. A Ψ sokrészecske állapotfüggvényre ún. *egyrészecske közelítést* alkalmazva fejlődött ki a HARTREE–FOCK-módszer (HF-módszer). A másik esetben pedig a rendszer energiáját úgy tekintetik, hogy az az n elektronsűrűség funkcionálja: $E=E[n]$. Ebből fejlődtek ki az ún. sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló módszerek (angolul „density functional theory”, azaz DFT). Mindkét közelítéscsalád paraméterek nélkül dolgozik, emiatt azokat *ab initio* módszereknek („első elvű” módszereknek) nevezzük. A standard DFT-módszerek előnye a HF-módszerrel szemben az, hogy a DFT-módszerek az elektronok korrelációját közelítőleg figyelembe veszik, és a közelítő funkcionálok csak lokális operátorokat tartalmaznak. Emiatt a standard DFT-módszerek az N elektronszámmal N^3 környékén skálázódnak, szemben a HF-módszerrel, amely N^4 szerint skálázódik. Emiatt a DFT-módszerek erősen elterjedtek a szilárdtestfizikai számításokban. A HF-módszer előnye viszont az, hogy az elektronok közötti ún. kicserélődési kölcsönhatást pontosan számítja, és az elmélet világosan mutatja, hogy az elektronok között fellépő különböző kölcsönhatásokat mennyiben vesszük figyelembe, ha *kiterjesztjük a módszert az elektronok közötti korreláció kiszámítására is* (ún. poszt HF-módszerek). Kisebb rendszerekben, elsősorban a kvantumkémiaiában, ezért a kiterjesztett HF-módszereket most is használják, ahol a magyar kutatók elismertsége és aktivitása máig kiemelkedő. Ugyanakkor a DFT-módszerek N^3 skálája (nem beszélve a HF-módszer N^4 skálázásáról) még mindig viszonylag kevés atomszámú rendszert enged direkt számítani. Vannak olyan közelítő módszerek, amelyek kísérleti eredményeket felhasználva sokkal gyorsabb számításokat tesznek lehetővé. Ezek a döntően félempirikus módszerek, amelyek közelítőleg N^2 szerint skálázódnak, tipikusan szoros-kötés („tight binding”, TB) elven működnek. A TB-módszerben az a feltevés, hogy az atomokhoz tartozó saját elektronok csak a szomszédos atomok elektronjaival hatnak *közvetlenül* kölcsön. Evvel a közelítő módszerrel nagyobb rendszereket lehet vizsgálni, vagy kisebb rendszerek esetén gyorsabban megkapható a közelítő megoldás, amelyből kiindulva *ab initio* módszerekkel pontosabb eredményeket kaphatunk.

A fent említett vizsgálati módszereket különböző félvezető szerkezetek tulajdonságainak meghatározásához használtam fel. Saját definíció szerint félvezetőnek tekintem azon anyagokat, amelyek a *működési hőmérsékleten* lényegében szigetelőként működnek, de idegen atomokat bejuttatva vezetőképességük *szabályozottan* változtatható. Ezt adalékolásnak nevezzük a félvezető technológiában. Amennyiben a vegyértékelektronok vezetnek az áramot az adalékolás után, azt p típusú vagy lyukvezetésnek, ha a vezetési sávba eső elektronok, akkor n típusú vezetésnek nevezzük. Eszerint az ún. $4H$ szilíciumkarbid (SiC) is félvezetőnek tekinthető: habár a tiltotsáv szélessége 3,3 eV, de mind n , mind p típusú adalékolás lehetséges és viszonylag nagyméretű és nagy tisztaságú szeleteket elő lehet állítani. A gyémánt ebben a definícióban határesetnek tekinthető: bár a p típusú adalékolása megoldott, az n típusú vezetőképessége a jelenlegi ismert adalékok és technológia mellett túlságosan alacsony, valamint nagy tisztaságú gyémántszeletek (ipari méretben való) előállítása nem megoldott. A félvezetők különböző alkalmazásaiban a kvantummechanikai számítások nagyon fontos vizsgálati módszerré váltak, amellyel a kísérletekben észlelt jeleket értelmezni tudjuk, és nagyban hozzájárultak ahhoz, hogy a félvezető technológiát optimáljuk. A számítási módszereket a 2. fejezetben ismertetem.

A disszertációmban a következő alkalmazási területeken ismertetem eredményeimet: 1) a szilíciumkarbid tömbben előforduló ponthibák, 2) a szilíciumkarbid nanocsövek lehetséges adalékolása, 3) a gyémántban a nitrogén-vakancia hiba részletes analízise. A három alkalmazási terület más-más szempontból fontos, amelyet a következőkben ismertetek.

1.1. A szilíciumkarbid, mint félvezető jelentősége

A manapság használt félvezető eszközök túlnyomó többsége szilíciumalapú. Ennek oka, hogy egyrészt a szilíciumot tartalmazó anyagok gyakoriak a természetben, másrészt a több évtizedes intenzív kutatói munkának köszönhetően a szilíciumegykristály előállítása, adalékolása és elektronikai eszközök kialakítása szinte rutinfeladattá vált, viszonylag olcsón és kiváló minőségben. Ugyanakkor a szilíciumalapú félvezetőt nehézkesen vagy egyáltalán nem használhatjuk nagy teljesítményű vagy optoelektronikai eszköz előállítására, valamint szélsőséges körülmények (magas hőmérséklet, rádióaktív sugárzás) között. A magas hőmérsékleten, illetve nagy teljesítmény mellett működő eszközökben való alkalmazás szempontjából fontos anyagi tulajdonságokat az 1.1. táblázat hasonlítja össze néhány félvezető anyagra. Láthatóan

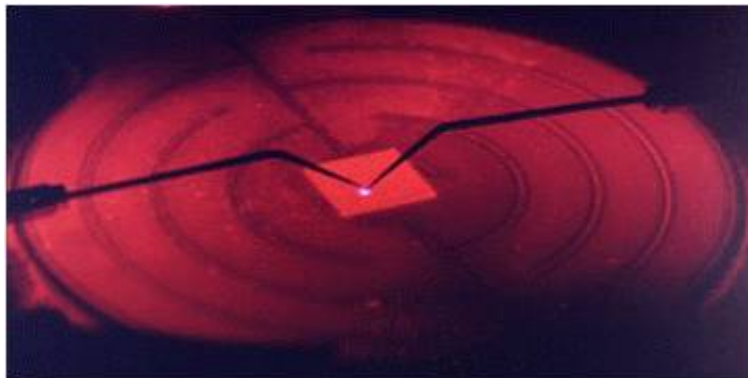
1.1. táblázat. Magas hőmérsékletű, ill. nagyteljesítményű alkalmazásban fontos tulajdonságok összehasonlítása néhány anyagra

Tulajdonság	Si	GaAs	SiC(4H)	GaN	Gyémánt
Tiltott sáv [eV]	1,12	1,42	3,26	3,45	5,45
Olvadáspont [°C]	1420	1240	2830	2500	4000
Letörési térerő [$\times 10^5$ V/cm]	6	6	30	50	100
Elektron telítési seb. [10^7 cm/s]	1,0	0,8	2,0	2,2	2,7
Hővezetőképesség [W/cmK]	1,5	0,5	4,9	1,3	20

a kulcsparaméter a tiltottsáv szélessége: az igényelt tulajdonságokat általában az ún. széles tiltottsávú anyagok biztosítják. A széles tiltottsáv a nagyon erős kötések következménye, így az sem meglepő, hogy ezek az anyagok egyben lényegesen jobban ellenállnak korróciónak és sugárkárosodásnak is, mint akár a hagyományos félvezetők, akár a fémek. Ugyancsak igen jók ezen anyagok mechanikai tulajdonságai is (keménység, kopásállóság, nagy Young-modulusz, kis súrlódási együttható). Éppen ezért nemcsak aktív elektronikai elemként, de számos más területen is széleskörű alkalmazásra számíthatnak.

Az 1.1. táblázatból kiolvasható, hogy fizikai-kémiai tulajdonságai miatt a legkedvezőbb félvezető alapanyag a gyémánt lenne, különösen ha figyelembe vesszük, hogy a gyémánt 700 °C-ig gyakorlatilag minden savnak, bázisnak vagy szerves oldószernek ellenáll. Az egykristály gyémánt előállítása „elektronikai méretben” ma még nem megoldott. Az 1.1. táblázatból kiviláglik, hogy a szilíciumkarbid (SiC) egyes fizikai/kémiai tulajdonságai megközelítik a gyémántét. Az SiC gyakorlati jelentősége óriásit nőtt az elmúlt két évtizedben, miután sikerült áttörést elérni az egykristályos szilíciumkarbid növesztésében [1, 2], ezért jelenleg ez a legígéretesebb alapanyag a nagyteljesítményű, magashőmérsékletű félvezető eszközökhöz. Jelentőségét az is mutatja, hogy a NATURE folyóiratban ismertették és méltatták azt aényt, hogy sikerült

nagytisztaságú SiC kristályt létrehozni egy „trükkös” növesztési technikával [3,4]. Az SiC alapú magas-hőmérsékletű félvezetőgyártásban elért eredményről az USA-beli űrhajózási hivatal, a NASA számolt be nemrégiben. Az 1.1 képen látható SiC dióda akár 1700 órán keresztül, folyamatosan és helyesen tudott



1.1. ábra. A vörösen izzó körkörös fűtőegység közepén egy szintén izzó $5 \times 5 \text{ mm}^2$ SiC chip látható. Az SiC dióda 650°C -on működik folyamatosan. A szilíciumalapú félvezető elektronika nem működik ilyen magas hőmérsékleten. Forrás: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/SiC> honlap.

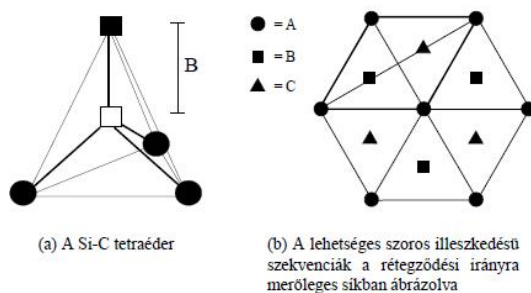
működni 600°C hőmérsékleten.

A SiC legérdekesebb tulajdonsága az ún. politipizmus. A politipizmust általánosan úgy definiálhatjuk, mint egy anyag képességét arra, hogy olyan különböző módosulatokban kristályosodjon ki, amelyeknek közös kétdimenziós egységcellája van, míg a harmadik dimenzióban különböző a rétegződési sorrend [5]. A politipizmus tehát a polimorfizmus egy különleges esete. A különböző politípus módosulatok más és más rács típusokat és tércsoportot alakíthatnak. A SiC mellett pl. a ZnS és a CdI kristályok is rendelkeznek ezzel a tulajdonsággal. A SiC-ről már a XX. század elejétől tudjuk, hogy politípusos anyag [6, 7]. Ma a SiC-nak több mint 250 módosulata ismert [8].

A SiC politipizmusa erősen befolyásolja elektromos tulajdonságait. Az egyik legszembeszökőbb jellegzetesség, hogy a tiltottsáv szélesség $2,4 \text{ eV}$ -től (köbös szerkezet) $3,3 \text{ eV}$ -ig (wurtzit szerkezet) terjed. Az 1.1.2. alfejezetben áttekintem a legfontosabb politípusokra jellemző fizikai tulajdonságokat.

1.1.1. A szilíciumkarbidra alkalmazott szokásos elnevezések

Minden SiC kristályszerkezetet leírhatunk hexagonális kristálysíkok egymásra való rétegzésével. Ez a leírás könnyebbé teszi a különböző politípusok közötti összehasonlítást. A hexagonális egységcella vektorai $\mathbf{a}_1 = (1; 0; 0)\mathbf{a}$ és $\mathbf{a}_2 = (0,5; \sqrt{3}/2; 0)\mathbf{a}$, amelyben átlagosan $\mathbf{a} = 3,078 \text{ Å}$. A harmadik bázisvektor $\mathbf{c} = (0; 0; 1)\mathbf{c}$, amelyben $\mathbf{c}$ kb. $2,52 \text{ Å}$ többszöröse. Mindegyik politípus szorosan illeszkedő, egyforma Si-C tetraéderekből épül fel. A különbség a Si-C egységek egymásraépülésének sorrendjéből származik. A Si-C kettősrétegek kétdimenziós hexagonális elemi cellával rendelkeznek. A kettősrétegek a harmadik dimenzióban – az 1.2. ábra szerint – vagy ABA vagy ABC sorrend szerint követve egymást alakíthatnak hcp vagy köbös szoros illeszkedésű rendszert. A SiC módosulatok leírására több, általánosan használt szakkifeje-

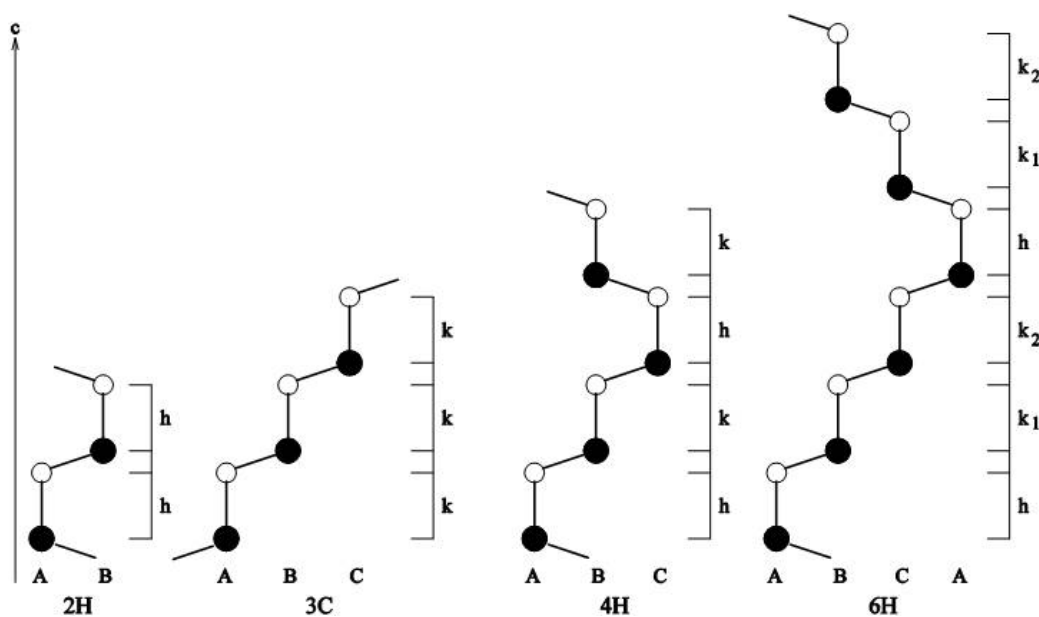


1.2. ábra. A rétegzési sorrend illusztrálása

zési rendszer létezik. A három legelterjedtebb jelölést fogom ismertetni. Van a klasszikus ABC jelölés, a Ramsdell-féle jelölés [9] és a Jagodzinski-féle jelölés [10], amelyet másképp Wyckoff-féle [11] és Pauling-féle jelöléseként is ismerünk. A Ramsdell-féle szimbólumok egy számot tartalmaznak, amelyet egy H, R vagy C betű követ, mint pl. 6H, 15R és 3C. A 6, 15 és 3 számok a kettős Si-C rétegek számára utalnak, amelyek a c-tengely irányában ismétlődnek, míg a H, R és C jelzik a rácsszerkezetet. H jelenti a hatszöges, R a romboéderes és C a köbös struktúrát. Csak egy politípusnak van köbös primitív cellája, mégpedig a 3C SiC-nak, amelyet néha β -SiC-nak is hívnak (még akkor nevezték így el, amikor nem volt közismert, hogy milyen sok módosulata van a SiC-nak). A Jagodzinski-féle jelölésben a kettősrétegek egymásrapakolását írjuk le, amelyekben egy kettősréteget aszerint határozzunk meg, hogy milyen orientációjú kettősrétegek vannak alatta ill. felette. Azon kettősréteget, amelyet ugyanolyan orientációjú kettősréteg előz meg ill. követ, *h* betűvel jelölte, amely a hexagonális szoros illeszkedésre utal. Ha a „lenti” és „fenti” kettősréteg különböző orientációjú, akkor *k* betűvel jelölte a kettősréteget, amely a köbös szoros illeszkedésre utal. Példaként, a 3C SiC esetében, amelynek a kettősrétegei |ABC|ABC| sorrendben jönnek egymás után, a Jagodzinski-jelölés *kkk*, míg 6H SiC-ben, amelyeknek a kettősrétegei |ABCACB|ABCACB| szerint követik egymást, a Jagodzinski-jelölés *hkkhkk* lesz (ld. az 1.3 ábrát). A *h* és *k* jelölés hasznos lehet, ha a politípust a hexagonalitás (*hp*) százalékában szeretnénk osztályozni, amelyet úgy definiálhatunk, hogy $hp = n_h / (n_k + n_h)$, ahol n_k ill. n_h a köbös ill. hexagonális szoros illeszkedésű kettősrétegek száma az egységcellában. A 3C-nek pl. 0%, a 2H-nak 100% a hexagonalitása. A Ramsdell-féle jelölés rövid és egyértelmű, ezért ezt a jelölést fogom a továbbiakban használni. A legfontosabb politípusokra a jelölésfajtákat az 1.2. táblázatban összegeztem.

1.2. táblázat. A Ramsdell, Jagodzinski és a klasszikus ABC jelölések a legfontosabb SiC politípusokra

Ramsdell	Jagodzinski	ABC
3C	kkk	ABC
2H	hh	AB
4H	khkh	ABAC
6H	hkkhkk	ABCACB

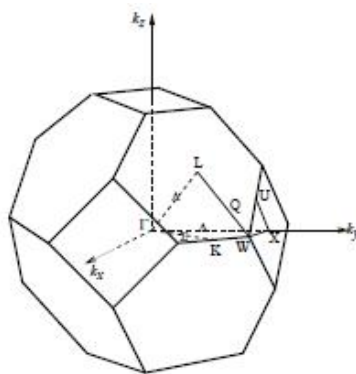


1.3. ábra. A legfontosabb SiC politípusok

1.1.2. A szilíciumkarbid legfontosabb politípusaira jellemző fizikai tulajdonságok

A szilíciumkarbid politípusai közül gyakorlati jelentősége a köbös 3C-nek, a hexagonális 4H-nak és 6H-nak van, ugyanakkor elméleti szempontból fontos politípus a tisztán hexagonális 2H SiC.

A 3C SiC kristályszerkezete a jól ismert szfalerit rács, amelynek BRILLOUIN-zónája (BZ) az 1.4. ábrán látható. A hexagonális kristályrácsokhoz hexagonális reciprokrács tartozik, amelynek BZ-ja a speciális $\mathbf{k}$ -pontokkal együtt az 1.5. ábrán látható. A 6H-nak kb. háromszor hosszabb a c irányban a rácsállandója, mint a 2H-nak, ennek megfelelően a BZ térfogata kb. háromszor kisebb a c irányban összenyomva. A



1.4. ábra. A 3C SiC Brillouin-zónája

politípusok legfontosabb tulajdonságait az 1.3. táblázatban foglaltam össze. A hexagonális típusok esetén a (0001) irányú c rácsállandó helyett célszerű megadni $2c/na$ számot, ahol a a rácsállandó és itt n a kettősrétegek száma. Ideális wurtzit rács esetén ez az érték $\sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,633$, amely leginkább pont a 2H-ra nem teljesül (ld. az 1.3 táblázatot). Itt megjegyzem, hogy az SiC kristályban a szén elektronegativitása nagyobb, mint a szilíciumé. Az SiC-ben ezért poláros kovalens kötések lépnek fel, ahol az elektronsűrűség

1.3. táblázat. A legfontosabb SiC politípusok fizikai tulajdonságai (a 3C esetén a hexagonális típusokkal való összehasonlítás könnyítéseként a zárójelben feltüntettem a második szomszéd távolságot)

politípusok	a [Å]	$2c/na$	bázisatomok száma	tiltott sáv szélessége [eV]	vezetési sávminimum helye
3C	4,3585(3,0819) ^a	–	2	2,417 ^d	X
2H	3,0791 ^b	1,6411	4	3,330 ^e	K
4H	3,0805 ^c	1,6369	8	3,265 ^f	M
6H	3,0813 ^c	1,6356	12	3,023 ^f	M-L

^a ld. a [12] hivatkozást

^d ld. a [13] hivatkozást

^b ld. a [14] hivatkozást

^e ld. a [15] hivatkozást

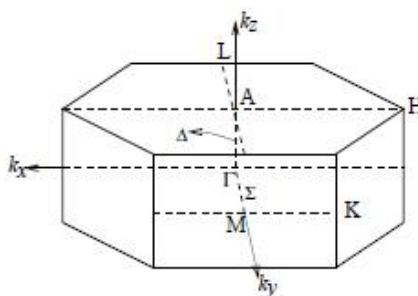
^c ld. a [16] hivatkozást

^f ld. a [17] hivatkozást

nagyobb a szénatomok körül, míg a szilíciumatomok körül kisebb, másképpen a Si atomok töltést adnak át a C atomoknak. A C atomok „gyenge” anionoknak, míg a Si atomok kationoknak tekinthetők az SiC-ben.

1.1.3. Hibatulajdonságok hely és politípus függése a szilíciumkarbidban

A 4H- és 6H SiC könnyen előállítható, ugyanakkor a köbös 3C SiC is kíváncsú, mert a Si szubsztrát-ra csak ez növeszthető, valamint a vezetési elektron mozgékonyasága ebben a politípusban a legnagyobb. Felmerül a kérdés, hogy a különböző politípusokban milyen eltérést várhatunk a vizsgált hiba tulajdonságait illetően, valamint, hogy egy adott politípusban a hiba tulajdonságai hogyan változnak attól függően, hogy az köbös (k) vagy hexagonális (h) környezetben van-e? Az előbbi politípusfüggésnek nevezzük, az utóbbit angolul „site-dependency”-nek hívják, amelyet helyfüggésnek magyaráztok a disszertációmban. Erre a kérdésre illusztris példa a szénszubsztitúciós nitrogén (N_C) donorszintjei, amelyek a következőképpen helyezkednek el a vezetési sávél alatt meV egységben megadva: 6H SiC-ban 81,0 (h), 137,6 (k_1) és 142,4 (k_2) [18], 4H SiC-ban 52,1 (h) és 91,8 (k) [19], 3C SiC-ban pedig 54,0 (k) [20]. Figyelembe véve, hogy a 6H SiC-ban 12 a bázisatomok száma, olyan nagy modellt kellene a számítások elvégzéséhez alkalmazni, amely nem vállalható jelenlegi számítógépes kapacitás mellett sem. 4H SiC az a legkisebb hexagonális SiC, amelyben mind k és h hely előfordul, és egyben az egyik legfontosabb politípus. Ebben a



1.5. ábra. A hexagonális SiC politípusok Brillouin-zónája

politípusban a bázisatomok száma 8. Szuperszámítógépek használata mellett a $4H$ SiC-ban vizsgálhatóak a hibák, és azok helyfüggése is. A számításaim többségét a $4H$ SiC-ban végeztem el, de egyes esetekben az egyszerűbb $3C$ SiC-ban is.

Az általam vizsgált ponthibák tárgyalása előtt itt szeretnék néhány fogalmat tisztázni, amelyeket a disszertációmban végig használni fogok. *Centrumnak* nevezem egy adott kísérletben megjelenő, ponthibára utaló jel ismeretlen szerkezetű és összetételű eredetét. A kísérletezők általában betű-szám kombinációs „elnevezést” (pl. HEI5, SI5, stb.) adnak ezeknek a centrumoknak. Néha a névben szerepel a kísérletező sejtése a centrum egyik fő összetevőjéről (pl. „C-H” centrum). Ha a centrum összetétele már ismert, de szerkezete még nem, akkor *komplexumról* fogok beszélni (pl. : nitrogén-vakancia komplexum). Egy konkrét összetétellel és atomi szerkezettel jellemzett komplexumot *modellnek* fogok nevezni (mindaddig, míg a modell-centrum hozzárendelés bizonyíthatóvá nem válik).

1.1.4. A szilíciumkarbidban vizsgált ponthibák

Egy tipikus félvezető eszköz, a MOS tranzisztor felépítésének vázlatos ismertetésével világítható meg, hogy mely hibákkal foglalkoztam a SiC-ban. Az SiC-alapú MOS tranzisztorban az aktív, megfelelően *adalékolt* rétegeket egy nem-adalékolt SiC szubsztrátra növesztik rá, míg felül egy oxid szigetelő zárja le.

A szilíciumkarbid-alapú félvezető eszközök megbízható és reprodukálható gyártásához elengedhetetlenül szükséges, hogy a töltéshordozó koncentrációt az adalékolás révén jól tudjuk szabályozni az aktív rétegben. Szemben a szilíciumalapú félvezetőiparban rutinszerűen használt adalékolási technikákkal, jól ismert, hogy a SiC-t nem lehet hatékonyan adalékolni diffúzióval a p-típusú adalék bór kivételével. Az erős és viszonylag rövid kötések nagyon hasznosnak bizonyulnak a SiC tömbi tulajdonságait illetően, ám hátrányosak a diffúziót illetően. Az adalékolás megoldható növesztés közben, a reaktorba bevitt, adalék-atomokat tartalmazó gázok segítségével vagy implantációval. A disszertációmban az utóbbi módszerhez kapcsolható hibák tulajdonságait vizsgálom.

Az implantációval adalékolt SiC-ban hibák keletkeznek a rács roncsolása következtében, amelyet hőkezeléssel próbálnak újrakristályosítani. A viszonylag nagyenergiájú elektronnal besugárzott mintákban hasonló jelenségek játszódhatnak le, mint az implantáció során: hibák keletkeznek, amelyek koncentrációját hőkezeléssel lehet csökkenteni. A besugárzott mintákban kapott tapasztalatok sokat segíthetnek a félvezető technológia optimalizálásában. A hidrogénnel bombázott és elektronnal besugárzott SiC mintákban keletkező centrumok eredetét vizsgáltam meg *ab initio* kvantummechanikai számításokkal. A besugárzott mintákban vakanciák és (ön)intersticiális hibák keletkeznek. Ezek bonyolult komplexumait vizsgáltam meg részletesen, melynek során feltártam, hogy milyen típusú hibák keletkeznek a besugárzott mintákban, amelyet utólag több kísérletben igazoltak. A hidrogénnel kapcsolatos eredményt a 3.1 fejezetben, míg a besugárzással létrejövő hibákkal kapcsolatos eredményeket a 3.2 fejezetben ismertetem.

Végül az SiC szubsztrát problémájára térek ki. Az SiC szubsztrátnak tökéletes szigetelőként kell viselkedni, hogy minimálisra csökkentsük a szivárgási áramot a félvezető eszközökben. Bár az intrinszik

szilíciumkarbidnak széles tiltotsávja van, amely még többszáz Celsius fokos hőmérsékleten sem vezetné az áramot, a kommerciális SiC minták gyakran tartalmaznak nitrogén és/vagy bór szennyezőt, amelyek a minta előállítása során kerülnek az anyagba. Ezen szennyezők koncentrációja elérheti a 10^{15} cm^{-3} -t, ami szándékolatlanul gyenge n vagy p típusú vezetést okoz. Mivel a szennyező anyag bekerülését nehézkes elkerülni, a vezetőképesség csökkentése érdekében *kompenzálni* kell a mintát. A kompenzáció azt jelenti, hogy olyan (általában mély nívójú) hibákat juttatunk be vagy hozunk létre a mintában, amely a szabad töltéshordozókkal rekombinál és/vagy lecsökkenti annak élettartamát. Az ilyen típusú SiC mintákat „félszigetelő” mintáknak nevezik. Ezen félszigetelő mintákban számos centrumot észleltek, amelynek nem ismert az eredete, azaz pontosan nem volt ismert, hogy mely hibák felelősek a nem kívánt szennyezők kompenzációjáért. Számításaimmal több centrum eredetére sikerült fényt derítenem, köztük a legfontosabb hibákra, amelyek döntően kompenzálják a mintát. Disszertációmban a 3.3 fejezetben ismertetem evvel kapcsolatos eredményeimet.

Az SiC-beli hibákkal kapcsolatos munkámat nemzetközi, túlnyomórészt kísérleti kutatócsoportokkal szorosan együttműködve végeztem. Gyakran eredményeinket közös cikkben publikáltuk, ahol az általam végzett számítások eredményeit és előrejelzéseit, valamint annak kísérleti igazolását egyszerre jelentettük meg. A fenti szoros együttműködés tette azt is lehetővé, hogy az USA-ban és Svédországban a legmodernebb és leggyorsabb szuperszámítógépeket használjam, amely elengedhetetlen feltétele volt a sikeres munkának.

1.2. A szilíciumkarbid nanocsövek: egy új szereplő a félvezetőfizikában

A szén a Földön megjelenő élő szervezetek alapeleme. Oka talán abban van, hogy eléggé „rugalmas” abban a tekintetben, hogy hány atomot kössön magához. A kristályos szerkezetei, a grafit és gyémánt már régről ismertek. A grafitban a szén három másik szén atomhoz köt szorosan, míg a gyémántban négy másik szén atomhoz. Ez eltérő szerkezethez, és emiatt alapvetően eltérő fizikai tulajdonságokhoz vezet. Viszonylag későn fedezték fel, hogy a szén atomok egymással más alakzatokat is fel tudnak venni. A természetben a koromban is előfordulnak szénlabda molekulák, amelyekben szomszédos ötszögek és hatszögek váltják egymást. A legismertebb C_{60} -as molekula egy focilabda szerkezetét mutatja. Ezeket a szerkezeteket fulleréneknek nevezzük. Nemrég sikerült kimutatni [21], hogy a szénatomok ún. nanocsöveket is létre tudnak hozni. A nanocsöveket úgy lehet elképzelni, mintha egy grafitsíkba egy téglalapot vágnánk, és a téglalap széleit pontosan összeillesztve egy hengerré göngyölnénk (ld. 1.6 ábrát). Az így kapott szerkezetben minden szén atomnak három másik szén atom lesz a szomszédja (úgy, mint az egyszerű grafitsíkon, amelyet grafénnek neveznek újabban). A henger átmérője a néhány nanométertől egészen a többszáz nanométeres tartományig terjedhet. (Összehasonlításképpen, 0,1-0,2 nm tartományába esik a tipikus kötéstávolság a molekulákban és kristályokban.) Természetesen a szén nanocsövek nem az előbb elmondott módon jön-

nek létre, de a geometriáját a fenti módon írhatjuk le. A különböző nanocsöveket két számmal szokták jellemezni. Gyakorlatilag a két szám jelzi (n,m) azon grafénbeli rácsvektorok hosszát, amelyek azt a pályát feszítik ki, amelyet összegöngyölve megkapjuk a nanocsövet (ld. 1.6 ábrát). $\mathbf{a}_{\perp}^{n,m}$ -mel jelöljük azt a vektort, amely mentén összegöngyöljük csővé a grafént, amely egyben a cső tengelye lesz, míg az arra merőleges vektort jelöljük $\mathbf{a}_{\parallel}^{n,m}$ -mel. Akkor az 1.6 ábrán jelölt orientációban kifejezhetjük e két vektort a grafén síkjában az alábbi módon:

$$\mathbf{a}_{\perp}^{n,m} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = na \left[\frac{(1+\kappa)\sqrt{3}}{2}\mathbf{x} + \frac{(1-\kappa)}{2}\mathbf{y} \right] \quad (1.1)$$

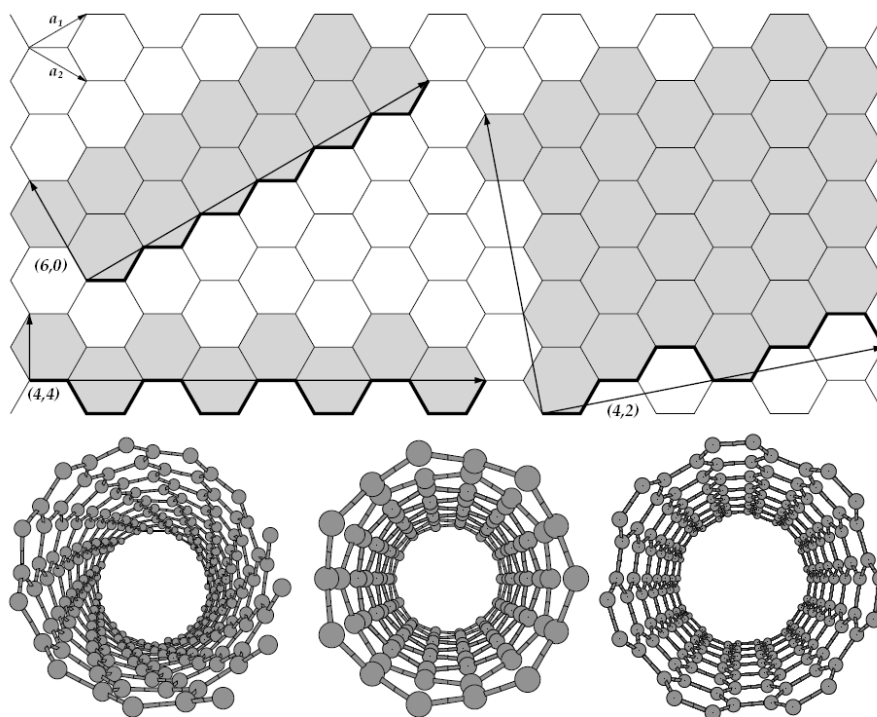
$$\mathbf{a}_{\parallel}^{n,m} = a \left[\frac{(\kappa-1)}{2}\mathbf{x} + \frac{(\kappa+1)\sqrt{3}}{2}\mathbf{y} \right] \frac{\sqrt{3}\lambda}{(1+\kappa+\kappa^2)}, \quad (1.2)$$

ahol két további változót vezettünk be: $\kappa = n/m$ ill. λ . λ értéke az a lehető legkisebb racionális szám kell legyen, hogy $\mathbf{a}_{\parallel}^{n,m}$ egy grafénbeli rácsvektort adjon vissza. Ilyen racionális számot mindig lehet találni; például a $\lambda = (1+\kappa+\kappa^2)$ választás (amely természetesen mindig racionális κ definíciója miatt) mindig biztosan megfelelő grafénbeli rácsvektort ad. λ -t ezért érdemes bevezetni, mert a fenti választásnál kisebb racionális számok is találhatók, amelyek csökkentik a nanocső bázisatomjainak a számát. Alapvetően háromfajta nanocsövet különböztetünk meg: az első $m = 0$ vagy $(n, 0)$, amelyet „cikk-cakk” csőnek nevezünk; a második $m = n$ vagy (n, n) , amelyet „karosszék” csőnek nevezünk; a harmadik $n \neq m$ vagy (n, m) , amelyet „királis” csőnek nevezünk. A konvenció szerint $m < n$ választást használjuk a „királis” nanocsővek definíciójában. Néhány példa a fenti nanocsővekre látható az 1.6 ábrán. Az első két típus viszonylag egyszerű, míg a harmadik típus bonyolult helikális szerkezetét adja a hatszögeknek, és emiatt viszonylag nagy a bázisatomok száma az ilyen típusú nanocsővekben.

Ezek a nanocsővek tulajdonképpen kvázi-egydimenziós kristályok, amelyek átmenetet képeznek a fullerén-molekulák és kétdimenziós grafénkristályok között. A szén nanocsővek között létre lehet hozni egyfalú vagy többfalú nanocsövet is. A többfalú nanocsöveket úgy lehet leírni, hogy több henger fekszik koncentrikusan egymásba ágyazva. A hengerek sugarainak különbsége tipikusan a grafitsíkok közötti távolsággal szokott megegyezni, ami kb. 3,4 Å. Az egyfalú szén nanocsővek a szerkezetüktől függően (milyen szabású grafittéglapot göngyöltünk fel) félvezető vagy fémes tulajdonságot mutatnak. Bizonyos kísérletek arra utalnak, hogy a duplafalú szén nanocsővek univerzálisan fémesek (ld. a [22] cikket és annak irodalomjegyzékét). Számításaink ezt nem tudták egyértelműen alátámasztani [23]. Olcsón a szén nanocsővek kötegét lehet jól előállítani, amelyben vegyesen lesznek fémes és félvezető csővek is. Ez alapján felmerül, hogy a szén nanocső talán nem ideális alapanyag a nanoelektronikában.

A szén nanocsővek felfedezése után más anyagokban is keresni kezdték hasonló formák létrehozását (pl. a bórnitrid nanocsőveket meg is valósították [24, 25]). A szilíciumkarbid nanocsőveket a szén nanocsővek mintájára próbálták előállítani, illetve elméleti vizsgálatokat végeztek ezzel kapcsolatban. A fő motiváció ebben az akadémiai érdekességen túl az volt, hogy a szilíciumkarbid felületek biokompatibilis anyagoknak bizonyultak, ezért remélhető volt, hogy az SiC nanocsővek alkalmasabb biológiai szenzorok

lehetnek, mint a szén nanocsövek. SiC nanocsöveket sikerült nemrég szintetizálni a többfalú szén nanocsövek és SiO reakciójaként különböző hőmérsékleteken [26]. A létrejött többfalú SiC nanocsövekben a falak távolsága 3,8 és 4,5 Å között változott. Ezek az SiC nanocsövek 200 keV-os elektron besugárzás hatására 3C SiC-re alakultak át, ami arra utal, hogy a SiC nanocsövek metastabil formái a kristályos 3C SiC-nek [26]. Az SiC nanocsövek szerkezetét pontosan úgy lehet leírni, mint a szén nanocsöveké azzal a különbséggel, hogy a szén és szilícium atomok váltakozva helyezkednek el egymás mellett [27]. Friss elméleti kutatások kimutatták, hogy az SiC nanocsövek félvezetők függetlenül a szerkezetüktől [27–29] (néhány kivételtől eltekintve [30]) szemben a szén nanocsövekkel. Ennek oka, hogy a kicsit ionos Si-C kötés mindig létrehozza a tiltotsávot. Ráadásul bizonyos szerkezetű SiC nanocsövek ún. direkt sávúak [28], ami azt jelenti, hogy ugyanazzal a kvázi-impulzussal rendelkezik a vezető elektron és a lyukállapot (más-képpen a BRILLOUIN-zónájában ugyanaz a $\mathbf{K}$ -pont tartozik a vegyérték és vezetési sávélhez). Emiatt az elektron-lyuk rekombináció valószínűsége megnő ezekben az anyagokban, amely rekombináció elektromágneses sugárzás (fény) kibocsátásával jár. Ez elvileg alkalmassá teheti optoelektronikai eszköz (világító diódák, stb.) létrehozására. Vizsgálatokat végeztem az SiC nanocsövek nanoelektronikai felhasználásának és területszelektív adalékolásának témájában. Az ezzel kapcsolatos eredményeket a 4. fejezetben írom le.



1.6. ábra. Fent: egy grafénlemez ideális rácsa, amelynek rácsvektorai: $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$. A vastagabb vonalak jelzik a kivágott rész szélének profilját a (6,0) cikk-cakk, a (4,4) karosszék, és a (4,2) királis csövekben. A csövek úgy képződnek, hogy ezen profilok végpontjait összeillesztjük. A beárnyékolt hatszögek jelzik az adott nanocső bázisát, és a megvastagított nyilak jelzik azokat a vektorokat, amelyek párhuzamosak illetve merőlegesek a nanocső tengelyére, mielőtt csővé tekernénk fel a grafénlemezt. **Lent:** a (8,4) királis, a (7,0) cikk-cakk és a (7,7) karosszék nanocsövek perspektivikus képe a tengelyükből nézve.

1.3. A gyémántbeli nitrogén-vakancia hiba spintronikai alkalmazása

Az előző fejezetekben hagyományosnak tekinthető félvezető alkalmazásokat tárgyaltam, ahol az elektronok árama adja illetve szállítja az információt. A hagyományos digitális számítógépekben az információ alapegysége a bit, amely „0” $\equiv |0\rangle$ vagy „1” $\equiv |1\rangle$ értéket vehet fel. Ettől van egy lényegesen eltérő koncepció, amelynek részletes leírása meghaladja e disszertáció kereteit, ezért csak vázlatosan ismertetem. Az köztudott, hogy egyetlen elektron spinnel rendelkezik, amelynek vetülete vagy felfelé áll ($\uparrow$) vagy lefelé áll ($\downarrow$). A spin vetületnek mágneses momentuma van, amely így a mágneses térrel kölcsönhatásba tud lépni. Az $\uparrow \equiv |0\rangle$ és $\downarrow \equiv |1\rangle$ definícióval elvileg egyetlen elektron spinjét használhatnánk információhordozónak, amellyel nagy információsűrűséget érhetnénk el. Mivel itt a spinek az információ hordozói, ezért a spinállapotokat használó információhordozást röviden spintronikának nevezik. Itt azonban túlléphetünk a klasszikus bit koncepción, kihasználva a mikrorészecskékre érvényes kvantummechanikai törvényeket, amely szerint egy részecske spinfüggvényét általában a

$$|\psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle$$

képlet szerint adhatjuk meg, ahol α és β komplex számok, amelyekre a normálás miatt teljesül az $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ összefüggés. Ebben az esetben lesz egy független, belső paraméter, amelynek az értéke a részecske aktuális állapotától függ. Ezt az állapotot kvantumbitnek, röviden angolul qubit-nek nevezték el. Ha veszünk pl. két kvantumbitet, akkor annak az állapotát $\alpha, \beta, \delta, \gamma$ komplex számok segítségével $|\psi\rangle = \alpha |00\rangle + \beta |10\rangle + \delta |01\rangle + \gamma |11\rangle$ képlet szerint adhatjuk meg, amely egyszerre írhat le négy különböző kombinációt, mert a két kvantumbit között korreláció lép fel a kvantummechanikai törvényszerűségek miatt egy adott mérési elrendezésben. Ezt a korrelált állapotot összefonott, koherens állapotnak is nevezzük. Amikor megszüntetjük a kvantumbitek közötti korrelációt, akkor azt dekoherenciának nevezzük. A fentiek alapján látható, hogy a kvantumbitek segítségével sokkal hatékonyabb számításokat lehet elvégezni, amelynek számos alkalmazási területe lehetséges. A legkézenfekvőbb alkalmazás pl. a kvantummechanikai számítások hatékony elvégzése. Ezt nemrég sikerült demonstrálni egy friss NATURE CHEMISTRY közlés szerint, amikor 2 kvantumbites számítógépet tudtak megvalósítani, és ott a hidrogénmolekula energiaszintjeinek egzakt számítását elvégezni [31]. Ebben az esetben fotonokat használtak a kvantumbit állapot létrehozására, nem elektron vagy magspineket. Ha a hidrogénmolekulánál bonyolultabb szerkezetek kvantummechanikai problémáját szeretnénk megoldani, akkor a kvantumbitek számát meg kell növelnünk. Ezt viszont fotonok segítségével bonyolult lenne megvalósítani technikai problémák miatt, és itt nő meg a szerepe más megoldásoknak, mint pl. az elektron vagy magspin használatának. Különösen fontos lenne, hogy lehetőleg *szobahőmérsékleten* működjön, amely a mérési elrendezés egyszerűsödését és egyben a *gyakorlati alkalmazás* valószínűségét megnövelné.

A nitrogén-vakancia centrum a gyémántban [32, 33] megfelel a fenti feltételeknek, emiatt ezt a hibát az elmúlt években alaposan vizsgálták és számos spinmanipuláción alapuló effektust tudtak kimutatni vele. A nitrogén-vakancia centrumban a vakancia mellett egy szubsztitúciós nitrogén helyezkedik el, és a

komplexum egyszeresen negatívan töltött. Ezt a hibát számos alkalmazásban remélik hasznosítani, mint pl. kvantumszámítógépek fejlesztésében [34–40], kvantumkriptográfiában [41, 42] vagy kvantumkommunikációban [43]. Nemrégiben bizonyították, hogy ultraérzékeny magnetométerként is hasznosítható lenne [44, 45], valamint felvetették, hogy segítségével mérhetővé válna a zérusponti fluktuáció vagy makroszkópikus távolságokra lehetne kvantumkorrellált spinállapotokat előállítani [46]. A fenti mérésekben a gyémántbeli egyedi magspinek szobahőmérsékletű kiolvasását úgy érték el, hogy *koherensen* leképezték a magspin állapotokat az egyedi NV centrum elektron spinjére [37, 40], amelyet *optikai gerjesztéssel* polarizálni lehet és a kiolvasás is megoldható viszonylag hosszú koherenciaidő mellett [36, 47]. Lényegében ezen alapszik a magspin-alapú kvantumregiszter megvalósítása [48] és az egyedi spinek többrészecskés összefonása szobahőmérsékleten [49]. Az egyedi magspin polarizációját vagy jól megválasztott mikrohullámú gerjesztés és a magspinállapot kontrollált LARMOR-frekvenciájának kombinációjával, vagy az ún. szintek nem-találkozó kereszteződésével (angolul: level anticrossing, röviden LAC) sikerült megvalósítani¹. Az előbbi esetben a magspineket az alapállapotban megjelenő *hiperfinomkölcsönhatás* segítségével sikerült koherensen szabályozni, az utóbbi esetben pedig a gerjesztett állapotban megjelenő hiperfinomkölcsönhatás játszik döntő szerepet. Az NV centrumok optikai vezérléséhez nagy szükség van arra, hogy a spinállapotokat és energiaszinteket részletesen megértsük mind az alap-, mind a gerjesztett állapotban. Mivel a hiperfinomkölcsönhatás kapcsolja össze az elektron- és magspineket, így az kulcsfontosságú szerepet játszik mind az összefonott állapotok létrehozásában, mind a dekoherencia folyamatában [40, 50, 51].

A fenti bevezetésben csak röviden említettem meg a legfontosabb folyamatokat az NV centrummal kapcsolatban, mert a részletes leírás bőven meghaladná a disszertáció kereteit. A fenti leírásból azonban nyilvánvaló, hogy *az NV centrum optikai gerjesztésének megértése valamint a nem-nulla magspinű izotópok hiperfinomtenzorainak meghatározása alapvető jelentőségű a kvantumbites alkalmazásokban*. Ezek a fizikai jelenségek és mennyiségek *ab initio* számításokkal vizsgálhatóak, és a számítások eredményei nagyban hozzájárulhatnak az NV centrum megértéséhez. A disszertációmban két fontos dolgot vizsgállok meg: a hiperfinomtenzorokat az alap és gerjesztett állapotokban, valamint a gerjesztés folyamatát.

Az 5. fejezet elején részletesen leírom azt a kísérletekből és számításokból származó információt az NV centrumról, amely ismert volt a számításaim megkezdése előtt. Itt ismertetem részletesen az NV centrum elektronszerkezetét. A rövid módszerleírás után következik az eredmények részletes ismertetése, majd annak diszkussziója és számítási eredményeim hatásának bemutatása. Végül külön megvizsgálom a *semleges* nitrogén-vakancia hibát a gyémántban, mint lehetséges kvantumbit alkalmazást.

¹ Az utóbbi folyamatot részletesebben elmagyarázom az 5.4 alfejezetben. Az LAC lényegében az a jól ismert kvantummechanikai jelenség, amikor két energiaszint keresztezné egymást, de az állapotok kölcsönhatása miatt a kereszteződés helyett egy kis tiltott energiatartomány alakul ki az energiaszintek között.

2. fejezet

A disszertációban alkalmazott módszerek

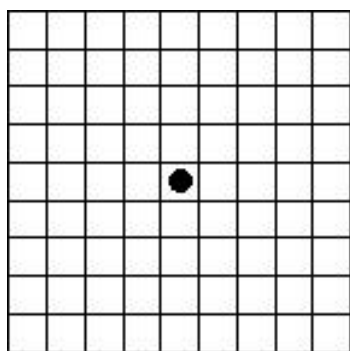
Ebben a fejezetben általánosságban megadom, hogyan modelleztem a szilárdtestet, és abban a hibákat. Utána kitérek az általam használt számítási módszerek részletesebb ismertetésére.

2.1. A szilárdtest különböző modelljei

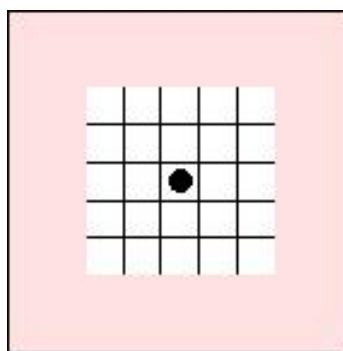
A tökéletes szilárdtest elektronszerkezetét, geometriáját a rohamosan fejlődő számítógépes kapacitás korában reciproktér-számításokkal viszonylag könnyen meghatározhatjuk. Ezek a modellek kihasználják az adott kristály szimmetriáit, ami lényegesen leegyszerűsíti a számítási igényt. A hibákat tartalmazó kristályban a translációs szimmetria elvész (2.1(a) ábra). Ebből következően a hiba körül elvileg végtelen számú atomra kellene megoldani a SCHRÖDINGER-egyenletet, ezért csak a modellszámítás jöhet szóba. A legkézenfekvőbb modell az, hogy a hiba körül kiválasztunk a szilárdtestben egy olyan tartományt, amelynek határain a hiba hatása már elhanyagolható. Az ilyen kristálydarabokat klasztereknek hívjuk. Két lehetőségünk van a klaszter tárgyalására. Az egyik a *beágyazásos modell* (2.1(b) ábra), ahol a klasztert egy kristályos háttérpotenciálban vizsgáljuk. A másik lehetőség egy, a klaszterből létrehozott, periódikus szuperrács vizsgálata. A sávmélet alkalmazását egy ilyen szuperstruktúrára *szupercella-modell*nek nevezzük.

2.1.1. Beágyazásos módszerek, molekuláris klaszter modell

A beágyazott klaszter (2.1(b) ábra) módszerben a kristályos háttér szimulálásának módját erősen meghatározzák a vizsgálandó anyag kötésviszonyai. Ennek megfelelően más technikát kell alkalmazni ionos, fémes, illetve kovalens kötésű rendszerekben. Egyszerű pont hibák esetén elméletileg jó eljárás lehet a hiba perturbációként kezelése a perfekt kristályos háttérhez képest. A bonyolult szennyezéseknél azonban gyakorlatban nem alkalmazható.



(a) A makroszkópikus szilárdtest egy mikroszkópikus hibával



(b) A kristályos háttérbe beágyazott klaszter egy ponthibával a centrumban

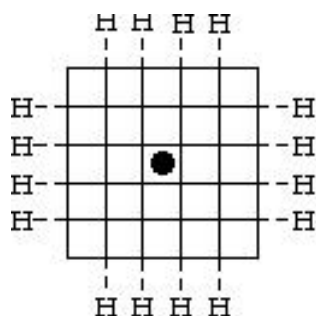
2.1. ábra. A klaszterek lehetséges modellezési módjai

Ebben az esetben a Green-függvénytechnika alkalmazásával, a Dyson-egyenlet

$$G(\epsilon) = [1 + G(\epsilon)V]G^0(\epsilon) \quad (2.1)$$

iteratív megoldása útján számolhatunk, ahol $G^0(\epsilon)$ a hibátlan, míg $G(\epsilon)$ a hibát tartalmazó szilárdtest Green-függvénye, V a hibaklaszterre lokalizált potenciál.

A fentebb tárgyalt beágyazásos módszereknél létezik egy egyszerűbb módszer, amely igen hatékonyan bizonyult kovalens kristályok esetén. Mivel az ilyen rendszerek elektronszerkezete viszonylag jól leírható lokalizált kötések rendszerével, ezért a klaszter és a kristályos háttér közötti kölcsönhatások nagy része figyelembevehető a klaszter perematomjai és a háttérhez tartozó első atomok közötti kötésekkel. Ha a háttérhez tartozó „első” atomsort „egyvegyértékű” pseudoatomokkal helyettesítjük, a háttérhez tartozó további atomokat elhagyhatjuk (2.2 ábra). A tapasztalat azt mutatja, hogy a lógó kötések hidrogén atomokkal való lekötése általában közel olyan eredményeket ad az elektronszerkezetre, mint amikor bonyolult módon konstruált pseudoatomokat használunk. Mivel ebben a modellben egy molekulával modellezzük a szilárdtestet, ezért *molekuláris klaszter modellnek* (*Molecular Cluster Model = MCM*) nevezzük.



2.2. ábra. Molekuláris klaszter illusztrálása

A beágyazásos technikákkal több probléma is van. A teljes kristályt figyelembevevő módszerekkel igen nehéz gyakorlati számításokat végezni. Egyrészt a számítási kapacitásigény magas, másrészt a tiltott

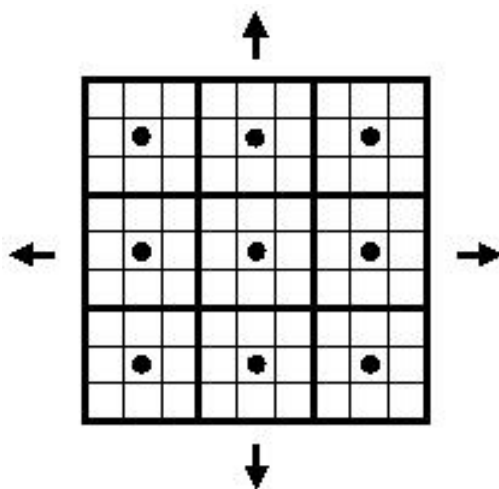
sávval rendelkező anyagoknál sok esetben fizikailag hamis megoldások adódnak, amiket ki kell szűrni. Az MCM-ben bonyolultabb hibakomplexumokat is vizsgálhatunk, viszont néhány – az eredmények pontosságát befolyásoló – problémával találkozhatjuk szembe magunkat. Az MCM használatából adódó hátrányokat az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- A kristály kiterjedt elektronállapotait csak igen közelítően írja le. Nincs kielégítő lehetőségünk a hibanívóknak a sávokhoz viszonyítható meghatározására. Ugyanakkor a legmagasabb energiájú betöltött molekulapálya (*Highest Occupied Molecular Orbital* = HOMO) és a legalacsonyabb energiájú be nem töltött molekulapálya (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* = LUMO) energiák konvergenciája a vegyértéksáv (*Valence Band* = VB) és a vezetési sáv (*Conduction Band* = CB) élekhez az MCM klaszter méretének növelésével viszonylag lassú. Ennek két oka van: egyrészt az állapotok nem eléggé kiterjedtek, másrészt az MCM-t vákuum veszi körül, amely mint egy bezáró potenciálként viselkedik. Ezért közelíthetjük az MCM-t úgy is, mintha a kristály terét egy potenciáltérbe zártuk volna be mindhárom dimenzióban (angolul „confined”). Az utóbbi években nagyon kisméretű kristálydarabokat, nanokristályokat tudtak előállítani, amely nanokristályok átmérője csak néhány nanométer ($1\text{ nm}=10\text{ Å}$). Itt már kísérletileg is megfigyelhető volt a „kvantumbezártság”, ezért ezeket a struktúrákat kvantumpöttyöknek (angolul „quantum dot”) is nevezik. Ebben az esetben az MCM már nem „modell”, hanem valóban helyesen írhatja le a nanokristályt. Ez azonban alapvetően eltér az eredeti problémától, ami a 3D-ben kvázi végtelen kristály modellezése.
- Szimmetria tércsoportú kristály esetén a pontszimmetria még akkor is csökken, ha nincs hiba a klaszterben (pl. a gyémánt esetén O_h -ról T_d -re), ezért az eredeti szimmetria szerint egyforma helyek inekvivalenssé válhatnak. A hiba klaszteren belüli elhelyezkedésétől függően annak környezete jelentős eltérést mutathat a klaszter méretének végessége miatt. Ezért különböző konfigurációk energiájának összehasonlítása problémássá válhat.
- A klaszter felszínén levő hidrogének kötése csak nagyon durva közelítésként helyettesítik a kristályos háttér kötéseit. Egy dipólréteget hoznak létre az MCM felszínén, ami eltolja az ionizációs energiát és a képződéshőt. Ezeket a hatásokat nehéz kiküszöbölni vagy figyelembevenni az eredmények kiértékelésekor. Emellett ez a dipólréteg töltéstranszfert hoz létre a klaszter koncentrikus héjai között, még akkor is, ha a klaszter azonos atomokból épül fel.

Az első problémát gyakorlatilag nem lehet kikerülni, mert az hatalmas klasztert igényel. Nemrég mutatták meg, hogy a szilíciumkristály esetén a 9 nm átmérőjű kristálydarab ionizációs energiái adnak a kristályéhoz hasonló energiákat [52]. A 9 nm átmérőjű kristálydarab több ezer atomot tartalmaz, amelyet nagypontosságú számításokban egyelőre csak nagyon nehézkesen lehet alkalmazni. A második probléma nem oldható meg a modellen belül, amely jelentős hátrányt jelent bizonyos esetekben. A harmadik problémát úgy lehet kivédeni, hogy vagy megfelelő pszeudoatomot használunk, vagy az adott klaszter szélein levő atomok és H-atomok közti távolságot úgy variáljuk, hogy az így kialakuló töltéseloszlás és elektron-szerkezet minél közelebb legyen az ideálshoz.

2.1.2. Szupercella modell

Az MCM-ben fellépő problémák elkerülhetők szupercella modellek (SCM) (2.3 ábra) alkalmazásával. A szupercella nem más, mint egy olyan „primitív cella”, amelynek rácsvektorai valamely egész számú



2.3. ábra. A szupercella illusztrálása: végtelen kristály, amelynek egységcellája a klaszter, ami az eredeti tökéletes kristály néhány elemi celláját tartalmazza.

lineáris kombinációja a modellezendő tökéletes kristály primitív cella rácsvektorainak. Ezt röviden így írhatjuk le:

$$\mathbf{A}_{i,j} = \mathbf{T}_{i,j} \mathbf{a}_{i,j} \quad (2.2)$$

ahol $\mathbf{a}_{i,j}$ az $\mathbf{a}_i$ $i = 1, 2, 3$ primitív rácsvektorokoszlopok ($j = 1, 2, 3$) sorba rendezett tömbje, míg $\mathbf{T}_{i,j}$ kizárólag egész számokat tartalmazó 3×3 mátrix. Az $\mathbf{A}_{i,j}$ eredmény pedig a szupercellavektorok, $\mathbf{A}_i$ $i = 1, 2, 3$, tömbje lesz. A $\mathbf{T}_{i,j}$ determinánsának abszolútértéke adja meg azt, hányszorosra növeltük meg a primitívcellát¹. Amikor hibát teszünk bele, akkor a hibát tartalmazó szupercella lesz az új „primitív cella”, amelynek rácsvektorait az előbb elmondott módon állítottuk be.

Mivel periódikus határfeltételt használunk, a rendszer szimmetriatulajdonságait meg tudjuk őrizni. A SCM a kristály kiterjedt állapotait jól írja le, de a hibák periódikus megismétlése miatt a hibaállapotok energiájában diszperzió figyelhető meg a hibák közötti kölcsönhatások révén. A szupercella méretének növelésével csökkenthetjük ezt a hatást². Ennek általában a számítógépes kapacitásunk szab határt.

A felület/határfelület modellezését az SCM és MCM ötvöztetésével lehet megoldani. A felület periódikus kétdimenziós részét az előbb elmondott módon modellezzük SCM-mel. A harmadik „nem-periódikus” irányban a modellezendő félvégtelen tömbanyagot a modellezendő felülettől egy adott távolságra elvágjuk, míg az ott keletkező lógó kötésekkel hidrogénnel vagy pszeudoatomokkal telítjük. Ez a távolság akkora kell

¹A legegyszerűbb példa az egységmátrix kétszerese, amely esetben mindegyik irányban megkétszereztük a cellát, azaz a szupercella térfogata nyolcszor nagyobb lesz, mint az eredeti primitív celláé.

²Egy alternatív módszer, hogy ún. tight-binding illesztéssel megpróbáljuk meghatározni az izolált hibaszintet a diszperzív eredményből.

legyen, hogy ne befolyásolja a felületen lejátszódó szimuláció végeredményét. Ez a felület ún. szupercella-szelet (angolul „slab”) modellje. A szupercella modellt használó kódok jellemzően három dimenzióban működnek. A „nem-periódikus” irányban a szupercella-vektort olyan nagyra kell állítani, amely elegendően nagy vákuumot ad a periódikus tükörképek között, és így a modellezendő felület izoláltnak tekinthető a szupercella-szelet lezárt részétől. Ez utóbbi eljárást lehet alkalmazni az egyéb alacsonydimenziójú periódikus szerkezeteknél, mint például a nanocsövek.

A disszertációmban a különböző félvezető szerkezetek vizsgálatát a szupercella-modell keretein belül alkalmaztam, ahol a szupercella méretét kellően nagyra választva az izolált hibák vizsgálata lehetővé válik a hiba teljes szimmetriáját megtartva.

2.1.3. Speciális $\mathbf{k}$ -pontok elve

A szupercellába a primitív cella többszöröse, ennek megfelelően a szupercella inverzrácsa annyszor kisebb, mint ahányszor nagyobb a szupercella a primitív cellához képest. Érdekes megvizsgálni, hogy a szupercella $K=0$ pontjához milyen állapotok tartoznak. A szupercella vagy más néven nagy elemi cella (Large Unit Cell = LUC) választása egy redukált, kis BRILLOUIN-zónát (BZ) (Small BZ = SBZ) jelent. A SBZ pontjai a kristály BZ-ből vett megfelelő $\mathbf{k}$ csoportoknak felelnek meg. EVARESTOV [53] vette észre, hogyha a LUC-ot az egységcella egészszámu többszörösére választjuk, akkor ez azt eredményezheti, hogy néhány BZ-beli $\mathbf{k}$ vektornak a teljes csillaga³ $[\mathbf{k}_q]$ úgy lapolódik be a SBZ centrumába, hogy azok kielégítik az alábbi feltételt:

$$\sum_q \omega(\mathbf{k}_q) \cdot \sum_{|\mathbf{R}|=R_m} e^{i\mathbf{k}_q \mathbf{R}} = 0 \quad ; \quad m = 1, 2, \dots, m_{max} \quad (2.3)$$

ahol az $\omega(\mathbf{k}_q)$ súlyfaktor egyenlő a $\mathbf{k}_q$ csillagának elem számával. A belső összegzés a (2.3) egyenletben az egyenlő hosszúságú rácsvektorokra történik. Ezt az egyenletet CHADI és COHEN [54] állította fel az ún. speciális $\mathbf{k}$ pontok meghatározására, amelyek segítségével egy jó közelítés adható a töltéssűrűség kiszámításánál használt BZ-re történő integrálás egy véges összegzéssel való helyettesítésére:

$$n(\mathbf{r}) = \int_{\text{BZ}} n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \approx \sum_q \omega(\mathbf{k}_q) n_{\mathbf{k}_q}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

ahol az f_λ betöltési számmal

$$n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} b_{i,j}(\mathbf{k}) \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad ; \quad b_{i,j}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda}^{\text{betöltött}} f_\lambda c_{i,\lambda}^*(\mathbf{k}) c_{j,\lambda}(\mathbf{k}) \quad (2.5)$$

³Ez alatt a BRILLOUIN-zónában a szupercella szimmetriája miatt egymással ekvivalens $\mathbf{k}$ -pontokat értjük.

a $\mathbf{k}$ hullámszám vektorhoz tartozó töltéssűrűség⁴, ha az egyelektron-állapotokat

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{i,\lambda}(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

lineáris kombinációval adjuk meg. A (2.4) egyenletben a közelítés annál jobb, minél nagyobb m_{max} -ig teljesül a (2.3) kifejezés. Általában azokat a $\mathbf{k}$ pontokat hívják speciálisnak, amikre a (2.3) egyenletben a belső összegzés nullát ad, habár elegendő, ha a $\mathbf{k}_q$ -k kielégítik a (2.3)-t. Ezt a koncepciót félempirikus SCM számításokban használták [53, 55], de az ötletet ugyanolyan jól lehet a ciklikus klaszter modellben is alkalmazni [56]. A CHADI–COHEN-feltételt kielégítő $\mathbf{k}$ -halmaz előállítására elterjedten használják a MONKHORST–PACK-sémát (MP-séma) [57]. Itt azt kell figyelembe venni, hogy a klaszter maga a bázis, és a szuperrács rácsvektorai szabják meg magát a szuperrácsot, tehát arra kell alkalmazni a CHADI–COHEN-feltételt. A viszonylag kicsi szupercellákra a Γ -pontos közelítés általában nem pontos. Az MP-sémánál egy általunk rögzített l_0 pozitív egész paraméterre a

$$\mathbf{k} = u_{p_1} \mathbf{b}_1 + u_{p_2} \mathbf{b}_2 + u_{p_3} \mathbf{b}_3 \quad (2.7)$$

alakú $\mathbf{k}$ -pontok az

$$u_{p_i} = \frac{2p_i - l_0 - 1}{2l_0}, \quad p_i = 1, 2, \dots, l_0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.8)$$

együtthatókkal l_0^3 darab speciális $\mathbf{k}$ -pontot adnak, amelyek mindegyikéhez az $\omega_i = \frac{1}{l_0^3}$ súly tartozik. Az így kapott $\mathbf{k}$ -pontokat ezután diszjunkt halmazokra bonthatjuk aszerint, hogy mely $\mathbf{k}$ -pontok vihetők a kristályrács pontcsoportjában szereplő szimmetriaműveletek valamely kombinációjával egymásba. Minden halmazból egy elemet kiválasztva, amelynek súlya a halmaztagok súlyainak összege lesz, megkapjuk az adott l_0 paraméterű MONKHORST–PACK-sémához tartozó legkisebb számú speciális $\mathbf{k}$ -pontot. Ezt a legkisebb, tovább nem bontható, azaz irreduciblist részt a BRILLOUIN-zónán belül röviden irreducibilis BRILLOUIN-zónának nevezzük⁵. A szakirodalomban a MONKHORST–PACK-sémával egy adott l_0 érték esetén előállított $\mathbf{k}$ -pontokat ill. azok a kristályrács pontcsoportjában szereplő szimmetriaműveletek kombinációjával egymásba nem vihető reprezentánsait $l_0 \times l_0 \times l_0$ -as MP-sémának nevezzük. EVARESTOV és munkatársai azt találták, hogy az MP-séma kis módosításával a $\mathbf{k}$ -pontok szerinti konvergencia gyorsítható. Itt megjegyezzük, hogy a párosszámú MP-sémát úgy is tekinthetjük, mintha az ekvidisztánsan felosztott mintavételi pontok centrumát a Γ -pontból az $1/2l_0(1, 1, 1)$ $\mathbf{k}$ -pontba toltuk volna el, míg a páratlan MP-séma esetén marad a Γ -ban⁶. A gyakorlatban leginkább az MP-séma a legelterjedtebb speciális $\mathbf{k}$ -pont generáló módszer, és az l_0 -t szokták közölni a mintavételi térháló jellemzésében. A disszertációmban én is az MP-sémát alkalmaztam a konvergens $\mathbf{k}$ -halmaz előállítására.

⁴A töltéssűrűséget illetve elektronsűrűséget részletesen bevezetjük a 2.4.1 fejezet elején.

⁵Az irreducibilis BRILLOUIN-zóna nagysága a szupercella szimmetriájától függ. Ha hibát modellezünk, akkor a szimmetria általában lecsökken a tökéletes szupercellához képest, és ennek megfelelően az irreducibilis BRILLOUIN-zóna megnő, illetve evvel együtt az egymással nem-ekvivalens $\mathbf{k}$ -pontok száma is.

⁶Amennyiben a páros MP-sémát nem toljuk el a (2.8) képlet szerint, akkor Γ -középpontú sémáról beszélünk.

2.2. Az atommagok és az elektronrendszer kölcsönhatásának kezelése

Ha felírjuk az általános, időfüggetlen SCHRÖDINGER-egyenletet egy P magból és N elektronból álló rendszerre, akkor az állapotfüggvényünk $P \times N$ független változót fog tartalmazni, ahol P -számú koordináta az atommagok helyét, N -számú koordináta pedig az elektronok helyét jelöli. (Az egyszerűség kedvéért a spin-koordinátáktól most eltekintünk.) Ez egy nagyon bonyolult probléma, azonban kihasználhatjuk azt a tényt, hogy az atommagok jóval nehezebbek, mint az elektronok, ennek következtében az atommagok az elektronok mozgását mintegy pillanatszerűen követik. Ezt kihasználva BORN és OPPENHEIMER bebizonyította, hogy bizonyos feltételek mellett az elektron és atommag kvantummechanikai probléma *szétválasztható*, és emiatt az elektronrendszer energiájának kiszámítása egyszerűsödik. A szétválasztás után az elektronrendszer állapotfüggvénye már csak az elektronok koordinátájától fog expliciten függeni, míg az atommagok koordinátáit csak *implicit paraméterként* tartalmazza. Ebben a fejezetben először a BORN–OPPENHEIMER-közelítést ismertetjük, amelynek eredményét végig fel fogjuk használni a továbbiakban.

Az N -számú változót tartalmazó elektronállapotfüggvény még mindig nagy számításigényt jelent, ezért további egyszerűsítések nagyon fontosak ahhoz, hogy praktikus számításokat lehessen végezni. További egyszerűsítés az ún. pszeudopotenciálok módszere, ahol a törzselektronok rendszerét szétválasztjuk a vegyértékelektronok rendszerétől. A pszeudopotenciálok alapötlete az, hogy az atommagok erős Coulomb-potenciálját és a törzselektronok hatását helyettesítsük egy effektív iontörzspotenciállal, amely a vegyértékelektronokra hat. Az iontörzspotenciálba csomagoljuk be a törzselektronok hatását, és a teljes elektronrendszerből kivesszük azokat. Ennek hatására az elektronállapotfüggvény eredeti N -számú változóját redukálni lehet N^v -re, ahol $N^v < N$ a vegyértékelektronok száma. A mögöttes elgondolás az volt, hogy a kémiai kötésekért a vegyértékelektronok a felelősek, ezért azokat kell expliciten kezelni a kvantummechanikai szimulációban, míg a törzselektronok lényegében változatlanul maradnak a kialakult kötések után is, ezért azokat az atommagokkal együtt lehet tárgyalni, és csak közvetve befolyásolják a kialakuló geometriai és elektronszerkezetet. Alapvetően két pszeudopotenciál-módszer van:

1. *teljes* pszeudopotenciál definiálása, amely a többi *vegyértékelektron* hatását is tartalmazza; ez tulajdonképpen egy empirikus számítási módszer az egy-részecske SCHRÖDINGER-egyenlet megoldására
2. atommagokhoz rendelt pszeudopotenciál definiálása, amellyel elérjük, hogy kizárólag a vegyértékelektronok állapotait számítsuk ki közvetlenül a SCHRÖDINGER-egyenletben; ez a módszer általánosabb, hiszem elméletileg biztosítani lehet vele az *átvihetőséget tetszőleges* molekulára vagy szilárdtestre

Én az utóbbi módszert használtam az *ab initio* számításaimban. A 2.5 részben ismertetem részletesen a törzselektronok kezelésének módszereit a modern számításokban.

2.2.1. Az atommagok és az elektronok rendszerének adiabatikus szétválasztása és a Born–Oppenheimer-közelítés

Az P atommagból és N elektronból álló rendszer nagyon bonyolult. Ugyanakkor tudjuk azt, hogy az atommagok tömege jóval nagyobb⁷, mint az elektroné, ezért az atommagok kinetikus energiája várhatóan jóval kisebb lesz, mint az elektronoké. Ez azt jelenti, hogy az atommagok Coulomb-potenciáltere sokkal lassabban változhat, mint ahogy az elektronok mozognak abban a térben. Ebben az esetben felmerül, hogy alkalmazhatjuk a kvantummechanikában *adiabatikus közelítésnek* nevezett módszert, amely azt mondja ki, hogyha egy adott potenciáltérben megkapjuk a részecskékre a stacioner megoldást és a potenciálteret „nagyon lassan” változtatjuk, akkor *a rendszer energiája ugyan sokat is változhat, de az állapotfüggvények egy fázisfaktortól eltekintve változatlanok maradnak*. Ezt átültetve az atommagok és elektronrendszer problémájára a következőt feltételezhetjük: *az elektronokat tekinthetjük úgy, hogy azok pillanatszerűen követik az atommagok mozgását, míg közben ugyanabban a stacioner állapotban maradnak, amelyet az elektronrendszer HAMILTON-operátora megkövetel*. Másképpen szólva, az atommagok a saját dinamikájuk szerint mozognak, míg az elektronok pillanatszerűen hozzáigazítják az állapotfüggvényüket az atommagok állapotfüggvényéhez. *Ez a közelítés elhanyagolja a sugárzásmentes átmeneteket a különböző elektronenergiák között, amelyet az atomok mozgása (rezgése) okozna*. A fenti elgondolást a matematika nyelvén úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a sokelektron-sokatommag hullámfüggvényt *szétcsatoljuk* egy, csak a magelektron koordinátájától ($\mathbf{R}$) függő hullámfüggvényre, illetve csak az elektronkoordinátától explicite függő ($\mathbf{r}$) hullámfüggvényre, amely az *aktuális* magkoordinátákat, mint (implicit) paramétereket tartalmazza:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_n \Theta_n(\mathbf{R}, t) \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.9)$$

ahol $\Theta_n(\mathbf{R}, t)$ olyan hullámfüggvények, amelyek leírják az atommagok időbeli fejlődését minden egyes $\Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ adiabatikus elektronsajátállapotban. Ez a következő időfüggő SCHRÖDINGER-egyenletet elégíti ki,

$$\hat{H}_e \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.10)$$

ahol az elektronrendszer $\hat{H}_e$ HAMILTON-operátora:

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ne} = \hat{H} - \hat{T}_n - \hat{V}_{nn}. \quad (2.11)$$

Itt $\hat{T}$ -vel jelöltük a kinetikus energia, $\hat{U}_{ee}$ -vel az elektron-elektron kölcsönhatásnak, $\hat{V}_{ne}$ -vel a mag-elektron kölcsönhatásnak, $\hat{T}_n$ -nel a magok kinetikus energiájának, és $\hat{V}_{nn}$ -nel a magok közti kölcsönhatásnak az operátorát, míg $\hat{H}$ a rendszer eredeti HAMILTON-operátora. Ebben az $\mathbf{r}$ változóra felírt parciális differenciálegyenletben a $3P$ darab magkoordináta, mint *paraméter* lép be. Ezt a kifejtést, amelyet matematikailag biztosan megtehetünk, *adiabatikus bázisnak* nevezik, mert $\Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ az időfüggő SCHRÖDINGER-egyenlet

⁷A proton és az elektron tömegének aránya ≈ 1836 .

megoldásai, amely egy aktuális atommag-konfigurációnak felel meg. A (2.10) egyenletet minden $\mathbf{R}$ mag-konfigurációra meg kell oldani, ahol a magok hullámfüggvénye nem tűnik el.

Visszahelyettesítve az előbbi próbafüggvényt a teljes SCHRÖDINGER-egyenletbe az alábbiakat kapjuk (M a magok, m az elektronok tömege):

$$\begin{aligned} \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - V_{nn} - E_q(\mathbf{R}) \right] \Theta_q(\mathbf{R}, t) = \\ = - \sum_n \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \Phi_q | \nabla_I^2 | \Phi_n \rangle \Theta_n(\mathbf{R}, t) - \\ - 2 \sum_n \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I \Theta_n(\mathbf{R}, t) \cdot \langle \Phi_q | \nabla_I | \Phi_n \rangle, \end{aligned} \quad (2.12)$$

amely kapcsolt parciális differenciális egyenletek egy (elvileg végtelenszámú) halmazát adja, amely ún. nem-diagonális tagokat ($n \neq q$) is tartalmaz. A fenti felírásban a DIRAC-féle jelölést használtuk, amely integrálokat tartalmazó mátrixelemeket jelöl:

$$\langle \Phi_q | \nabla_I | \Phi_n \rangle = \int \Phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r})^* \nabla_I \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\tau, \quad (2.13)$$

ahol $d\tau$ jelöli az infinitezimális térfogatelemet és az integrált a teljes térre el kell végezni. Abban az esetben, hogyha a *nem-diagonális mátrixelemek elhanyagolhatóak, azaz a magok mozgása nem indukál elektronátmeneteket*, akkor jogos lesz az alábbi közelítés:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \Theta_n(\mathbf{R}, t) \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.14)$$

azaz az elektronok mindig ugyanabban az n -ik adiabatikus állapotban maradnak, amelyben voltak, azaz a rendszer dinamikája adiabatikus.

A nem-adiabatikus csatolás elhanyagolásának feltétele:

$$\left| \sum_n \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{M_I} \langle \Theta_q | \nabla_I | \Theta_n \rangle \cdot \langle \Phi_q | \nabla_I | \Phi_n \rangle \right| \ll |E_q(\mathbf{R}) - E_n(\mathbf{R})| \quad (2.15)$$

vagy ezzel ekvivalens,

$$\frac{m}{M} \left| \frac{\hbar \Omega_v}{E_q(\mathbf{R}) - E_n(\mathbf{R})} \right| \ll 1, \quad (2.16)$$

ahol Ω_v a magok mozgásából származó elektron hullámfüggvény forgásának maximális frekvenciája, és az osztóban szereplő energiák különböző *adiabatikus* sajátértékek. Az utóbbi képlet árulkodó: mivel m/M biztosan kisebb, mint 5×10^{-4} , ezért az adiabatikus közelítés mindig jó közelítés, hacsak nagyon kicsi nem lesz az energiaszintek különbsége, amikor például JAHN–TELLER-hatás léphet fel.⁸ A tipikus

⁸A lineáris molekulákat leszámítva a JAHN–TELLER-hatás szerint a degenerált energiaszintek részleges betöltése esetén az

elektrongerjesztések energiája az 1 eV, míg az atommagok mozgásából származó gerjesztések energiája a 0,01 eV tartományába esik (kivéve a nagyon könnyű hidrogén atomot, de az is bőven 1 eV alá esik). Itt megjegyezzük, hogy bár a fémeknek nincs tiltotsávjuk, ennek ellenére az adiabatikus közelítés nagyon jól működik. Ennek oka az elektronok kollektív viselkedésében rejlik: az elektronhoz rendelhető FERMI-hőmérséklet általában sokkal magasabb (szobahőmérséklettől akár a néhány ezer fokig terjedhet), mint a környezet hőmérséklete, ezért a hőmérséklet miatti gerjesztés a Fermi-felület csak nagyon kicsi környezetére korlátozódik. Speciálisan a fémeknél belátható, hogy az elektronok gerjesztése a plazmonok⁹ gerjesztésénél (néhány eV energiájú) a legnagyobb valószínűségű.

Az adiabatikus közelítés tehát általában jól működik. Továbbvizsgálva ezt a problémát meghatározhatjuk, mekkora a termikus hullámhossza egy atommagnak: $\lambda_T = (\hbar^2/2Mk_B T)^{1/2}$, amely pl. a hidrogén atomra 0,2 Å körül van. Az atomok közti távolság általában az 1 Å nagyságrendjébe esik, és ebben az esetben a teljes atommag hullámfüggvény az individuális atommag hullámcsomagok *nem-koherens* szuperpozíciójának tekinthető:

$$\Theta_n(\mathbf{R}, t) = \Pi_{I=1}^P \Theta_n^{(I)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}^{(I)}(t), t), \quad (2.17)$$

ahol $\mathbf{R}^{(I)}(t)$ a centruma az individuális hullámcsomagoknak. Ez a közelítés csak nagyon alacsony hőmérsékleten a nagyon könnyű magokra nem teljesül. Ezek a hullámcsomagok általában erősen a mag közép-pontjára lokalizáltak. Emiatt végülis az atomokat *klasszikus* részecskéként kezelhetjük a rendszerben.

Az időfüggő adiabatikus SCHRÖDINGER-egyenletbe az atommagok hullámfüggvényét beírva kapjuk:

$$i\hbar \frac{\partial \Theta_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left(- \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \tilde{\epsilon}(\mathbf{R}) \right) \Theta_n(\mathbf{R}, t), \quad (2.18)$$

ahol

$$\tilde{\epsilon}_n(\mathbf{R}) = \epsilon_n(\mathbf{R}) + \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \Phi_q | \nabla_I^2 | \Phi_q \rangle. \quad (2.19)$$

Ebben a kifejezésben a második tag az elektron energiaszintek diagonális korrekciója az elektron állapotfüggvény atommag koordinátáitól való függése miatt. Be lehet bizonyítani, hogy ez a korrekció az elektrontömeggel arányos, emiatt az elektronszintekhez való korrekciója m/M -mel arányos. Ez a tag nagyon kicsi, és maximum 0,5%-os járulékot ad. Emiatt gyakorlatilag ezt elhanyagolják, amely egyenlő a BORN–OPPENHEIMER-közelítéssel. Ha a kicsi diagonális tagot megtartjuk, akkor *adiabatikus*, egyébként BORN–OPPENHEIMER-közelítésről beszélünk [58]. *A számításaimban végig a BORN–OPPENHEIMER-közelítést használok.* Az atommagok klasszikus közelítése miatt az atommagrendszer R koordinátája helyett használhatjuk az individuális Z_I rendszámú atommagok R_I descarti koordinátáit. Ebben az esetben az elektron-

atommagokra ható erő biztosan nagyobb, mint zérus, emiatt a rendszer addig csökkenti a szimmetriáját, amíg a részlegesen betöltött szint el nem tűnik (azaz egy kis tiltott energiatartomány szét nem választja a betöltött és üres állapotokat).

⁹A plazmonok a fémekben (és erősen adalékolt félvezetőkben) az elektronrendszer kollektív gerjesztését jelentik.

rendszer HAMILTON-operátora a következőképpen néz ki:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.20)$$

ahol e az elektron töltése. Ekkor az elektronrendszer időfüggetlen SCHRÖDINGER-egyenlete,

$$\hat{H}_e \Phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

ahol most $\mathbf{R}$ az $\mathbf{R}_I$, $I=1 \dots P$ paraméterek összességét jelenti.

Az alábbiakban látni fogjuk, hogy a fő problémát a (2.20) képletben szereplő elektronrendszer-operátor várható értékének, vagyis az energiaspektrumnak a meghatározása jelenti! Láthatóan az elektronrendszer energiája függ az atommagok koordinátájától. Az atommagok koordinátájának függvényében minimalizálhatjuk az energiát: ezt nevezik *geometriaoptimalásnak*. Amennyiben (2.21) egyenlet megoldása helyett az atommagok dinamikáját számítjuk ki,

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I(t)}{dt^2} = -\langle \Phi_n(\mathbf{R}) | \frac{\partial \hat{H}_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} | \Phi_n(\mathbf{R}) \rangle - \frac{\partial V_{nn}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (2.22)$$

$$V_{nn}(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \leq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.23)$$

akkor *molekuladinamikáról* beszélünk. A számításaimban nem használtam molekuladinamika-módszereket, hanem kizárólag *kvázi-statikus* geometriaoptimaláson alapuló módszereket. A módszer központi egyenleteit ((2.20) és (2.21)) már ismertettem. Ezek az egyenletek sok természeti állandót tartalmaznak. Célszerűnek tűnt bevezetni az ún. *atomi egységet*, amelyben előírjuk, hogy az elektron tömege és töltése legyen (dimenziótlan) 1 atomi egység. Ennek következtében belátható, hogy $\hbar$ értéke¹⁰ atomi egységben szintén 1 atomi egység lesz, továbbá a Coulomb-kölcsönhatás operátora is leegyszerűsödik. Ennek megfelelően atomi egységben az elektron HAMILTON-operátora a következő:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.24)$$

amelyhez tartozó sajátenergiákat szintén atomi egységben kapjuk meg, amelyet 1 a.u. energiának (a.u.: atomic unit), vagy 1 hartree-nak nevezünk, amelynek értéke kb. 27,2116 eV, amely éppen az 1 Ry energiának¹¹ a kétszerese. A távolságokat szintén atomi egységben kell érteni, ahol 1 atomi egységnyi távolság éppen a hidrogén atom alapállapotú BOHR-sugara, azaz kb. 0,529177 Å. *A disszertáció további részeiben az atomi egységet használom az egyenletekben, hacsak nem jelzem külön, hogy ez nem így van.*

A (2.24) egyenletből következő SCHRÖDINGER-egyenlet még mindig nagyon bonyolult, mert egy N

¹⁰ PLANCK-állandó értéke osztva 2π -vel.

¹¹ -1 Ry: a hidrogénatom alapállapotú energiája; az energiaegységek váltószámai a Függelékben megtalálhatóak.

változójú állapotfüggvényt tartalmazó parciális differenciálegyenletet kellene megoldanunk. Könnyen belátható, hogyha az elektron-elektron kölcsönhatást kivennénk a (2.24) egyenletből, akkor egyszerűsíteni lehetni az egy darab Φ_n N -változójú függvényt, N darab, egy koordinátát tartalmazó függvények valamilyen szorzatával szétcsatolva N darab különálló egyenletté.

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = f\left(\prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i)\right) \quad (2.25)$$

Már most sejthető, hogy a különböző módszerek az elektron-elektron kölcsönhatás különböző közelítéseit jelentik. Abban az esetben, ha a direkt elektron-elektron kölcsönhatást elhanyagoljuk, akkor (fiktív) *függetlenrészecskékről* vagy *független elektronrendszerről* beszélünk. Ilyen közelítésben gyakran a SCHRÖDINGER-egyenletben csak egy elektronkoordinátát tartalmazó operátorok fordulnak elő. Ezeket egyrészecske operátoroknak nevezzük, és az egyenletet egyrészecske („single particle, sp ”) SCHRÖDINGER-egyenletnek. Ezt a témát a 2.3. fejezetben részletesen ismertetem.

2.3. A HARTREE–FOCK-módszer

A (2.24) egyenletből következő SCHRÖDINGER-egyenlet még mindig nagyon bonyolult, mert egy N változójú állapotfüggvényt tartalmazó parciális differenciálegyenletet kellene megoldanunk. A megoldást megpróbálhatjuk úgy keresni, hogy az eredeti N -koordinátájú Ψ sok-elektron állapotfüggvényt átírjuk N -darab *egykoordinátájú* rendszerré. Mint látni fogjuk, ez a szétcsatolás lehetséges bizonyos közelítésekkel. A nulladrendű közelítésben az elektronok egymással közvetlenül *nem lépnek kölcsönhatásba*, emiatt a fenti közelítést független-elektron (részecske) közelítésnek nevezzük. A fenti elgondolás vezet el minket a HARTREE–FOCK-módszerhez. A HARTREE–FOCK-módszer a legrégebbi független-részecske közelítés, és az ezen az elméleten alapuló módszereket használták először a kvantumkémikusok. Ennek a közelítéscsaládnak kialakult egy sajátos nyelvezete és jelölésrendszere, amely sajnálatosan eltér (és néha zavarosan keveredik) a másik közelítéscsalád, a sűrűségfunkcionál-elmélet nyelvezetével és jelölésrendszerével. *Ebben a disszertációban nem tettem kísérletet arra, hogy a két jelölésrendszert összefésüljem.* Ahol úgy találom, hogy a két jelölésrendszer egymást zavarja, ott ezt külön jelezni fogom. Ebben az alfejezetben a HARTREE–FOCK-módszert ismertetem röviden. Bár a számításaimban magát a HARTREE–FOCK-módszert nem használtam, de számos fizikai mennyiség és fogalom kötődik ehhez a módszerhez, amelyet később használok a disszertációmban.

2.3.1. Bevezetés a függetlenrészecske-képbe

Az eredeti $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ sokrészecske-függvény N darab koordinátát tartalmaz, ahol N a részecskék száma. Ezt a függvényt nehézkes kezelni ill. elképzelni a részecskék *kollektív* viselkedésének leírását egyetlen függvénnyel. A klasszikus elektrodinamikában az elektron nem más, mint egy kis töltött elemi

részecske. Ezért az N -darab elektronból álló rendszert könnyebb úgy elképzelni, hogy N ilyen elektronból állítjuk össze a sokelektron-rendszert, és aszerint vizsgáljuk a teljes rendszert. HARTREE javasolta azt, hogy az N -koordinátájú $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ -függvényt közelítsük N -darab, egyelektron-függvénnyel, amelyek csak egyetlen koordinátától függenek az alábbi módon [59]:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.26)$$

Ez nyilvánvalóan csak közelítés lehet ebben a formában, hiszen nincs garancia arra, hogy az egyenlőség bármely $\mathbf{r}_i$ -re fennálljon. Viszont cserébe jobban kezelhetővé válik a függvényünk, és individuális, egyrészecske elektronokról beszélhetünk. Feltételezzük, hogy ezen $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ függvények egyre normáltak, és egymásra ortogonálisok¹². Ebben az esetben a teljesenergiát így számíthatjuk ki egy külső $V(\mathbf{r})$ potenciált feltételezve¹³:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (2.27)$$

Ez az alak még túl bonyolult. Azonban a *variációs elv* segítségével a fenti egyenlet egyszerűbb alakba hozható. Tegyük fel, hogy van egy próba $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ függvény, amellyel megpróbáljuk a teljesenergiát megkapni. Az általánosság megsértése nélkül feltételezve, hogy $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ normált ($\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$) ezt így keressük:

$$\hat{H} | \Phi \rangle = E | \Phi \rangle \rightarrow \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E[\Phi], \quad (2.28)$$

ahol $E[\Phi]$ azt jelenti, hogy a teljesenergia a $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ függvény *funkcionálja*. A (2.28) egyenletben nem ismerjük azt a $\Phi = \Phi_0$ -t, amely valóban kielégíti az eredeti SCHRÖDINGER-egyenletet és abból ismernénk az $E = E_0$ alapállapotú teljesenergiát, hanem a próbafüggvény Φ -t próbáljuk variálni oly módon, hogy végül megkapjuk E_0 -t. A variációs elv azt mondja ki¹⁴, hogy a variáció során $\Phi \neq \Phi_0$ esetén *mindig* $E \geq E_0$. Azaz a Φ variációjával $E[\Phi]$ globális minimumját kell keresni. Ha azt megtaláltuk, akkor igaz az, hogy $E = E_0$ és $\Phi = \Phi_0$, azaz az alapállapotú teljesenergiát és hozzátartozó állapotfüggvényt megkapjuk. Kihasználva ezt a tételt $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ -re használjuk HARTREE közelítését ((2.26) egyenlet). Feltételezzük, hogy ez a $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ a rendszer stacionárius állapota, és ebben az esetben bármely variáció az állapotfüggvényben zérus variációt ad a teljesenergiában, másképpen szólva a teljesenergia extrémában (minimumában) vagyunk. Mivel $\langle \phi_i | \equiv \phi_i^*(\mathbf{r}_i)$ független $| \phi_i \rangle \equiv \phi_i(\mathbf{r}_i)$ -től, ezért tekinthetjük $\delta \langle \phi_i |$ variációját a (2.27) egyenletben definiált teljesenergiának. Itt a variáció során felhasználjuk a $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ függvények ortonormáltságát, mint kényszerfeltételt. Az analízisből megismert módon ezt ε_i LAGRANGE-

¹² Az első feltétel triviális elvárás: egy egyelektron-függvény egy elektrontöltéssel rendelkezzen vagy másképpen egy részecske megtalálási valószínűsége a teljes térben legyen egy. A második feltételezést az általánosság megsértése nélkül megtehetjük.

¹³ Ez a külső potenciál tipikusan az atommagok vonzó Coulomb-potenciálja, amely a (2.24) egyenlet második tagja.

¹⁴ Ennek viszonylag egyszerű a kvantummechanikai bizonyítása.

multiplikátorokkal megtehetjük az alábbi módon:

$$\delta \left[E - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1) \right] = 0 \quad (2.29)$$

A fenti egyenletet kifejtve a következőket kapjuk:

$$\begin{aligned} \langle \delta \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right| \phi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \delta \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_i \phi_j \rangle - \varepsilon_i \langle \delta \phi_i | \phi_i \rangle = \\ = \langle \delta \phi_i \left| \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i}^N \langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_j \rangle - \varepsilon_i \right] \right| \phi_i \rangle = 0 \end{aligned}$$

Mivel a fenti egyenlőségnek bármely $\langle \phi_i |$ -re teljesülnie kell, emiatt a végeredmény:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i}^N \langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_j \rangle \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Ez a HARTREE-féle egyrészecske-egyenlet $i = 1, 2, \dots, N$ részecskére. A (2.30) egyenlet formailag úgy néz ki, mint egy egyrészecske SCHRÖDINGER-egyenlet, de észre kell vennünk, hogy az egyenlet baloldalán szereplő harmadik tagban *megjelennek azok a függvények, amelyekre meg akarjuk oldani az egyenleteket*. Az ilyen típusú problémát csak *önkonzisztens* módon oldhatjuk meg. Mielőtt ezt jobban kifejtenénk, kicsit írjuk át a fenti egyenletet. Az $n_i(\mathbf{r}) = |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ egyrészecske elektronsűrűséget definiálva, a teljes elektronsűrűség azoknak az összege: $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N n_i(\mathbf{r})$ ¹⁵. Ebben az esetben a (2.30) egyenlet baloldalán levő harmadik tagot így írhatjuk fel:

$$V_i^H = \sum_{j \neq i}^N \int d\tau' \frac{n_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \int d\tau' \frac{n(\mathbf{r}') - n_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.31)$$

ahol a továbbiakban $d\tau'$ jelöli az infinitizális térfogatelemet, és az integrálás a teljes térre vonatkozik. A fenti kölcsönhatás úgy értelmezhető, hogy egy adott ϕ_i elektron a rendszerben levő összes többi elektron által létrehozott töltéssűrűség terét érzi, az azok által létrehozott *átlagos térrel* lép kölcsönhatásba. Emiatt nevezik ezt *átlagtér-elméletnek*. Ez egy klasszikus Coulomb-kölcsönhatást jelent, amelyet HARTREE után általában HARTREE-potenciálnak neveznek. Láthatóan van egy „lyuksűrűség” a teljes elektronsűrűségben, amelyet éppen az az elektron „okoz”, amelyre megoldjuk az egyenletet. Éppen az átlagtér jellege miatt a ϕ_i $i = 1, 2, \dots, N$ megoldások egymástól függenek, ezért a következőképpen kell eljárunk:

1. választunk kezdeti $\phi_i^{\text{in}}(\mathbf{r})$ függvényeket $\forall i$ -re

2. felépítjük belőlük $V_i^H(n_i^{\text{in}}(\mathbf{r}))$ -t $\forall i$ -re

¹⁵Az elektronsűrűség fogalmát részletesebben a 2.4.1. fejezet elején külön bevezetem.

3. megoldjuk a (2.30) SCHRÖDINGER-egyenletet $\forall i$ -re:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) + V_i^H(n_i^{\text{in}}(\mathbf{r}))\right]\phi_i^{\text{out}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\text{out}}\phi_i^{\text{out}}(\mathbf{r})$$

4. összehasonlítjuk $\phi_i^{\text{in}}(\mathbf{r})$ -t $\phi_i^{\text{out}}(\mathbf{r})$ -tal $\forall i$ -re: ha a függvények egy adott toleranciahatáron belül megegyeznek, akkor megtaláltuk az önkonzisztens megoldást és megállunk; amennyiben nem, akkor $\phi_i^{\text{in}}(\mathbf{r}) := \phi_i^{\text{out}}(\mathbf{r})$ és a második lépéstől újrakezdjük az iterációt. Addig iterálunk míg a leállási feltételt el nem érjük. Akkor beszélünk konvergenciáról ill. konvergens eredményről, ha az egymás utáni iterációk a megoldás irányába visznek és ott megállapodnak. Ellenkező esetben divergenciáról beszélünk. A divergencia oka lehet az, hogy a kiinduló állapotaink túl messze vannak a megoldástól. Ekkor meg kell próbálni egy jobb kiindulóállapotot keresni¹⁶.

A variációs módszerben használt LAGRANGE-multiplikátoroknak adhatunk fizikai tartalmat: ε_i a függetlenrészecskék egyelektron-energiája. Itt fontos megjegyezni, hogy ebben az energiában megjelenik az összes többi elektron hatása V_i^H -n keresztül. A V_i^H formát inkább az elméleti szilárdtestfizikusok szeretik használni. A kvantumkémikusok általában más formában írják át ill. jelölik a fenti egyenleteket. A (2.27) egyenletben az egyrészecske-operátort tartalmazó energiát, és a kétrészecske-operátorhoz tartozó energiát így jelölik:

$$E = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij}, \quad (2.32)$$

ahol E_{ii} jelentése magától adódik, J_{ij} pedig

$$J_{ij} = \int d\tau_i d\tau_j \frac{n_i(\mathbf{r}_i)n_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.33)$$

J -vel jelölik tehát a klasszikus HARTREE-energiatagot. Felismerhetjük a (2.30) egyenletet megvizsgálva, hogy a variációs módszerben kapott

$$\varepsilon_i = E_{ii} + \sum_{j \neq i}^N J_{ij}. \quad (2.34)$$

Mindezt figyelembe véve a teljesenergia a HARTREE-közelítésben így alakul:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij} \quad (2.35)$$

Láthatóan a teljesenergia *nem* az (önkonzisztensen) nyert egyelektronenergiák összege lesz, hanem csökken ahhoz képest. A $\sum_{i=1}^N \varepsilon_i$ energiát a szilárdtestfizikában gyakran hívják sávenergiának.

¹⁶A gyakorlatban például a molekulák pályáit megpróbálhatjuk 0. közelítésben az izolált atomokra jellemző atomi pályák egyszerű összegével megkapni.

2.3.2. A fermionok függetlenrészecske-közelítése: HARTREE–FOCK-közelítés

A HARTREE-közelítés nem veszi figyelembe azt a kísérleti tényt, hogy az elektronok ún. sajátmomentummal azaz spinnel rendelkeznek. Ezt a klasszikus kvantummechanikában nem is kapjuk meg. DIRAC tudta azt a *relativisztikus* egyenletet felírni egyrészecskére, amely erre a fizikai tényre magyarázatot adott. Ez a DIRAC-egyenlet az ún. feles-spinű részecskék mozgását írja le jól. Ilyen feles-spinű részecske az elektron. A feles-spinű részecskék az ún. FERMI–DIRAC-statisztikát követik, ezért röviden fermionoknak nevezik. A fermionok *megkülönböztethetetlen* részecskék, és egy energiaszintet maximum két, ellentétes spinvetületű fermion(elektron) tölthet be. Gyakorlatban nagyon ritkán használjuk a DIRAC-egyenletet az elektronok leírására. Az atomok elektronszerkezetének leírásánál szokták használni, ahol a gömbszimmetria miatt a megoldás alakját lehet előre ismerni, és hasznos lehet az ún. atomi pszeudopotenciálok legyártásánál. Általában azonban a szokásos közelítéssel élhetünk, hogy a DIRAC-egyenlet eredetileg négykomponensű függvényéből csak a két főkomponensét tartjuk meg. Ezek közül az egyik az ún. felfele álló spinvetület (röviden spin) lesz, a másik a lefele álló, amelyeknek atomi egységben $+1/2$ és $-1/2$ várható értékeik vannak. A hozzátartozó spinfüggvényeket a disszertációban rendre α -val (vagy $\uparrow$ -al) és β -val (vagy $\downarrow$ -al) jelölöm, míg σ -val bármelyiket. Az α és β spinfüggvények egymásra merőlegesek. Elhanyagolva a spin-pálya és spin-spin kölcsönhatásokat megtarthatjuk az eredeti nem-relativisztikus SCHRÖDINGER-egyenletet, de az a két spinkomponens miatt két, egymástól független egyenletre esik szét, amelyekben az egyikhez $\phi_1^\alpha(\mathbf{r})$ függvény tartozik, másikhoz $\phi_2^\beta(\mathbf{r})$. Ha $\phi_1(\mathbf{r}) = \phi_2(\mathbf{r})$, tehát ha ϕ_1 és ϕ_2 valóstérbeli függvényei egyformák, akkor azok egymástól *függetlenül* kielégíthetik ugyanazt a SCHRÖDINGER-egyenletet, hiszen a spinkoordinátájuk miatt ($\langle \alpha | \beta \rangle = 0$) azok egymástól lineárisan független megoldásnak számítanak. Eredményül ugyanazt a teljesenergiát fogjuk kapni. Ebben az esetben a teljes spine a rendszernek, S , a következő lesz: $S = 1/2 + (-1/2) = 0$, amelyet szingulettnek nevezünk. A fenti gondolatsorban már implicite használtuk a függetlenrészecske-képet. Általánosabban a $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ függvényünkben az $\mathbf{r}_i$ helyére $\mathbf{r}_i^\sigma$ -t kellene írni, ahol az $\mathbf{r}$ térkoordináta helyébe egy általánosított tér-spin koordinátát kell helyettesítenünk. PAULI fogalmazta meg azt az elvet, hogy a fermionok esetén az állapotfüggvény (tér-spin) koordinátáinak bármely egyszeri felcserélése esetén az állapotfüggvény a mínusz egyszeresére vált, azaz a koordináták felcserélésére *ferdén szimmetrikus vagy másképp antiszimmetrikus*.

Ha a HARTREE-közelítést tekintjük, akkor azonnal felismerhetjük, hogy az nem teljesíti a PAULI-elvet, hiszen

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (2.36)$$

azaz a koordinátacserére nem vált a mínusz egyszeresére. A $\prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i)$ szorzatfüggvényre alkalmazhatjuk az antiszimmetrizáló operátort, hogy teljesítse a PAULI-elvet. Az antiszimmetrizáló operátor,

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\chi \in S_N} (-1)^\varpi \hat{P}_\chi,$$

ahol S_N az N -elemet tartalmazó permutációs csoport, ϖ jelöli a paritást (pl: egy koordinátacsere esetén

1, kettő esetén 2, ..., N koordinátacsere esetén N), $\hat{P}_\chi$ permutáló operátor pedig a függvénykoordinátákat cseréli ki. A fentiek alapján $(-1)^\sigma$ biztosítja az antiszimetrizáló tulajdonságot. $N!$ darab lehetséges csere van, emiatt $N!$ -sal kéne osztani, de mivel az így keletkező állapotfüggvény abszolútértéknégyzete kell, hogy 1 legyen, emiatt a korrekt normáló tényező $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. Ezen operátor hatása a szorzatfüggvényre egy *determinánsfüggvényt* ad [60]. SLATER után ezt SLATER-determinánsnak nevezzük:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{(N)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_3(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \phi_3(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \phi_3(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.37)$$

ahol $\phi_j(\mathbf{x}_i)$ esetén az $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}^\sigma_i$ koordináták alatt az általánosított i -ik tér-spin koordinátákat értjük a j -ik egyelektron spinpályán. A definícióból adódóan a determinánsfüggvény ferdén-szimmetrikus lesz. A determinánsfüggvényre, mint próbafüggvényre hat a HAMILTON-operátor, és így kapjuk meg a teljes-energiát [61]. A SLATER-determinánssal való kifejtés bonyolultnak tűnik, de kihasználhatjuk azt a tényt, hogy a HAMILTON-operátorban maximum kétrészecske-operátorunk van (J_{ij} elektron-elektron Coulomb-kölcsönhatás). Emiatt, ha két olyan szorzatfüggvényt „szendvicselünk”, amelynek több mint két koordinátáját kicseréljük, az biztosan zérus mátrixelemet ad. Az E_{ii} egyrészecske tagok esetén már a több, mint egy cserével különböző szorzatfüggvények is kiesnek. Végeredményként az alábbiakat kapjuk:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

ahol a variációs módszert követve az egyrészecske HARTREE-FOCK-egyenlet

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) \right] - \sum_{j \neq i}^N \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \rangle \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

Itt most megint visszatértünk az elméleti szilárdtestfizikusok által kedvelt jelölésrendszerhez. Összehasonlítva a (2.27) HARTREE-egyenlettel jelen esetben kapunk egy új energiatagot, amelyet *kicserélődésnek* nevezünk. Ezt angolul „exchange”-nek nevezik és gyakran jelölik „X”-szel. A kicserélődési tag a determinánsfüggvényben levő $\hat{P}$ permutációs operátornak köszönhető, amely (ij) koordinátákat cserélte ki; az egyszeres cserének a paritása egy, emiatt ez negatív tagként adódik a HARTREE-egyenletből megismert

tagokhoz. A kicserélődési tag tehát a fermionokra érvényes PAULI-elv miatt jelenik meg az egyenletekben. Az alakjából láthatóan az is egy Coulomb-kölcsönhatás jellegű tag, de *nem lehet* egyszerűen $V_i^X(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i)$ alakra hozni. Célszerű ezt a formát átírni elektronsűrűségként. Defináljuk az egyrészecske kicserélődési sűrűséget így

$$n_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j \neq i}^N \frac{\phi_i(\mathbf{r}')\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')}{\phi_i(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r})}.$$

Ekkor a HARTREE–FOCK-egyenlet az alábbi formát ölti:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^X(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

a következő kicserélődési potenciállal:

$$V_i^X(\mathbf{r}) = - \int d\tau' \frac{n_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.41)$$

Itt fontos hangsúlyozni, hogy $V_i^X(\mathbf{r})$ $n_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ -en keresztül implicit függ $\mathbf{r}'$ -től, tehát *nem-lokális* operátor, azaz az operátor olyan koordinátától is függ, amely nem koordinátája annak a függvénynek, amelyre ez az operátor hat. Összességében a HARTREE–FOCK-módszerben az elektron-elektron kölcsönhatás effektív potenciálfüggvényét így vonhatjuk össze:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^X(\mathbf{r}) = \int d\tau' \frac{n(\mathbf{r}') - n_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.42)$$

ahol

$$n_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j=1}^N \frac{\phi_i(\mathbf{r}')\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')}{\phi_i(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r})}.$$

$V_i^{HF}(\mathbf{r})$ alakján jól látható, hogy az első tag a klasszikus Coulomb-kölcsönhatás, míg a második az elektron fermion-tulajdonság miatti nem-lokális kicserélődési tag.

A kvantumkémikus jelölésrendszerben vizsgálva a problémát bevezethetjük a *kicserélődési integrált*

$$K_{ij} = \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \int \int d\tau_i d\tau_j \phi_1^*(i) \phi_2^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_1(j) \phi_2(i), \quad (2.43)$$

ahol $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, és a függvény koordinátáit egyszerűbben írjuk fel: $x_i \rightarrow i$, $x_j \rightarrow j$. Az integrálást a teljes tér-spin rendszerre elvégezzük, amely a spinek esetén egy összegzést jelent. Ebben a felírásban a kétrészecske-operátorokkal kapott energiatagok:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.44)$$

Látható, hogy a kicserélődési integrál *csökkenti* a taszító Coulomb-kölcsönhatás energiáját. Ezt úgy lehet

interpretálni, hogy az elektronok fermion-tulajdonsága nem engedi, hogy túl közel legyenek egymáshoz, amely a Coulomb-taszítást csökkenti ahhoz képest, mintha ezt a „korrelációt” nem vennénk figyelembe (az egyszerű HARTREE-közelítés esetén). A (2.44) képlethez néhány további magyarázat: az $1/2$ faktor az (ij) és (ji) kétszeres összegzés kompenzálása miatt jön be (akárcsak korábban a HARTREE-energiatag esetén). Másrészt nem kell előírni a $(j \neq i)$ kritériumot a második összegben, mert az *önkölcsonhatási energia*, J_{ii} pontosan kiejtődik a K_{ii} kicserélődési integrál miatt¹⁷. Ha a V_{nn} mag-mag kölcsönhatást (nullarészecske-operátor) is figyelembe vesszük¹⁸, akkor a HARTREE–FOCK-teljesenergiát így írhatjuk fel:

$$E = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}. \quad (2.45)$$

A variációs elvet használva a kvantumkémiai képben a HARTREE–FOCK-egyenletek a következők:

$$\hat{F}\phi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{x}), \quad (2.46)$$

ahol

$$\hat{F} = \hat{H}^{core} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.47)$$

a FOCK-operátor. $\hat{H}^{core}$ tartalmazza a kinetikus energia operátorát és az ionok vonzó potenciálisenergia-operátorát, míg a $\hat{J}_j$ és $\hat{K}_j$ a Coulomb- és a kicserélődési operátorok. A Coulomb-operátor diagonális (azaz lokális), de kicserélődési-operátor nem-diagonális (nem-lokális).

A HARTREE–FOCK-egyenletek megoldása sohasem egyedülálló. Bármely unitér transzformáció a SLATER-determinánst helyben hagyja. Ezért mindig találhatunk olyan új pályákat, $\phi'_i = \sum_j \phi_j$, $\sum_j U_{ij}^* U_{jk} = \delta_{ik}$ -val úgy, hogy

$$\hat{F}\phi'_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \phi'_i(\mathbf{x}). \quad (2.48)$$

Ezt nevezzük *kanonikus* pályareprezentációnak. Az ε_i FOCK-operátor sajátértékeivel kifejezve a teljesenergiát ezt kapjuk:

$$\varepsilon_i = E_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.49)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.50)$$

Itt láthatóan a sávenergiát a Coulomb- és kicserélődési energia módosítja.

Ha az elektronok száma páros, és az α és β spinű függvénypárok pontosan ugyanazon valóstérbeli

¹⁷A 2.4.1 fejezetben leírt standard sűrűségfunkcionál-módszerek esetén ez *nem* áll fenn, amelyet önkölcsönhatási hibának nevezünk. Különösen nagy ez a hiba az egyetlen elektront tartalmazó hidrogénatomra.

¹⁸A szilárdtestfizikai jelölésrendszerben ez a külső potenciál $V(\mathbf{r})$ -ként szerepelt.

függvénnyel rendelkeznek (mint korábban két elektronnal ezt leírtuk), akkor ún. *zárthéjú rendszert* kapunk $S = 0$ szingulett állapottal (angolul „closed shell”). Ebben az esetben az α és β elektronrendszer pontosan ugyanazokat az energiákat veszi fel, ezért elegendő kizárólag a valóstérbeli függvényekkel foglalkozni. Ez az ún. *spinátlagolt* számítás: ebben az esetben a megoldandó probléma az elektronszám felére ($N/2$) zsugorodik. A Coulomb-kölcsönhatásban négy lehetséges összeget kell néznünk a spin-átlagolt számításban ((ij) elektronok fel-fel, fel-le, le-fel, le-le spinekkel), míg a kicserélődés esetén az azonos spinű elektronok kiesnek, így csak a (fel-le, le-fel spinű) konfigurációkat kell figyelembe venni. Végeredményben zárthéjú rendszerre (cs) a HARTREE–FOCK-teljesenergia:

$$\begin{aligned}
 E^{cs} &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} E_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} = \\
 &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} = \\
 &= \sum_{i=1}^{N/2} (\epsilon_i + E_{ii}) + V_{nn},
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

ahol a FOCK-operátor a következő lesz:

$$\hat{F}^{cs} = \hat{H}^{core} + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j). \tag{2.52}$$

Ezzel a módszerrel megkaphatjuk a spinátlagolt sajátenergiákat, illetve a (2.51) egyenleten keresztül a teljesenergiát. Amennyiben páratlan elektronszámú rendszerünk van, akkor az α és β spinű elektronok valóstérbeli megoldásai nem feltétlenül egyeznek meg. Amennyiben az α és β spinű egyelektronokra *egymástól függetlenül* keressük a megoldást, akkor kényszer nélküli, angolul „unrestricted” HARTREE–FOCK-módszerről (UHF) beszélünk. Az ilyen típusú számításokban nem garantált, hogy a végső megoldás az $\hat{S}^2$ valódi sajátfüggvénye legyen. A kényszeres-nyíltthéjú, angolul „restricted open-shell” HARTREE–FOCK-módszerben (ROHF) ezt előírhatjuk, de valószínűsíthetően magasabb lesz a teljesenergiája, mint az UHF-é.

2.3.3. HARTREE–FOCK-módszer jellemzése

A HARTREE–FOCK-módszer (HF) olyan függetlenrészezske-közelítés, amely figyelembeveszi az elektronok fermion-viselkedését. Ez azt jelenti, hogy az azonos spinű elektronok a térben nem szeretnek egymáshoz közel kerülni. Ezt a *nem-lokális* kicserélődési kölcsönhatást teljesen figyelembe veszi a HF-módszer. Ennek következtében bonyolulttá válik a számítás is, hiszen a nem-lokális operátor miatt akár négycentrum-integrálok is megjelenhetnek. Így a módszer számítási sebessége N^4 szerint skálázódik. A HF-módszer átlagtér-elméletnek tekinthető, hiszen az egyelektronok az összes többi elektron *átlagos* töl-

téssűrűségével hatnak kölcsön. A számításban az elektronok által létrehozott potenciáltér függ magától a megoldástól, emiatt ezt *önkonzisztens-tér* (angolul „self-consistent field”=scf) módszerrel lehet megoldani a HFR-egyenleteket. A megoldást a HARTREE-módszernél ismertített iterációs lépésekkel lehet megkapni. A kanonikus pályákhoz tartozó sajátértékeknek fizikai jelentést tudunk adni. A *betöltött* egyelektron-szintről eltávolított elektron energiája éppen az ionizációs energia, amelyre még értelmes eredményeket kapunk. Ugyanakkor az üres pályák nem kötnek a rendszerhez, emiatt az elektronaffinitás értékek nem értelmezhetők. *Ennek köszönhetően a HF-módszer jelentősen felülbecsüli a félvezetők (szigetelők) tilottsávját.* A probléma abban rejlik, hogy a fenti egydetermináns kifejtés *nem* adja feltétlenül a legjobb megoldást még az alapállapotra sem. Az alap HF-módszerben hiányzik az *elektronkorreláció*. Ezt ugyan multidetermináns alapú ún. konfigurációs kölcsönhatás módszerével ki lehet elvileg számítani, de annak a számítási ideje több nagyságrenddel nagyobb, mint az alap HF-módszer N^4 skálázása.

A következő fejezetben bemutatott sűrűségfukcionál-módszernek két előnye lesz: tartalmazza az elektronkorrelációt és mégis tipikusan N^3 szerint skálázódik. Emiatt a disszertációmban a legtöbb eredményt ezzel a módszerrel értem el: a sűrűségfukcionál-módszer közelítéseivel.

2.4. Sűrűségfukcionál-elméleten alapuló módszerek

A szilárdtestek vizsgálatában a legelterjedtebb módszerek a sűrűségfukcionál-elméleten alapulnak. A sűrűségfukcionál-elmélet tárgyalásakor célszerű néhány fogalmat bevezetni. Az elektronsűrűséget úgy definiálhatjuk, mint annak a valószínűségét, hogy egy elektront egy adott $\mathbf{r}$ helyen megtalálunk. Az elektronsűrűség operátora pedig ezt a valószínűséget kell, hogy megadja. Egy részecske esetén, amely éppen $\phi(\mathbf{r})$ állapotban van, ez a megtalálási valószínűség így néz ki:

$$|\phi(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r}),$$

amelyet úgy is értelmezhetünk, hogy ez az $\mathbf{r}$ helyen levő elektronsűrűség, hiszen az $n(\mathbf{r})$ teljes térre vett integrálja a teljes részecskeszámot adja meg (amely jelen esetben egy):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(\mathbf{r}) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\tau = 1$$

A továbbiakban a teljes térre vett integrálnál nem írjuk ki az integrálási határokat az egyszerűség kedvéért. Az elektronsűrűség operátorát a fentiek szerint $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ -ként definiálhatjuk, ahol $\mathbf{r}'$ egy tetszőleges hely a térben. Ha áttérünk a DIRAC-jelölésre, akkor a helyreprezentációban az elektronsűrűség operátora a

következésképpen hat:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \phi \rangle &= \\ \int \langle \phi | \mathbf{r}' \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \phi \rangle d\tau' &= \int \phi^*(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d\tau' = |\phi(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Éppen azt kapjuk vissza, amit elvártunk. Ezt az eredményt általánosíthatjuk N részecskét tartalmazó rendszerre. Az (elektron)sűrűség operátorát így definiálhatjuk:

$$\hat{N}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.53)$$

ahol $\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N$ változók írják le a részecskék helyét. A következő lépésben megmutatjuk, hogy a fenti definíció várható értéke valóban visszaadja az elektronsűrűséget:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{N}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.54)$$

A helyreprezentációban a következőket kapjuk:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \int \langle \Psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \hat{N}(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi \rangle d\tau_1 \dots d\tau_N = \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_1 \dots d\tau_N = \\ &= N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_2 \dots d\tau_N, \end{aligned}$$

ahol az utolsó sorban kihasználtuk, hogy az elektronok *nem-megkülönböztethető* részecskék.¹⁹ Analóg módon a nem-megkülönböztethető részecskékből álló rendszer sűrűségének kifejezésével definiálhatunk két független változót tartalmazó függvényt, $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ -t, amelyet egy-részecske sűrűségmátrixnak nevezünk:

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}', \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_2 \dots d\tau_N, \quad (2.55)$$

amelynek főátlóbeli elemei megegyeznek a sűrűséggel: $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$. Ezt a koncepciót kiterjeszthetjük, amelyben a következő lépés a párkorrelációs függvény. A párkorrelációs függvény megadja annak a valószínűségét, hogy két részecskét egyszerre találjunk meg $\mathbf{r}$ és $\mathbf{r}'$ helyen. A párkorrelációs függvény operátora:

$$\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \quad (2.56)$$

¹⁹ Az elektronok a fermionok családjába tartoznak. Bármely két koordináta felcserélésére a sok-elektronrendszer állapotfüggvénye a mínusz egyszeresére vált. A $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ típusú integrálokban Ψ négyzetesen fordul elő, ezért a koordináták cseréje az integrál értékét végül nem változtatja meg

és a várható értékét, $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ -t, a helyreprezentációban így kaphatjuk meg:

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \int \langle \Psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi \rangle d\tau_1 \dots d\tau_N = \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_1 \dots d\tau_N = \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_3 \dots d\tau_N, \end{aligned} \quad (2.57)$$

ahol az utolsó sorban megint kihasználtuk, hogy az elektronok nem megkülönböztethetők. A párkorrelációs függvényvel analóg módon definiálhatunk egy függvényt, amely négy független változóból áll: $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$. A kétrészecske sűrűségmátrix, $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$, így néz ki:

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \equiv \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_3 \dots d\tau_N, \quad (2.58)$$

amelynek a főátlóbeli elemei megegyeznek a párkorrelációs függvényekkel: $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Ezek a függvények nagyon hasznosnak bizonyulnak, ha egyrészecske vagy kétrészecske-operátorok fordulnak elő sokelektronrendszer HAMILTON-operátorában. Megjegyezzük, hogy a sűrűségmátrix koncepcióját kiterjeszthetjük tetszőleges $n < N$ részecskére is.

A sokelektronrendszer esetén figyelembe kell vennünk, hogy az elektronok spinnel rendelkeznek. Páros elektronszámú rendszerek esetén gyakran feltételezhetjük, hogy a fel- és lefelé álló spinű elektronok sűrűsége megegyezik. Ritkábban alapállapotban, gyakrabban gerjesztett állapotban előfordulhat magasspinű, azaz nem-szingulett spinállapot páros elektronszámú rendszerekben. A páratlan elektronszámú rendszerekben pedig garantáltan nem-szingulett az alapállapot. Ennek következményeként a fel- és lefelé álló spinű elektronok sűrűsége különbözik. A fel- és lefelé álló spint α -val és β -val jelölve, a spinsűrűséget így definiálhatjuk:

$$n_S(\mathbf{r}) = n^\alpha(\mathbf{r}) - n^\beta(\mathbf{r}), \quad (2.59)$$

ahol $n^\alpha(\mathbf{r})$ az α spinű elektronok sűrűsége, $n^\beta(\mathbf{r})$ pedig a β spinű elektronok sűrűsége. Ennek alapján a teljes elektronsűrűség $n(\mathbf{r}) = n^\alpha(\mathbf{r}) + n^\beta(\mathbf{r})$.

Mindezen rövid bevezetés után rátérhetünk a sűrűségfunktional-elmélet alaptételeire.

2.4.1. A sűrűségfunktional-elmélet alaptételei

A sűrűségfunktional-elméletben a sokelektronrendszer alapállapot energiáját az elektronsűrűség szerinti funkcionális kifejezéssel kapjuk. Egy fermionokból álló rendszer HAMILTON-operátora:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} \quad (2.60)$$

ahol a $\hat{T}$ a kinetikus, $\hat{W}$ a kétrészecskés kölcsönhatásokat leíró operátorok. Jelen esetben ez utóbbi a teljes COULOMB-kölcsönhatást megadó tag. A harmadik tag, a $\hat{V}$ operátor, a külső tér potenciálja. HOHENBERG és KOHN bizonyította be 1964-ben [62], hogy a sokelektronrendszer (nem degenerált) alapállapot energiája az elektronsűrűség egyértelmű funkcionálja. A bizonyítás, amely két tételt tartalmaz, HOHENBERG–KOHNTételként- illetve *variációs főtételeként* vonult be a szakirodalomba ²⁰.

HOHENBERG–KOHNTétel: Ha egy elektronrendszert $V(\mathbf{r})$ külső potenciáltérbe helyezünk, amihez $n(\mathbf{r})$ elektronsűrűség rendelhető, míg egy $V'(\mathbf{r})$ -hez $n'(\mathbf{r})$, és ha $n(\mathbf{r})=n'(\mathbf{r})$, akkor $V(\mathbf{r})=V'(\mathbf{r})+\text{konstans}$

A tétel bizonyításához a RAYLEIGH–RITZ-variációs elv segítségével, indirekt bizonyítás útján juthatunk el. Következmenyeként pedig kimondhatjuk, hogy a sűrűség – egy konstans erejéig – meghatározza a potenciált. Ha az állandó értékkel eltolt potenciálokat egyformának tekintjük, akkor mondhatjuk azt, hogy az $n(\mathbf{r})$ sűrűség egyértelműen meghatározza a potenciált, s így a HAMILTON-operátort és a részecskeszámot is.

Variációs főtétel: Adott külső $V(\mathbf{r})$ potenciálra a sokelektron-rendszernek az

$$E_V[n] = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\tau + F[n] = E_V[\Psi] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.61)$$

funkcionállal megadott energiája a minimumot (alapállapot energiáját) akkor és csak akkor veszi fel, ha a részecskesűrűség éppen az alapállapot sűrűségével egyenlő. Az $F[n]$ a részecskesűrűségnek *univerzális funkcionálja*:

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2.62)$$

Tehát az alapállapot soktestprobléma az $F[n]$ ismeretében úgy oldható meg, hogy az energiafunkcionált kell minimalizálnunk az $n(\mathbf{r})$ függvény szerint.

1965-ben, egy évvel a sűrűségfunkcionál leírás jogosultságát bizonyító cikk után, KOHN és SHAM írta fel azokat az egyrészecske-egyenleteket [63], amelyek segítségével tér nyílt az elmélet *gyakorlati alkalmazására* is.

Ez azzal a feltevéssel vezethető be, hogy létezik egy nemkölcsönható rendszer egy $V_e(\mathbf{r})$ effektív egyrészecske-potenciállal,

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_e \quad (2.63)$$

úgy, hogy a *nemkölcsönható és a kölcsönható elektrongáz alapállapot elektronsűrűsége megegyezik*. Ebben az esetben az egzakt kinetikus energia helyett a nemkölcsönható rendszerhez tartozó $T_e[n]$ -t írjuk be az energiafunkcionál kifejezésbe

$$E_V[n] = T_e[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\tau + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' d\tau + E_{xc}[n] \quad (2.64)$$

²⁰Később a tételt bebizonyították degenerált alapállapotra is.

és az ebből származó hibát a kicserélődési-korrelációs energia kifejezésében vesszük figyelembe, amelyet $E_{xc}[n]$ -nel jelöltem. Itt megjegyzem, hogy a (2.64) egyenletben szereplő harmadik tag a HARTREE–FOCK-közelítésből jól ismert HARTREE-energia:

$$\frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' d\tau, \quad (2.65)$$

amely az elektronok klasszikus Coulomb-taszítását írja le. Kihasnálva azt a tényt, hogy a variációs főtétele a nemkölcönható rendszerre is igaz és azt, hogy

$$\delta T_e[n] = - \int V_e(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\tau \quad (2.66)$$

az egyrészecke-potenciálra a következőt kapjuk:

$$V_e(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad \text{és} \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.67)$$

A (2.66) egyenlőség megadásánál az egyrészecke-függvények normatartósága kis variációkra nézve fontos követelmény. Tehát az egyrészecke SCHRÖDINGER-egyenletet

$$\hat{H}_e \phi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_e(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots \quad (2.68)$$

megoldva és az így kapott egyrészecke-függvények segítségével az

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.69)$$

sűrűséget meghatározva és a (2.67) egyenletet felhasználva önkonzisztens egyenletrendszert kapunk, amelyet a fentebb vázolt lépések konvergenciáig történő ismétlésével oldunk meg. Így a funkcionál kifejezések (praktikusan a kicserélődési és korrelációs energiafunkcionál) különböző közelítéseivel, önkonzisztens egyenletrendszert oldunk meg iteratív úton.

2.4.2. A kicserélődési és korrelációs lyuk a sűrűségfunkcionál-elméletben

A fenti KOHN–SHAM-egyenletek nem adnak választ arra, hogy a kicserélődési-korrelációs energiát ($E_{xc}[n]$) illetve potenciált ($V_{xc}(\mathbf{r})$) hogyan kellene meghatározni. Mielőtt erre kitérnénk, érdemes meghatároznunk az $E_{xc}[n]$ és a párkorrelációs függvény kapcsolatát a csatolási konstans integrációs technika segítségével.

Az alapállapotú energiafunkcionál a HOHENBERG és KOHN által megadott formában:

$$E_V[n] = F[n] + \int d\tau V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\tau d\tau' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \quad (2.70)$$

A $F[n]$ univerzális függvény és formálisan a következőképpen írhatjuk:

$$F[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int d\tau d\tau' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') C_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.71)$$

$T[n]$ a teljes kinetikus energia, míg C_2 a két-részecske korrelációs függvény, amit a g párkorrelációs függvény segítségével a

$$C_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')\{g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1\} \quad (2.72)$$

formában írhatunk.

A KOHN–SHAM-séma szerint az univerzális funkcionált, $F[n]$ -t, a nemkölsönható rendszer egyrészeske kinetikus energiájával és az ehhez tartozó kicserélődési-korrelációs energiával írjuk fel:

$$F[n] = T_e[n] + E_{xc}[n] \quad (2.73)$$

A csatolási konstans segítségével felírt HAMILTON-operátor pedig:

$$\begin{aligned} \hat{H}_\lambda = & \hat{T} + \sum_{\alpha=\pm} \int d\tau V_\lambda(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\alpha^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\alpha^-(\mathbf{r}) + \\ & + \frac{\lambda}{2} \sum_{\alpha,\beta} \int d\tau d\tau' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}_\alpha^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\beta^+(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\beta^-(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\alpha^-(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.74)$$

Itt $\hat{\psi}^+$ a keltő, $\hat{\psi}^-$ az eltüntető operátor²¹, és az egyenletben az α, β spinállapotokra összegeztünk. A λ egy csatolási változó, amely $0 \leq \lambda \leq 1$ közötti értéket vehet fel. Ebben a felírásban a $\lambda = 1$ felel meg a kölcsönható rendszernek, míg a $\lambda = 0$ a nemkölsönható rendszernek. A $V_\lambda(\mathbf{r})$ -t úgy kell megválasztani, hogy adott λ értéknek megfelelő és a kölcsönható rendszer alapállapotú sűrűsége egyenlő legyen:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\lambda=1}(\mathbf{r}) = n_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \langle \Phi_\lambda | \hat{\psi}_\alpha^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\alpha^-(\mathbf{r}) | \Phi_\lambda \rangle \quad (2.75)$$

A Φ_λ a λ paraméterhez tartozó $\hat{H}_\lambda$ alapállapotú hullámfüggvénye. Világos, hogy ekkor a KOHN–SHAM-féle egyrészeske-egyenletek a $\lambda = 0$ esetben írhatóak fel.

A HELLMAN–FEYNMANN-tételt [64, 65]

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \Phi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Phi_\lambda \rangle \quad (2.76)$$

²¹ A keltő és eltüntető operátorok a másodkvantált formalizmushoz tartoznak.

felhasználva, λ -t 0-tól 1-ig integrálva

$$\begin{aligned} E_0 &= E(1) = E(0) + \int_0^1 d\lambda \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \\ &= T_e[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\tau + \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int \int d\tau d\tau' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \Phi_\lambda | \hat{n}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\hat{n}(\mathbf{r}) | \Phi_\lambda \rangle \end{aligned} \quad (2.77)$$

ahol az $E(0)$ a nemkölsönható rendszer energiája:

$$E(0) = T_e[n] + \int d\tau V_e(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.78)$$

A (2.64) és (2.77) egyenleteket összehasonlítva kapjuk az E_{xc} -re az egzakt eredményt:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \frac{1}{2} \int \int d\tau d\tau' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \\ &\quad \cdot \left[\left(\int_0^1 d\lambda \langle \Phi_\lambda | \hat{n}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\hat{n}(\mathbf{r}) | \Phi_\lambda \rangle \right) - n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \right] \end{aligned} \quad (2.79)$$

A már ismert párkorrelációs függvényt ebben a formában is megadhatjuk:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\langle \hat{n}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}') \rangle - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle}{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')} \quad (2.80)$$

Ennek segítségével definiálhatunk egy ún. kicserélődési-korrelációs kiátlagolt lyuk-töltéssűrűséget:

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') \{ \bar{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \} \quad (2.81)$$

ahol

$$\bar{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 d\lambda g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

és így

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, n) = \int \frac{\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \quad (2.82)$$

A kicserélődési-korrelációs lyuk tulajdonságai alapján néhány igen fontos feltételt fogalmazhatunk meg az $\bar{n}_{xc}$ -re:

- Minden $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ pontra, ha a részecskék átlagos távolsága kisebb, mint a FERMI-hullámszám, akkor teljesül:

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0 \quad (2.83)$$

- Az önkicserélődési-korrelációs töltés és az elektrongáz együttesen semleges objektumot alkot.

$$\int \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\tau' = -1 \quad (2.84)$$

Meg kell jegyeznünk még, hogy a kicserélődési-korrelációs energia járuléka a teljesenergiához negatív.

Tovább lépve kifejtethetjük a kicserélődési-korrelációs potenciálfüggvényt:

$$\begin{aligned} V_{xc} &= \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial(n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})))}{\partial n(\mathbf{r})} = \\ &= \epsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial(\epsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})))}{\partial n(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (2.85)$$

ahol $\epsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))$ -t a (2.82) egyenletben definiáltuk. Érdekes megvizsgálunk az egzakt V_{xc} tulajdonságait. Könnyen belátható, hogy az nem írható le egyszerűen úgy, mint egy szokásos potenciálfüggvény, amely különböző részecskék között hat. Ennek oka a (2.85) egyenletben szereplő második tag, amelyet néha „válasz potenciálfüggvénynek” szoktak nevezni, a kicserélődési-korrelációs lyuk sűrűség általi *megváltozására* érzékeny. Egy félvezetőben vagy szigetelőben ez a derivált nem folytonos a tiltotsáv környékén, ahol az állapotok az n sűrűséggel természetes módon nem folytonosan változnak. Ez vezet az ún. „nem-folytonos derivált problémára”, ahol a KOHN–SHAM-potenciálfüggvény egy konstans számmal változik meg az összes elektronra nézve, amikor egyetlen új elektront adunk a rendszerhez. Így még a teljesen egzakt KOHN–SHAM-elmélet esetében is fennáll, hogy a legfelső betöltött és a legalsó üres sáv energiájának különbsége sem egyenlő a tiltotsáv szélességével. Hasonlóan, egy molekula állapotainak abszolútenergiája elcsúszik egy másik, nagyon távoli molekula jelenlétében. Könnyen belátható, hogy az egzakt kicserélődési-korrelációs funkcionálnak nem-folytonosan kellene változnia. A hagyományosan és elterjedten használt viszonylag egyszerű funkcionálok egyike sem bír ezzel a tulajdonsággal, mint azt a következő fejezetekben látni fogjuk.

2.4.3. A Kohn-Sham energiaszintek fizikai jelentése

A (2.68) egyenlet nagyon hasonlít a HARTREE–FOCK-elméletben kapott egyrészecske SCHRÖDINGER-egyenletre. A KOOPMANS-elv miatt a SLATER-determinánsban szereplő egyelektronfüggvények megfelelő sajátenergiái valóban megadják az egyszeres ionizációs energiákat. Felmerül a kérdés, hogy a (2.68) egyenletben szereplő KOHN–SHAM-sajátállapotokhoz tartozó sajátenergiákhoz rendelhetünk-e fizikai jelentést. Erre vonatkozóan JANAK mutatta meg az alábbi összefüggést [66]:

$$\epsilon_i = \frac{dE_V[n]}{dn_i} = \int \frac{dE_V[n]}{dn(\mathbf{r})} \frac{dn(\mathbf{r})}{dn_i} d\tau, \quad (2.86)$$

Azaz, a sajátértékek a teljesenergia betöltésszám szerinti deriváltjai. A kicserélődési-korrelációs energia a sűrűség funkcionálja, amely a (2.86) egyenletben megjelenik, mint $\frac{dE_V[n]}{dn(\mathbf{r})}$ egyik tagja, amely éppen a (2.85) egyenletben leírt $V_{xc}(\mathbf{r})$ -t adja. Mivel $V_{xc}(\mathbf{r})$ tartalmaz egy „válaszfüggvény részt”, amely nem-folytonosan változhat az állapotok között, ez ugrásokhoz vezethet a különböző sajátenergiákban. Ez a jól ismert „tiltottsáv diszkontinuitás”. Ebből következik, hogy *általában az alapállapot* KOHN–SHAM-potenciálfüggvényből kapott sajátértékek nem adják vissza a szigetelő tiltottsávját. Ugyanakkor hozzá kell tennünk, hogy *egzakt kicserélődési-korrelációs funkcionál esetén* kimutatható [67], hogy a legmagasabb betöltött állapot a rendszer valódi ionizációs energiája *véges rendszerekre*. A kötött rendszer hosszútávú elektronsűrűségének aszimptotikus viselkedését a legmagasabb energiájú betöltött állapot határozza meg; mivel az elektronsűrűséget egzaktnak tételezzük fel, emiatt ennek a sajátenergiának is egzaktnak kell lennie. A többi sajátértékre viszont nem garantált a pontos eredmény a KOHN–SHAM-elméleten belül.

2.4.4. A hagyományos sűrűségfunkcionál-módszerek

Mint fent említettük, a kicserélődési-korrelációs energia explicit megadása elengedhetetlen a sokelektron-rendszer megoldásához. A kicserélődési-korrelációs energia egzakt alakját nem ismerjük, ezért közelítéseket kell alkalmaznunk. A hagyományos sűrűségfunkcionál-módszerek nagyon egyszerű közelítéseket használnak: a lokálissűrűség-közelítést és az általános gradiens-korrigált közelítést. Először az egyszerűbb lokálissűrűség-közelítés módszerét ismertetem.

A lokálissűrűség-közelítés, azaz LDA-módszer

Lokálissűrűség-közelítésként

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) \approx \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) = E_{xc}^{LDA}[n] \quad (2.87)$$

közelítést értjük, ahol $\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))$ az n sűrűségű *homogén elektrongáz* kicserélődési-korrelációs energiasűrűsége. Más szavakkal, az $\mathbf{r}$ pontban kicseréljük az egzakt kicserélődési-korrelációs energiasűrűséget az adott pontnál levő konstans n sűrűségű homogén elektrongázéval. Ezt angol betűszóval LDA közelítésnek nevezzük (*Local Density Approximation*). Ekkor a kicserélődési-korrelációs potenciál:

$$\begin{aligned} V_{xc}^{LDA} &= \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial (n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})))}{\partial n(\mathbf{r})} = \\ &= \epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial (\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})))}{\partial n(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.88)$$

KOHN és SHAM megmutatta, hogy ez a közelítés az egzakt értékekhez közeli eredményeket két esetben ad. Az egyik a lassan változó sűrűségek esete, ahol a közelítés jellegéből adódóan bizonyul igen jónak. A másik a nagy sűrűségek esete, ahol a kinetikus energiasűrűség nagyobb a kicserélődési-korrelációsénál, s ezért az $E_{xc}[n]$ -ben jelentkező hiba nem játszik jelentős szerepet.

Molekulák esetén, az atommagnál a töltéssűrűség nagy és a környezetében lassan változó. Viszont – a kémiai tulajdonságok szempontjából – a mag és annak környezete nem annyira fontos, mint az atomok közötti tartományban, ahol a sűrűség se nem nagy, se nem lassan változó. Mindezek ellenére az LDA igen sikeresnek bizonyult a szilárdtestek igen sok tulajdonságának – úgy mint a kötéstávolságok, rezgési frekvenciák, stb. – meghatározására.

Az alábbi három megfontolás világíthat rá, hogy az LDA miért bizonyult a közelítés határain túlmenően is jó közelítésnek:

1. Az $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ hosszútávolságú kölcsönhatás, s így egy elektron és a kicserélődési-korrelációs lyuk közötti kölcsönhatásban a teljes töltés játsza a fontos szerepet és nem az n_{xc} precíz eloszlása. Az LDA közelítésben, ahol az n_{xc} -t a homogén, kölcsönható elektrongáz párkorrelációs függvényéből számítjuk, természetesen teljesül a (2.84) összegszabály. A gradiens kiterjesztés szisztematikus – HOHENBERG és KOHN által eredetileg javasolt módon történő [62] – fejlesztése éppen ezen összegszabály figyelmen kívül hagyása miatt nem vezetett sokáig jó eredményre (ld. gradiens korrigált funkcionálok).
2. Az n_{xc} gömbi átlagolása a teljes energiát függetlenné teszi a töltéskiürülés szögfüggésétől. Erre nézve GUNNARSON, JONSON és LUNDQVIST végeztek csak a kicserélődési lyukra vonatkozó számításokat 1979-ben. Azt találták, hogy bár az LDA igen rosszul írja le a lyuk alakját, a gömbi átlagok mégis igen jó közelítését adják annak [68].
3. Az $\epsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))$ az n változásaira nézve igen gyengén érzékeny függvény, hiszen a sűrűségtől való függése $\sim n^{1/3}$ [62].

Itt megjegyzem, hogy a (2.88) egyenletben szereplő kicserélődési-korrelációs energiát könnyű kiterjeszteni spinpolarizált esetre. Ebben az esetben a kicserélődési-korrelációs energia a felfelé és lefelé álló spinű elektronok alkotta sűrűségtől függ. Ezt vagy így adhatjuk meg, $E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_{xc}[n^\alpha(\mathbf{r}), n^\beta(\mathbf{r})]$ vagy bevezetünk egy tört-spinpolarizációs függvényt, $\xi(\mathbf{r})$ -t:

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{n^\alpha(\mathbf{r}) - n^\beta(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}, \quad (2.89)$$

és ekkor $E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_{xc}[n(\mathbf{r}), \xi(\mathbf{r})]$, ahol $n^\alpha(\mathbf{r}) + n^\beta(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$.

Az kicserélődési-korrelációs energia LDA esetén

Az LDA a homogén elektrongáz elektronsűrűségét használja. A homogén elektrongázt egyetlen mennyiséggel, a sűrűséggel tudjuk meghatározni, $n = N_e/\Omega$, ahol N_e az elektronszám és Ω az elektrongáz térfogata. Ezt kifejezhetjük egy r_s paraméterrel is, amely annak a gömbnek a sugarát adja meg, amelyben átlagosan egy elektron tartózkodik:

$$\frac{4\pi}{3}r_s^3 = \Omega/N_e = \frac{1}{n}; \text{ vagy } r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \quad (2.90)$$

A HARTREE–FOCK-elméletet felhasználva a homogén elektrongáz kicserélődési-energiája illetve sűrűsége egzaktul, analitikus formában meghatározható:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} / r_s \approx -\frac{0,4582}{r_s} \quad (2.91)$$

Spinpolarizált esetben célszerű a tört-spinpolarizációs függvénnyel megadni a kicserélődési-energiásűrűséget:

$$\varepsilon_x(n, \xi) = \varepsilon_x(n, 0) + [\varepsilon_x(n, 1) - \varepsilon_x(n, 0)] f_x(\xi), \quad (2.92)$$

ahol

$$f_x(\xi) = \frac{1}{2} \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2^{1/3} - 1} \quad (2.93)$$

A homogén elektrongáz korrelációs-energiáját illetve energiasűrűségét csak különböző közelítések mellett vagy numerikus eredményekhez való illesztésből kaptak meg. CEPERLEY 1978-ban, majd 1980-ban CEPERLEY és ALDER számították ki a homogén elektrongáz energiáját a sűrűség igen nagy tartományára ($1 \leq r_e \leq 200$) [69, 70] kvantum Monte Carlo szimulációval. Ez és a későbbi kvantum Monte Carlo szimulációk [71–73] lényegében teljesen megadták az egzakt korrelációs energiát mind a spinátlagolt, mind a spin-polarizált esetekre. Ezeket az eredményeket illesztették az egy r_s -től függő energiasűrűség felírásához: $\varepsilon_c(r_s)$. A két leggyakrabban használt parametrizációt ezekre az eredményekre a PERDEW és ZUNGER (PZ) [74] illetve VOSKO, WILKES és NUSIAR (VWN) [75] készítették el, amelyek nagyon hasonló eredményeket adnak. Mindkét funkcionál egy interpolációt tételez fel a tört-spinpolarizációra. ORTIZ és BALONE kvantum Monte Carlo eredményei szerint [71] a VWN funkcionál a köztes polarizáció esetére valamivel jobban működik. Mindegyik esetben a korrelációs potenciálfüggvényt a

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad (2.94)$$

egyenlet adja meg.

A PZ formula [74]:

$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0,1423/(1 + 1,09529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s) & r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \cdot \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \cdot \ln r_s & r_s \leq 1 \end{cases} \quad (2.95)$$

$V_c(r_s)^{\text{PZ}}$ -t nem adjuk itt meg expliciten, mert nagyon hosszadalmas, de könnyen számítható a (2.94) összefüggést felhasználva. A tört-spinpolarizáció esetén feltételezték, hogy a korrelációra ugyanaz az alakja, mint a kicserélődés esetén a (2.92, 2.93) egyenletek szerint. A disszertációmban a DFT-LDA közelítésen belül a PZ formulát használtam.

Az általánosított gradiens közelítés, azaz GGA módszerek

Az LDA-módszerek relatív sikerén felbuzdulva különböző általánosított-gradiens közelítéseket (Generalized Gradient Approximation) dolgoztak ki, amelyekből azt várták, hogy az LDA-módszernél pontosabb eredményeket adnak. A GGA-módszerekben a kicserélődési-korrelációs energia már nem csak a homogén elektrongáz sűrűségétől, hanem annak gradiensétől is függ. *A tapasztalatok szerint a GGA módszerekkel pontosabban meg lehet kapni a molekulák képződési és kötési energiáját, ugyanakkor az optikai tulajdonságokat hasonlóan pontatlanul adja vissza, mint az LDA-módszer. Ez nem meglepő, hiszen a GGA-módszer is alapvetően az alapállapotot leíró DFT-eljárás.*

Az LDA-módszer kiterjesztésében az első lépés az volt, hogy a kicserélődési-korrelációs energiafunkcionál már függ a sűrűség gradiensének nagyságától ($|\nabla n|$) és n -től is minden egyes pontban. Ezt a kiterjesztést már KOHN és SHAM is szorgalmazta [63]. Azonban kiderült, hogy ez az egyszerű kiterjesztés nem javított az LDA eredményeken. Ennek fő oka az volt, hogy pl. a kicserélődési-korrelációs lyukra vonatkozó összesszabályt megsérti ez az eljárás.

Az *általánosított* gradiens kiterjesztés éppen azt jelenti, hogy megpróbálunk olyan funkcionálokat előállítani, amelyek teljesítik a megfelelő feltételeket. Célszerű a GGA-funkcionálokat az alább módon definiálni:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\alpha, n^\beta] &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n^\alpha, n^\beta, |\nabla n^\alpha|, |\nabla n^\beta|, \dots) \equiv \\ &\equiv \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{LDA}(n) F_{xc}(n^\alpha, n^\beta, |\nabla n^\alpha|, |\nabla n^\beta|, \dots), \end{aligned} \quad (2.96)$$

ahol F_{xc} dimenzió nélküli függvény, míg $\varepsilon_x^{LDA}(n)$ a nempolarizált homogén elektrongáz kicserélődési energiája, amit az LDA-módszer leírásánál már megadtunk ((2.91) egyenlet).

A kicserélődési-funkcionálra könnyű belátni a „spin-skála relációt”:

$$E_x[n^\alpha, n^\beta] = \frac{1}{2} \left[E_x[2n^\alpha] + E_x[2n^\beta] \right], \quad (2.97)$$

ahol $E_x[n]$ a nempolarizált rendszer sűrűségéhez tartozó kicserélődési funkcionál. Ezért a kicserélődés esetén elég a nem-spinpolarizált $F_x(n, |\nabla n|)$ -t megvizsgálni. Érdekes dimenzió nélküli m -drendű redukált sűrűséggradienssel továbbdolgozni:

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}}. \quad (2.98)$$

Itt $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ a Fermi-hullámszám. $k_F r_s$ függésének következtében s_m egyenesen arányos a sűrűség m -drendű részleges variációjával, normálva azt az elektronok átlagos távolságával, r_s -sel. A fentiek

alapján az első derivált függvénye így néz ki:

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla n|}{2(2\pi/3)^{1/3}r_s}, \quad (2.99)$$

Az F_x sorfejtésében az alacsonyabbrendű tagokat analitikusan számíthatjuk:

$$F_x = 1 + \frac{10}{81}s_1^2 + \frac{146}{2025}s_2^2 + \dots \quad (2.100)$$

Számos $F_x(n, s)$ formulát dolgoztak ki. Ezek közül hármat emelünk ki, amelyek közül leginkább az utóbbi kettőt használják elterjedten: BECKE-féle (B88) [76], PERDEW és WANG (PW91) [77], valamint PERDEW, BURKE és ENZERHOF (PBE) [78]. Ez utóbbit később újra-optimalták, amelyet „revidiált” PBE módszernek neveznek (rPBE) [79]. A GGA módszerek osztályozásához érdemes az F_x^{GGA} -t s függvényében megvizsgálni, amely alapján két tartományt találunk: 1) kis s esete, ($0 < s < 3$); 2) nagy s esete, ($s > 3$). Az 1) tartományban az összes GGA módszer szinte teljesen egyforma F_x^{GGA} -t mutat. *Ez az oka annak, hogy a különböző GGA módszerek hasonló javulást mutatnak az LDA-hoz képest sok konvencionális rendszerre, amelyekben kicsi a sűrűséggradiens hozzájárulása. A legfontosabb tulajdonsága az, hogy $F_x^{\text{GGA}} \geq 1$, emiatt mindegyik GGA módszerben a kicserélődési energia alacsonyabb, mint az LDA-ban.* Tipikusan az atomokban gyorsabban változik a sűrűség, mint a kondenzált anyagokban, amely a kicserélődési energiát jobban csökkenti az atomokban, mint a molekulákban vagy a szilárdtestekben. *Ez a kötési energiák csökkenéséhez vezet, korrigálva az LDA-féle kötési energiák felülbecslését. Emiatt a GGA-féle kötési energiák jóval közelebb esnek a kísérleti eredményekhez, mint az LDA-val kapottak.*

A GGA-módszerek a 2) tartományban térnek el egymástól jelentősen. Ennek oka az, hogy más fizikai feltételt rendeltek az $s \rightarrow \infty$ határhoz. A B88-GGA-ban, $F_x^{\text{B88-GGA}}(s) \sim s/\ln(s)$ -t választották, amellyel a korrekt kicserélődési sűrűséget visszkapjuk ($\epsilon_x \rightarrow -1/2r$) [76]. A PW91-GGA-ban az $F_x^{\text{PW91-GGA}}(s) \sim s^{-1/2}$ kielégíti az ún. Lieb-Oxford feltételt (ld. [78]) és a nem-uniform skálázás feltételét, amelyet abban az esetben kell kielégítenie, ha a megfelelő határértéket akarjuk megkapni egy vékonyrétegre vagy egydimenzióban [77]. A PBE-GGA esetén a nem-uniform skálázás feltételét elvetették, hogy egy egyszerűbb parametrizációt tudjanak megvalósítani: $F_x^{\text{PBE-GGA}}(s) \sim \text{konstans}$. Ezen különböző közelítések is rámutatnak arra, hogy nagy gradienssűrűség tartományába eső helyes függvényt nem ismerjük, és ha valamelyik GGA-funkcionál egy adott fizikai tulajdonságot jól ír le, az nem jelent garanciát arra, hogy egy másik tulajdonság esetén is jó eredményeket produkál.

A korrelációs-energiát nehezebb analitikus formába önteni, mint a kicserélődési-energiát, de a teljesenergiához való járuléka tipikusan sokkal kisebb, mint a kicserélődési-energiának. Nagy sűrűségnél a gradiens legalacsonyabb sorfejtési tagjai (ld. [78]):

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{\text{LDA}}(n)}{\epsilon_x^{\text{LDA}}(n)} (1 - 0,21951s_1^2 + \dots). \quad (2.101)$$

Nagy sűrűséggradiens esetén a korrelációs-energia nagysága lecsökken, és eltűnik $s_1 \rightarrow \infty$ esetén. Ez a csökkenés kvalitatíve helyes, hiszen a nagy gradiens erős bezáró potenciálisenergiával van összefüggésben, amely megnöveli az energianívók közti távolságot és lecsökkenti a kölcsönhatást. A különböző GGA-funkcionálok itt nem adom meg expliciten, mert körülményes leírni, de azokat az irodalomban megtalálhatjuk [76–79]. Ezen korrelációs funkcionálok nagyon hasonló függvényt használnak. Itt megjegyzem, hogy elsősorban a kvantumkémiaiban gyakran használják a fent említett korrelációs funkcionálok mellett az ún. LYP-funkcionált, amelyet a pályafüggő COLE–SALVETTI-funkcionálból [80] fejlesztett ki LEE, YANG és PARR [81]. Számításaimban a DFT-PBE módszert használtam a ponthibák vizsgálatában a PZ által parametrizált DFT-LDA módszer mellett.

2.4.5. Hibridfunkcionálok

A csatolási konstans integrálási forma a kicserélődési-korrelációs energia kiszámítására az alapja azon funkcionálok családjának, amelyeket röviden „hibridfunkcionáloknak” neveznek. A hibridfunkcionálokban a pályafüggő (nem-lokális) HARTREE–FOCK-kicserélődést kombinálják a DFT elméletben használt kicserélődéssel és korrelációval. A kvantumkémiaiban rendkívül népszerűvé vált a hibridfunkcionálok használata az 1990-es évek végétől, mert ezen hibridfunkcionálok meglehetősen jól visszaadják a gerjesztési energiákat. Ez nem teljesen meglepő, hiszen a DFT módszerek alapvetően túl kicsi, míg a HARTREE–FOCK-módszer túl nagy tiltottsávot adnak a félvezetőkre a különböző közelítések miatt, ezért azok kombinációja már jól megközelítheti a kísérleti értéket. Az első hibridfunkcionálok tisztán a HARTREE–FOCK-kicserélődést és a DFT kicserélődés-korreláció valamely lineáris kombinációját jelentették, ahol az együtthatókat általában félempirikusan határozták meg. Később olyan hibridfunkcionálokat is kifejlesztettek, ahol már nem a szokásos HARTREE–FOCK-kicserélődést használták, hanem annak Coulomb-kölcsönhatás jellegű tagját egy félempirikus levágási hosszal *árnyékolták*. Így a HARTREE–FOCK-kicserélődés csak rövid távolságon belül, míg azon túl a DFT funkcionálok domináltak. Ez a módszer már átvezet az ún. *hatótávolságban szeparált funkcionálokhöz*. Legújabbán már három különböző távolságra bontják szét a kicserélődési-korrelációs funkcionált, amely részben árnyékolt HARTREE–FOCK-kicserélődést, részben DFT funkcionálokat tartalmaz. Ide tartozik a diszperziós kölcsönhatások számításának problémája: a szokásos DFT korrelációs funkcionálok nem helyesek a távoli tartományokban, ezért újabban a rövid tartományban a szokásos DFT funkcionált használják, míg a távolabbi tartományban a korrelációt perturbációs számítással határozzák meg. Az alábbiakban röviden ismertetjük a különböző hibridfunkcionálokat.

Egyszerű hibridfunkcionálok

A hibridfunkcionálokat a (2.79) egyenlet közelítéseiből származtatjuk, ahol a λ csatolási konstans végpontjainál ismert megoldásokat felhasználjuk. $\lambda = 0$ felel meg a HARTREE–FOCK-kicserélődési energiának. BECKE azt találta [82], hogy $\lambda = 1$ teljes csatolás esetén érvényes leginkább az az LDA és GGA

funkcionálok potenciálfüggvényre. Emiatt azt javasolta, hogy a (2.79) integrált „fele-fele” módon érdemes közelíteni λ -tól való lineáris függést feltételezve:

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_x^{\text{HF}} + E_{xc}^{\text{DFA}}), \quad (2.102)$$

ahol DFA egy LDA vagy GGA funkcionált jelöl. Később BECKE olyan parametrizációt fejlesztett ki, amely sok molekulára ad pontos eredményt [83]. Ezt a funkcionált B3P91-nek nevezte el, amely három-paraméteres funkcionál a HARTREE–FOCK-kicserélődést, a Becke-féle kicserélődést (B88) és a PERDEW–WANG korrelációt (PW91) keveri össze. Talán a legnépszerűbb hibridfunkcionál, a B3LYP, amely a LYP korrelációt [80,81] is használja. Ezen hibridfunkcionálok definíciója

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{LDA}} + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{DFA}}) + a_x E_x^{\text{B88}} + a_c E_c, \quad (2.103)$$

ahol az a_0 , a_x és a_c együtthatókat empirikusan illesztik, hogy a megfelelően megválasztott atomok és molekulák adatait reprodukálják. Egészen pontosan a B3LYP funkcionált így adhatjuk meg:

$$E_x^{\text{B3LYP}} = 0,8E_x^{\text{LDA}} + 0,2E_x^{\text{HF}} + 0,72\Delta E_x^{\text{B88}}, \quad (2.104)$$

ahol ΔE_x^{B88} a gradiens-korrekcója a B88 kicserélődési energiának. A B3LYP korrelációs funkcionál pedig:

$$E_c^{\text{B3LYP}} = 0,19E_c^{\text{VWNIII}} + 0,81E_c^{\text{LYP}}, \quad (2.105)$$

ahol E_c^{VWNIII} a Vosko-Wilk-Nusiar III [75] korrelációs energia. Bár ezt a funkcionált elsősorban kvantum-kémikusok használják (nem-periódikus kódokra fejlesztették ki elsősorban), később megvizsgálták, hogy a B3LYP funkcionál milyen eredményeket ad különböző félvezetők tiltotsávjára [84]. Azt találták, hogy „tisztá” DFT funkcionálokhoz képest a B3LYP funkcionál a kísérleti tiltotsávot sokkal nagyobb pontossággal reprodukálja [84]. Utána BECKE egy egyszerűbb hibridfunkcionált javasolt [85], amely egyetlen keverőparamétert tartalmazott:

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{DFA}} + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_{xc}^{\text{DFA}}), \quad (2.106)$$

ahol a_0 -al az egzakt HARTREE–FOCK-kicserélődést keverjük hozzá az általunk választott DFT funkcionálhoz (DFA). BECKE a választott korrelációs funkcionál függvényében azt találta, hogy $a_0 = 0,16$ vagy $a_0 = 0,28$ értékek mellett az adott molekulahalmazra (ún. G2-halmaz) a molekulák kísérleti ionizációs energiáját és egyéb tulajdonságait nagy pontossággal megkapta. A disszertációmban olyan hibridfunkcionált használtam a szilíciunkarbidbeli hibák számításában, ahol a DFT-LDA funkcionálhoz $a_0 = 0,20$ arányban kevertem hozzá a HARTREE–FOCK-kicserélődést.

A csatolási-konstans integrálás közelítést PERDEW és munkatársai olyan hibridfunkcionálok generálására használták, amelyet kizárólag elméleti úton próbáltak származtatni perturbációs számítást használva [86]. Azt a következtetést vonták le az $E_{xc}(\lambda)$ λ -függéséből, hogy a HARTREE–FOCK-kicserélődést

1/4 arányban kell hozzákeverni a DFT funkcionálokhoz:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_{xc}^{DFA}). \quad (2.107)$$

Ezt a formulát a $E_{xc}^{DFA} = E_{xc}^{GGA-PBE}$ funkcionállal használva azt találták, hogy a különböző molekulákra számított tulajdonságok nagyjából ugyanolyan pontosságot mutattak, mint a több-paraméterrel illesztett bonyolultabb funkcionálok [87]. Ezt a funkcionált gyakran PBE0 vagy PBEh funkcionálnak hívják.

Hatótávolságban szeparált hibridfunkcionálok

A hatótávolságban szeparált hibridfunkcionálok kifejlesztésében két tényező játszott szerepet: 1) a hatékony, de egyben pontos eredményeket szolgáltató funkcionálok előállítása, 2) a megfelelő határesetekben közelítsék a funkcionálok az elméletből származó határfüggvényeket. Ebben az összefoglalóban elsősorban az 1) esetre koncentrálok, mert a disszertációmban ehhez kapcsolódó funkcionált használtam. A hibridfunkcionálokban a HARTREE–FOCK-kicserélődést (HFX) használjuk, amely alapvetően egy Coulomb-jellegű ($1/r$) kölcsönhatást tartalmaz. Ez a kölcsönhatás kiterjedt rendszerek esetén (mint a szilárdtestek is) a rendszertől függően nagyon lassan csenghet le, néhány Ångströmtől akár néhány 100 Ångströmig terjedhet. Ennek kiszámítása nagyon nehézkes. Erre a problémára egy jó megoldást jelenthet *árnyékolt* Coulomb-kölcsönhatást használni a HFX magjában [88, 89]. Bevezetve az árnyékolási hossz inverzét (ω) az árnyékolt Coulomb-kölcsönhatást felbonthatjuk egy rövidtávú ($S_\omega(r)$) és egy hosszútávú ($L_\omega(r)$) tagra:

$$\frac{1}{r} = S_\omega(r) + L_\omega(r) = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad (2.108)$$

ahol $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, az $\text{erfc}(r)$ és $\text{erf}(r)$ függvények a komplementer és a sima hibafüggvények. $2/\omega$ felel meg annak a karakterisztikus hosszúnak, amelynél a rövidtávú kölcsönhatás elhanyagolhatóvá válik. Ekkor az eredeti PBE0 funkcionált úgy módosították, hogy a HFX-t csak rövidtávon érvényesítették:

$$E_{xc} = \frac{1}{4}E_x^{HF, sr, \omega} + \frac{3}{4}E_x^{PBE, sr, \omega} + E_x^{PBE, lr, \omega} + E_c^{PBE}, \quad (2.109)$$

ahol (sr) és (lr) jelölik a rövidtávú illetve hosszútávú HFX vagy PBEx funkcionálokat. A PBEx funkcionálban 2.108 egyenlet szerint lehet szeparálni a rövid és hosszútávú kölcsönhatást [88, 89]. Ezt a funkcionált röviden HSE03 vagy HSE funkcionálnak nevezik. A levágási hossz inverzét (ω) megfelelően választott molekulák adataihoz illesztették a számításokban, tehát ilyen értelemben ez egy félempirikus funkcionál. Kezdetben $\omega = 0,15 \text{ bohr}^{-1}$ -t választottak [88]; a szilárdtestekre a legújabb optimalás szerint $\omega = 0,11 \text{ bohr}^{-1} \sim 0,3 \text{ Å}^{-1}$ adja a legjobb eredményeket [90], amelyet HSE06 funkcionálnak neveznek. A szilárdtestekre kapott eredményeket a következő alfejezetben foglalom össze.

Hibridfunkcionálok alkalmazása különböző szilárdtestekre

A fentiek során megismerkedtünk az elméletből levezetett PBE0, a félempirikus B3LYP egyszerű hibridfunkcionálok, illetve a HSE03 félempirikus levágási hosszt tartalmazó hatótávolságban szeparált hibridfunkcionállal. Nagypontosságú számításokat végezve az alábbi következtetésre jutottak MARSMAN és munkatársai [91], amikor szilárdtestek szerkezeti, termokémiai és elektromos tulajdonságait határozták meg ezekkel a funkcionálok, összehasonlítva a hagyományos (fél)lokális sűrűségfunkcionálok:

1. a PBE féllokális funkcionállal összehasonlítva a PBE0 és HSE03 hibridfunkcionálok jobban írják le a szilárdtestek szerkezeti tulajdonságait: a rácsállandót kevésbé becsülik felül és a megfelelő „bulk modulus” értékét így kevésbé becsülik alul. A B3LYP hibridfunkcionál kicsit rosszabbul teljesít, mint a PBE, többnyire a d -pályákat tartalmazó fémek helytelen leírása miatt.
2. A szilárdtestek atomizációs energiáinak leírása a PBE szinten adja a legjobb eredményeket. A PBE általában alulbecsüli az atomizációs energiákat, amely hibát a hibridfunkcionálok továbbnövelik. Az utóbbiak alulteljesítenek a fémekre, a B3LYP esetén drámai mértékben. Ráadásul, a B3LYP a kis és közepes méretű tiltotsávú anyagokra is túl alacsony értékeket ad. A fémeket nem számítva, a PBE0 és HSE03 hasonló eredményeket ad, mint a PBE.
3. A képződéshők esetén a hibridfunkcionálok lényeges javulást mutatnak a PBE-hez képest. Míg a PBE a képződéshőkre jelentős alulbecslést ad, addig a hibridfunkcionálok sokkal jobb eredményeket mutatnak. Különösen a B3LYP funkcionál ad kiváló egyezéseket a kísérleti értékekkel, ami valószínűleg szerencsés „véletlen”; a B3LYP félempirikus hibridfunkcionált a képződéshőkre jól optimalták.
4. *A konvencionális DFT funkcionálokkal szemben, a PBE0 és HSE03 lényegesen pontosabb tiltotsávokat ad a szilárdtestekre.* A HSE03-mal kapott tiltotsávok a kis- és közepes tiltotsávú anyagokra kiváló egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel. A nagyon széles tiltotsávú anyagokra (AlN, SiO₂: $E_g > 6$ eV) a tiltotsávot alulbecsüli, de jóval kisebb mértékben, mint a szokásos DFT funkcionálok. A PBE0 felülbecsüli a kis- és közepes tiltotsávú anyagok tiltotsávját, míg szintén alulbecsüli azt a nagyon széles tiltotsávú anyagokra. Mind a PBE0 és HSE03 túlbecsüli a fémek sáv szélességét.
5. A hagyományos DFT funkcionálok nem tudják helyesen leírni az átmeneti fénoxidok szerkezeti és elektromos tulajdonságait: alulbecsülik a rácsállandót, a lokális mágneses momentumot és tiltotsávot. Patalogikus esetekben néhány fénoxidot fémesnek találnak félvezető helyett. Ez abból adódik, hogy a (fél)lokális sűrűségfunkcionálok a $3d$ állapotokat túlságosan „szétkeni”, és magasan lesz az energiájuk. Köztudottan a HARTREE–FOCK-közelítésben általában, így a hibridfunkcionálokban is van egy tendencia arra, hogy a pályák lokalizáltabbak. Ez magyarázza a fénoxidok hibridfunkcionálok általi leírásában tapasztalt javulást. Különösen a HSE03 ad a fénoxidok rácsállandójára és lokális mágneses momentumaira a kísérleti értékekkel kiválóan egyező értékeket.

6. A hibridfunkcionálok valamelyes fejlődést mutatnak a konvencionális DFT funkcionálokhoz képest a d -fémek felületére adszorbeáló CO-molekula leírását illetően: a hibridfunkcionálok csökkentik azt a tendenciát, hogy az adszorpció az üreges részekben történik a felület teteje helyett. Az eredmények azonban nem kielégítőek. Számos rendszerre a hibridfunkcionálok még mindig rossz adszorpciós helyet adnak és/vagy túl nagy adszorpciós energiát (különösen a platina esetén). Ez a hiba összefüggésben van a fémek d -sávjainak felülbecslésével.

Összességében megállapítható, hogy a PBE0 és HSE03 funkcionálokban használt 1/4-es HARTREE–FOCK-kicserélődés a fémek esetén túl „erős” kicserélődést okoz, míg az erősen széles tiltotsávú anyagokban túl „gyengét”. Ennek oka az, hogy a fémekben a dielektromos állandó nagy, ami erőteljesen leárnyékolja az elektronok közötti kicserélődési kölcsönhatást, míg az erősen széles tiltotsávú anyagokban a dielektromos állandó kicsi, és ott a kicserélődési kölcsönhatás megnő. Ennek megfelelően a fémek esetén csak nagyon kis keverési arányt kellene alkalmazni, az erősen széles tiltotsávú anyagokban pedig nagyobb. Levonható az a következtetés, hogy az 1/4-keverésű hibridfunkcionálok nem adnak univerzálisan jó eredményt a tiltotsávra tetszőleges szilárdtest esetén. Ugyanakkor a molekulák adataira optimált B3LYP félempirikus funkcionál sem jelent jó megoldást. Amennyiben nem határfelületen levő problémát vizsgálunk, indokolt lehet, hogy az egyszerű egyparaméteres hibridfunkcionálban a keverőparamétert félempirikus módon illesszük a vizsgált szilárdtest kísérleti tiltotsáv-szélességéhez [92, 93]. A HSE03 árnyékolási hosszát kissé megváltoztatva nyerték a HSE06 funkcionált, amely a kis és közepesen széles tiltotsávú anyagok tiltotsávját nagyon pontosan visszaadja. A gyémántbeli hiba vizsgálatára emiatt ezt a funkcionált alkalmaztam.

A következő alfejezetekben azt mutatom meg, hogy milyen *praktikus* módszerek vannak arra, hogy a DFT és hibridfunkcionál közelítéseken belül egy adott szilárdtestre a különböző fizikai tulajdonságokat ki tudjam számítani. A fenti közelítésekben még mindig differenciálegyenletekkel dolgozunk, amelyek analitikus megoldása nem keresztülvihető. Emiatt az elektronrendszert valamilyen ismert bázisfüggvényeken keresztül fogjuk kifejezni, hogy a differenciálegyenlet rendszerét úgy alakíthassuk át, hogy algebrai módszerekkel meg tudjuk azokat oldani.

2.5. A törzselektronok kezelése

Az előző fejezetekben megadott közelítések nagyon időigényes számításokat jelentenek, ezért érdemes gondolkodni azon, hogyan lehetne a számítási időt úgy csökkenteni, hogy az explicite számolt elektronszámot megpróbáljuk lecsökkenteni. Ez a fejezet evvel a témakörrel foglalkozik, mielőtt az explicite számolt elektronok bázisfüggvényeit tárgyalnám. A tapasztalatok szerint a törzselektronok szorosan kötnek az atommagjukhoz, és a kémiai kötés kialakításában nem vesznek részt. Itt rögtön megjegyezendő, hogy az elektronrendszer törzs- és vegyértékelektronokra való szétválasztása nem mindig egyértelmű. A viszonylag alacsonyrendszámú elemek esetén a teljesen betöltött héjú törzsnívók sokkal mélyebben vannak energiában, mint a nyílthéjú vegyértékelektronok. Ugyanakkor nagyobb rendszámú fémek esetén pl. a

teljesen lezárt $3s3p$ pályák még kölcsönhatásba tudnak lépni (ha gyengén is) a környező atomok pályáival, vagy erősen hatnak a sajátatom vegyértékelektronjaira a megváltozott környezetben. Ezért a $3d4s$ nyíltfémjű vegyértékpályák mellett sokszor célszerű a $3s3p$ pályákat is a vegyértékpályák közé bevenni. Ezeket a pályákat gyakran „féltörzs”-pályáknak („semicore states”) is nevezik. Bár az atommaghoz szorosan kötő törzselektronok valóban nem vesznek részt a kémiai kötésben, de számos olyan fizikai tulajdonság van, amelyet csak a teljes elektronrendszer figyelembe vételével lehet megkapni. Egyik triviális példa az ún. kémiai eltolódás. A kémiai eltolódás azt az egyszerű jelenséget írja le, hogy a szabad atom törzsnívói elcsúsznak egy molekulában vagy szilárdtestben, mert a többi atommag és elektron átlagos potenciálja hat rá. Attól függően, hogy milyen atomok veszik körül, más és más lesz a törzsnívók eltolódása. Nyilván, ha a törzselektronok egyelektronenergiáját nem számítjuk ki közvetlenül, akkor ezt az eltolódást nem tudjuk meghatározni. A másik példa az atomok hiperfinom állandója, ahol a paramágneses elektronállapot esetén az atom mágneses sűrűségét az atommag közvetlen közelében kell meghatározni, azaz ott a lehető legpontosabban kell leírni a spinsűrűséget. A spinsűrűség az atommag közelében viszont éppen a spin-polarizált teljes elektronrendszer *pontos* leírását követeli az atommag közvetlen környezetében, amelyet a pszeudopotenciálok nem tudunk megtenni. A legegyszerűbb megoldás erre a problémára az, hogy egyszerűen a törzselektronokat is expliciten számoljuk. Például lokalizált bázisú kódokban a 6-31G bázis jelölésben a „6” azt jelenti, hogy 6 darab GAUSS-függvénnyel közelítjük a törzselektron pályáját. Kvantumkémiai kódokban gyakran valóban *teljeselektron-bázist* használnak. Ez a periódusos táblázat második sorában végülis annyit jelent, hogy két elektronnal többet számolnak atomonként (az $1s$ pálya két elektronja), mintha azokat pszeudopotenciálba rakták volna be. Viszont az atomonkénti elektronszám a periódusos táblázat sorszámának növekedésével jelentősen nő, és így a számítási idő is lényegesen nagyobb lesz. A számítási idő csökkentése érdekében ezért célszerű annyi elektronthéjat a pszeudopotenciálba rakni, amennyit csak lehetséges. Visszatérve az eredeti problémára, nevezetesen, hogy a pszeudopotenciál módszerek segítségével a teljeselektron-problémák megoldhatóak-e, a válasz az, hogy igen: egy egyszerűbb megoldás esetén a teljeselektron-rendszer *rekonstruálható* az atommag helyén *bizonyos megkötések mellett*. A legújabb módszer, amelyet röviden PAW-módszernek hívnak, egyesíteni tudja a teljeselektron-rendszer pontosságát és a pszeudopotenciál-módszerek gyorsaságát. A különböző pszeudopotenciálokat és a PAW-módszert a következő alfejezetekben írom le részletesen.

2.5.1. Az atomi pszeudopotenciálok elmélete röviden

Tekintsünk egy izolált atomot, amelyhez le szeretnénk gyártani a pszeudopotenciált. A pszeudopotenciál legyártása előtt szétválasztjuk az elektronrendszert törzselektronokra és vegyértékelektronokra. Például a szénatom esetén az $1s^2$ teljesen lezárt héjat az iontörzshöz sorolhatjuk, míg a $2s^22p^2$ atomi pályákat a vegyértékhez. Röviden ezt ($[1s^2]2s^22p^2$) jelöléssel írhatjuk fel, ahol a szögletes zárójelben jelöltük a törzshéjakat. A szilícium atom esetén már a $2s2p$ héjak is teljesen zártak, így a szilíciumatomban célszerű az alábbi szétválasztás: ($[1s^22s^22p^6]3s^23p^2$), tehát itt már 10 elektron van a törzselektronok között, és

ugyanúgy csak 4 vegyértékelektront kellene explicite számítani, mint a szénatom esetén. Az izolált atomra a teljeselektronrendszerre megkaphatom a $|\psi^{(n)}\rangle$ egy-részecske állapotokat a megfelelő SCHRÖDINGER-egyenlet megoldásával. A fenti megfontolások alapján ezen egyrészecske állapotokat szétválasztjuk vegyértékállapotokra ($|\psi^{(v)}\rangle$) és törzselektronállapotokra ($|\psi^{(c)}\rangle$). Ezek ki fogják elégíteni az atomra felírt eredeti SCHRÖDINGER-egyenletet

$$\hat{H}^{sp} |\psi^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)} |\psi^{(v)}\rangle \quad (2.110)$$

$$\hat{H}^{sp} |\psi^{(c)}\rangle = \epsilon^{(c)} |\psi^{(c)}\rangle, \quad (2.111)$$

ahol $\hat{H}^{sp}$ az atom megfelelő egy-részecske ($sp = \text{„single particle”}$) HAMILTON-operátora. Ez tartalmazza $\hat{V}^{sp}$ potenciálfüggvényt, amely részben az atommag vonzó potenciálját, részben az elektron-elektron kölcsönhatást tartalmazza. Defináljunk új egy-részecske vegyértékállapotokat ($|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$) az alábbi módon:

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle + \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle \quad (2.112)$$

A $\hat{H}^{sp}$ operátorral hatva erre a függvényre a következőt kapjuk:

$$\hat{H}^{sp} |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle \hat{H}^{sp} |\psi^{(c)}\rangle = \epsilon^{(v)} \left[|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle \right] \quad (2.113)$$

Figyelembe véve, hogy $\hat{H}^{sp} |\psi^{(c)}\rangle = \epsilon^{(c)} |\psi^{(c)}\rangle$ azt kapjuk:

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}^{sp} - \sum_c \epsilon^{(c)} |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle &= \epsilon^{(v)} \left[1 - \sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle \\ \Rightarrow \left[\hat{H}^{sp} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle &= \epsilon^{(v)} |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle \end{aligned} \quad (2.114)$$

Láthatóan végeredményben egy olyan SCHRÖDINGER-egyenletet kapunk a (2.114) egyenletben, ahol a megoldandó sajátérték ($\epsilon^{(v)}$) feltűnik abban az operátorban is, amellyel hatunk $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ függvényre. Az *izolált atom esetén egy elvárt tulajdonság lesz, hogy a (2.114) egyenlet $\epsilon^{(v)}$ sajátértékek valóban megegyezzenek a (2.110) egyenlet sajátértékeivel.* Ugyanakkor nyilvánvalóan $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ nem lesz feltétlenül azonos $|\psi^{(v)}\rangle$ -vel! A (2.114) egyenletet felfoghatjuk úgy is, hogy a $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ -re az alábbi effektív potenciálfüggvény hat:

$$\hat{V}^{ps} = \hat{V}^{sp} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \quad (2.115)$$

Ezt az effektív potenciált hívják pszeudopotenciálnak ($\hat{V}^{ps}$) és ennek megfelelően a kapott $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ -t pszeudo-állapotfüggvénynek.

Mielőtt kifejténénk, hogy a fenti gondolatmenet miért hasznos számunkra, érdemes a pszeudopotenciálfüggvény és a pszeudo-állapotfüggvény tulajdonságait közelebbről megvizsgálni. Először is megállapít-

hatjuk, hogy a (2.112) egyenletben definiált pszeudo-állapotfüggvény tartalmaz egy *projektort*

$$\sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \quad (2.116)$$

amely kiprojektálja a vegyértékfüggvényekből azt a részt, amely átfed a törzsállapotokkal. Emiatt $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ -nek nincs átfedése a törzsállapotokkal, mégis az izolált atomra pontosan ugyanazokat a sajátértékeket adja, mint az eredeti vegyértékpályák. Ezenkívül, az atommag $\hat{V}^{sp}$ vonzó potenciála mellett lesz egy

$$\sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \quad (2.117)$$

tag, amely *szigorúan pozitív*, mert $\epsilon^{(v)} > \epsilon^{(c)}$ egy atomban. Emiatt ez a tag taszítóan hat a pszedo-vegyértékelektronokra, és megpróbálja kiszorítani azt atommag környezetéből. Összeségében az elektron pszeudo-állapotfüggvénye az atommag vonzó kölcsönhatását fogja érezni, amelyet *leárnyékol* a törzselektronok rendszere az atommag környezetében. Emiatt a pseudopotenciálok sokkal „simább” függvények, mint az $1/r$ szingularitással bíró atommag Coulomb-potenciálok. Az atommag környezetétől távolabb a törzsállapotok exponenciálisan lecsengenek, emiatt pszeudo-állapotfüggvény itt már a „valódi” atommag+törzselektronrendszer Coulomb-potenciálját érzi. Másképpen fogalmazva, a pseudopotenciálok bevezetésével új vegyértékállapotokat hoztunk létre, amelyek az atommag környezetében gyengébb potenciált éreznek, míg attól távolabb a szokásos potenciált. Mivel pont a távolabbi tartomány az, ahol a vegyértékelektronok létrehozzák a kötéseket, emiatt a pszeudo-állapotfüggvények megőrzik az összes lényegi fizikát²², amely a molekulát vagy szilárdtestet jellemzi. *Itt fontos kiemelni, hogy ebből a definícióból adódóan a pseudopotenciálokat az adott atommaghoz lehet hozzákötni, emiatt a különböző típusú atommagokból tetszőleges molekula vagy szilárdtest felépíthető. A megfelelő módon előállított pseudopotenciálok ezért átvihetők (transzferábilisek), és a több atomból álló rendszer atommag Coulomb-potenciál összegét egyszerűen elég a pseudopotenciáluk összegével helyettesíteni, és a rendszer SCHRÖDINGER-egyenletében csak a (pszeudo)vegyértékelektronok állapotait kiszámítani.*

A pseudopotenciáloknak van egy kellemetlen tulajdonságuk is. Ezek általában *nem-lokális* potenciálok. Hasson a pseudopotenciál projektorrésze a pszeudo-állapotfüggvényre:

$$\begin{aligned} \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \tilde{\phi}^{(v)} &= \int \bar{V}^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ \Rightarrow \bar{V}^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) \psi^{(c)*}(\mathbf{r}') \psi^{(c)}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.118)$$

ahol $\bar{V}^{ps} = \hat{V}^{ps} - \hat{V}^{sp}$. Láthatóan $\bar{V}^{ps}$ két koordinátától függ, azaz nem-lokális. Ez megnehezíti a számítást az eredeti problémához képest, hiszen az atommag eredeti Coulomb-potenciálja, V^{sp} , csak r -től függ. Ennek a problémának a kezelésére még később kitérünk. A pseudopotenciálok másik fontos tulajdonsága,

²²A bevezetésben már említettem, hogy vannak ennek korlátai, ha az atommag közelében szeretnénk pontos információt kapni.

hogy *nem egyértelműen megadhatók*. Könnyen belátható, hogy pl. az $\alpha_{c'}$ valós számokkal felírt

$$|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle = |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle + \sum_{c'} \alpha_{c'} |\psi^{(c)}\rangle \quad (2.119)$$

egyenlet által definiált új $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ pszeudo-állapotfüggvény a törzselektronok ortonormáltsága miatt ugyanúgy ki tudja elégíteni a (2.114) egyenletet, mint az eredeti $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ pszeudo-állapotfüggvény. Ez azt jelenti, hogy $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ -t nem tudjuk egyértelműen megadni, és emiatt a pseudopotenciálokat sem. Azonban ezt a tulajdonságot az előnyünkre tudjuk fordítani, ahogy ez mindjárt érthetővé válik. A pseudopotenciál előállításának menete a következő:

1. Oldjuk meg $\hat{H}^{sp} \psi^{(v)}(\mathbf{r}) = [\hat{F} + V^{\text{Coulomb}}(\mathbf{r})] \psi^{(v)}(\mathbf{r}) = \epsilon^{(v)} \psi^{(v)}(\mathbf{r})$ egyenletet; $\hat{F}$ tartalmazza a kinetikus energia operátort és az elektron-elektron kölcsönhatás operátorait, míg V^{Coulomb} az atommag vonzó potenciáljának operátora
2. Rögzítsük a pszeudo-állapotfüggvényt: $\tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r}) = \psi^{(v)}(\mathbf{r})$ $r \geq r_c$, ahol r_c az ún. levágási sugár
3. Konstruáljuk meg $\tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r})$ -t $0 \leq r < r_c$ -re, általában az alábbi feltételekkel: $\tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r})$ legyen sima és csomópontmentes; $d\tilde{\phi}^{(v)}/dr$, $d^2\tilde{\phi}^{(v)}/dr^2$ legyen folytonos r_c -nél
4. Normalizáljuk $\tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r})$ -t $0 \leq r < \infty$ -re
5. Invertáljuk az $[\hat{F} + V^{ps}(\mathbf{r})]\tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r}) = \epsilon^{(v)}\tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r})$ egyenletet!
6. $V^{ps}(\mathbf{r}) = \epsilon^{(v)} - [\hat{F}\tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r})]/\tilde{\phi}^{(v)}(\mathbf{r})$

Ennek a folyamatnak a magyarázata a következő. Azzal kezdjük, hogy megoldjuk az egy-részecske egyenleteket az atom összes törzs- és vegyértékelektronjára. Mindegyik vegyértékpályánál vesszük a számított radiális függvényét és annak megtartjuk a farokrészét²³, általában az utolsó szélsőérték elé választva a leválasztási pontot. Ha az atomokat a szokásos távolságokra helyezzük egymástól egy kristályban vagy molekulában, akkor a vegyértékelektronok ezen farokrésze fog egymással átlapolni és kölcsönhatni. Ezért a vegyértékpályák ezen részét meghagyjuk, hogy a lehető legjobban le tudjuk írni ezeket a kölcsönhatásokat. Ezt a leválasztási pontot a radiális függvényben ún. levágási sugárnak (r_c) nevezzük, és $r < r_c$ tartozik az iontörzs tartományába. Az iontörzs tartományában a vegyértékelektronok állapotfüggvényének pontos, a valóságnak megfelelő leírása már nem követelmény²⁴ a szilárdtest vagy molekula tulajdonságainak leírásában. *Meg tudjuk a pszeudo-állapotfüggvényt ezért úgy konstruálni, hogy az minél simább legyen, ne legyenek benne csomópontok, és az atommag helyén a zérushoz tartson.* Ezt el tudjuk érni megfelelő sima függvények megválasztásával úgy, hogy a levágási sugárnál a pszedo-állapotfüggvény első és második radiális deriváltja is folytonos legyen. A kapott pszeudo-állapotfüggvényt utána a teljes térre normalizálni

²³A függvény zérushoz tartó lecsengő részét szoktuk így nevezni az irodalomban.

²⁴Megint jelzem: kivéve, ha az atommag közelében kívánunk vizsgálni bizonyos fizikai tulajdonságokat, mint pl. a hiperfinomállandókat.

kell. Miután sikerült megalkotni a pszeudo-állapotfüggvényt, utána a radiális SCHRÖDINGER-egyenlet invertálásával megkaphatjuk azt a (pszeudo)potenciált, amely azt a (pszeudo)állapotfüggvényt állítja elő. Ez definíció alapján éppen a kívánt pseudopotenciál, amelyet elő szerettünk volna állítani. Most már látható, hogy a pseudopotenciálok nem-egyértelmű voltának köszönhető, hogy

1. sima vegyértékfüggvényeket használhatunk. A valódi vegyértékelektronoknak általában van csomópontjuk az atommag közelében, hogy ortogonálisok legyenek a törzsállapotokkal. A függvény simasága különösen fontos követelmény a síkhullámbázisú számításoknál.
2. a csomópontmentes és sima függvény garantálja, hogy a SCHRÖDINGER-egyenlet invertálásával előállított pseudopotenciálok végesek és simák az atommag helyén, szemben az $1/r$ szingularitással bíró eredeti Coulomb-potenciállal.

Az alábbiakban megismerkedünk a különböző pseudopotenciálokkal, és azok általánosításával, amelyben amellet, hogy a pszeudo-állapotfüggvény sima marad, az iontörzstartományban használt atomi vegyértékpályák és az azon kívül használt pszeudo-vegyértékpályák megfelelő illesztésével sikerül egy teljes-elektron-módszert megvalósítani.

2.5.2. Normatartó pseudopotenciálok

A pseudopotenciálok közül a „hagyományosnak” tekinthetők az ún. normatartó pseudopotenciálok. HAMANN, SCHLÜTER és CHIANG foglalta össze azokat a kritériumokat, amelyeknek a normatartó pseudopotenciálok megfelelnek [94]:

1. A teljeselektron- és pszeudo-vegyértékállapotok sajátértékei megegyeznek az adott atomi referencia konfigurációra.
2. A teljeselektron- és a pszeudo-vegyértékállapotfüggvények megegyeznek egy adott levágási sugáron (r_c) túl.
3. A logaritmusos deriváltja a teljeselektron- és a pszeudo-vegyértékállapotfüggvényeknek megegyezik r_c -nél.
4. Az integrált töltés r_c -n belül megegyezik mindegyik állapotfüggvényre (normatartás).
5. Az első energia szerinti deriváltja a teljeselektron- és a pszeudo-vegyértékállapotfüggvények logaritmusos deriváltjainak megegyezik r_c -nél, és emiatt minden $r \geq r_c$ -re.

Az első három pontot (ha nem is pontosan ebben a formában kimondva) már indokoltuk, és elvártuk a pseudopotenciáloktól. A dimenziómentes logaritmusos deriváltat úgy írhatjuk fel, hogy

$$D_l(\epsilon, r) \equiv r\psi'(\epsilon, r)/\psi_l(\epsilon, r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\epsilon, r), \quad (2.120)$$

ahol most az atomi függvényénél explicite jelöltük a pálya l mellékkvantumszámát.²⁵ Az r_c -n belül $\tilde{\phi}^{(v)}(r)$ radiális pszeudo-pálya különbözik a megfelelő teljeselektron partnerétől. De azt előírjuk a 4. pontban, hogy az integrált töltésük,

$$Q_l = \int_0^{r_c} dr r^2 |\psi_l(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr \phi_l(r)^2, \quad (2.121)$$

egyenlő a teljeselektron állapotfüggvényére és a pszeudo-állapotfüggvényre egy adott vegyértékállapotra. A Q_l megőrzése biztosítja, hogy a) a teljes töltés az iontörzstartományban helyes, b) *lokális potenciálú módszerek esetén*²⁶ a normalizált pszeudo-pályák egyenlőek lesznek a valódi pályával r_c -n kívül. A molekulákban és szilárdtestekben, ezeket a kritériumokat betartva biztosítani lehet, hogy a kötés tartományában (r_c -n kívül) helyes legyen a pszeudo-állapotfüggvényünk, és a pszeudopotenciál is helyes lesz ott, hiszen a potenciál, a gömbszimmetrikus töltéseloszláson kívül, csak a gömbben levő össztöltéstől függhet. Az 5. pontra azért van szükség, hogy „jó” pszeudopotenciálokat állítsunk elő. Egy molekulában vagy szilárdtestben az állapotfüggvények és sajátértékek megváltoznak, és azok a pszeudopotenciálok, amelyek teljesítik az 5. pontot, azok reprodukálják azokat a sajátértékekben bekövetkező változásokat első rendben, amelyek az ön-konzisztens potenciál megváltozásából²⁷ erednek.

A pszeudopotenciálok tárgyalásánál érdemes a pszeudopotenciált szétválasztani egy lokális (l -től független) és egy nem-lokális tagra:

$$V_l^{ps}(r) = V_{\text{local}}(r) + \delta V_l(r) \quad (2.122)$$

Mivel $r > r_c$ esetén a sajátértékek és pályák meg kell egyezzenek a pszeudo- és teljeselektron függvényeire, mindegyik $V_l(r)$ potenciál egyenlő a lokális (l -től független) teljeselektron-potenciállal, és $V_l(r) \rightarrow -\frac{Z_{\text{ion}}}{r}$ $r \rightarrow \infty$ esetén, ahol Z_{ion} az atommag rendszáma. Emiatt $\delta V_l(r) = 0$ $r > r_c$ -re és az összes hosszútávú Coulomb-kölcsönhatást tartalmazza a lokális $V_{\text{local}}(r)$. Végül, a „féllokális” operátort így írhatjuk fel:

$$\hat{V}_{\text{SL}} = V_{\text{local}}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}|, \quad (2.123)$$

ahol az Y_{lm} függvények a jól ismert komplex gömbfüggvények (atomi pályák megoldásai). A normatartó pszeudopotenciálok öt kritériuma mellett sem egyértelmű a pszeudopotenciálok meghatározása, ezért annak előállításakor általában több, egymásnak ellentmondó feltételnek szeretnénk megfelelni:

- A nagy pontosság és átvihetőség általában azt eredményezi, hogy kis r_c értéket választunk és ún. „kemény” potenciált, hiszen ebben az esetben az állapotfüggvényt az iontörzshöz minél közelebb kívánjuk pontosan leírni.
- A pszeudo-állapotfüggvények simasága általában nagy r_c levágási sugarat feltételez és „lágy” po-

²⁵ $l = 0$: s -pálya; $l = 1$: p -pálya; $l = 2$: d -pálya, ...

²⁶Én sűrűségfunktional-módszereket használtam, ahol ez a feltétel teljesül.

²⁷Az izolált atomot vákuum veszi körül. Ha ez az atom egy molekulában van benne, akkor érezni fogja a többi atommag potenciálját illetve a többi atom elektronjainak potenciálját. Ezek visszahatnak a kérdéses atom saját elektronjaira is, így ön-konzisztens módon kell meghatározni a kialakult potenciált, amely végül a kérdéses atom vákuumbeli sajátenergiáit eltolja, megváltoztatja.

tenciált, hiszen minél kevesebb bázisfüggvénnyel próbáljuk kifejezni a pszeudo-állapotfüggvényt.²⁸

Néhány gyakori pseudopotenciált itt említ meg a teljesség igénye nélkül. A BACHELET, HAMANN és SCHLÜTER pseudopotenciálokban (BHS-pszeudopotenciálok) a függvényt GAUSS-függvények összegeként írják fel, és addig variálják az együtthatókat és exponenseket, ameddig nem teljesítik a fenti öt pontot [95]. VANDERBILT is hasonlóan alkotta meg a pseudopotenciálok [96]. TROULLIER és MARTINS az atomi SCHRÖDINGER-egyenlet invertálásával (ahogy fent leírtuk) állította elő a pseudopotenciált automatikusan teljesítve az első két pontot [97]. A TROULLIER–MARTINS-pszeudopotenciálok a fenti öt feltétel mellett még a *magasabbrendű logaritmikus deriváltakra is teljesíti a folytonosságot* $r = r_c$ -nél és több paramétert használva ezzel sikerült simább pseudopotenciálfüggvényeket alkotnia. Én a disszertációmban olyan számításokat említ meg, amelyben BHS és TROULLIER–MARTINS-pszeudopotenciálokot használtam.

2.5.3. Szeparábilis pseudopotenciálok és a szellemállapotok

A pseudopotenciálok fél-lokális volta miatt ((2.119) egyenlet) a megfelelő integrált az adott rendszerben szereplő összes *elektronpárra* ki kell számítani. KLEINMAN és BYLANDER ismerték fel, hogy a fél-lokális pseudopotenciált *szeparábilis* formában is elő lehet állítani [98], azaz $\delta V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ felírható szorzatok összegeként, mint $\sum_i f_i(\mathbf{r})g_i(\mathbf{r}')$. Kimutatták, hogy a (2.122) egyenletben szereplő probléma helyettesíthető jó közelítéssel egy szeparábilis $\delta \hat{V}_{NL}$ operátorral:

$$\delta \hat{V}_{NL} = V_{\text{local}}(r) + \sum_{lm} \frac{|\tilde{\phi}_{lm}\delta V_l\rangle\langle\delta V_l\tilde{\phi}_{lm}|}{\langle\tilde{\phi}_{lm}|\delta V_l|\tilde{\phi}_{lm}\rangle}, \quad (2.124)$$

ahol a második tag, $\delta \hat{V}_{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, valóban a kívánt szeparábilis alakban áll előttünk. Ha ez az operátor a referencia atomi $\tilde{\phi}_{lm}$ pszeudo-állapotokra hat, akkor $\delta \hat{V}_{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ pontosan úgy viselkedik, mint $\delta V_l(r)$, és kíváló közelítés lehet, amikor a szilárdtestekben vagy molekulákban előforduló (pszeudo)vegyértékelektronokra alkalmazzuk.

A $\langle\delta V_l\tilde{\phi}_{lm}|$ függvények projektorok, amelyek így hatnak egy állapotfüggvényre:

$$\langle\delta V_l\tilde{\phi}_{lm}|\psi\rangle = \int d\tau \delta V_l(r)\tilde{\phi}_{lm}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \quad (2.125)$$

Mindegyik projektor térben erősen lokalizált az atommag köré, mivel $\delta V_l(r)$ csak az iontörzs r_c -vel definiált terében nem nulla. Ez független lesz az atomi pseudofüggvény,

$$\tilde{\phi}_{lm}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_{lm}(r)P_l(\cos(\Theta))e^{im\Phi},$$

²⁸Itt utalunk a következő fejezetben tárgyalt síkhullámbázisra: minél simább a potenciálfüggvény, annál kevesebb hullámszámú síkhullám összegével lehet azt közelíteni.

kiterjedtségétől.²⁹

A nagy előnye a szeparábilis formának, hogy a mátrixelemek számítása csak a projekciós operátorok szorzatát igényli:

$$\langle \psi_i | \delta \hat{V}_{NL} | \psi_j \rangle = \sum_{lm} \langle \psi_i | \tilde{\phi}_{lm} \delta V_l \rangle \frac{1}{\langle \tilde{\phi}_{lm} | \delta V_l | \tilde{\phi}_{lm} \rangle} \langle \delta V_l \tilde{\phi}_{lm} | \psi_j \rangle, \quad (2.126)$$

ahol ψ_i és ψ_j a molekula vagy szilárdtest (pszeudo)vegyértékelektronjai. Ezzel szemben az eredeti fél-lokális alakban minden egyes ψ_i és ψ_j elektronpárra meg kellene határozni a megfelelő integrált. Így a szeparábilis alakkal a számítási sebesség lényegesen gyorsítható nagy elektronrendszerek esetén. *Itt meg kell jegyeznünk, hogy a szeparábilis formában felírt pseudopotenciáloknál különösen figyelni kell azok legyártásában.* Habár az atomi referencia állapotokra a fenti képlet egzakt, ez *nem* igaz molekula vagy szilárdtest állapotaira. El kell kerülni a mesterséges „szellemállapotokat”, amelyek akkor állnak elő általában, ha $V_{\text{local}}(r)$ vonzó kölcsönhatású, míg a nem-lokális $\delta V_l(r)$ taszító.

A disszertációmban a SIESTA programcsomag esetén a TROULLIER–MARTINS-pszeudopotenciálokat ebben a szeparábilis formában használtam, ami pontos és egyben gyors számításokat tett lehetővé.

2.5.4. Projektorral kiegészített hullám, azaz PAW-módszer: a teljeselektron-módszer

A projektorral kiegészített hullám (angolul: projector augmented wave = PAW) módszernek egyszerre két előnye van: egyrészt viszonylag sima függvényeket lehet használni a vegyértékelektronok számára, sokszor simábbat, mint a normatartó pseudopotenciálok esetén, másrészt *megtartja a teljeselektron hullámfüggvényt az iontörzs tartományában is*, azaz egy teljeselektron-módszer.

A transzformációs elméletet használva elegáns módon be lehet vezetni a PAW-módszert. Az elmélet lehetővé teszi, hogy akár a „befagyott törzsállapot” (angolul: frozen core) közelítésen túl is menjünk. *A pseudopotenciál-módszerek esetén az atomok törzselektronjainak energiáját (és állapotfüggvényeit) rögzítjük az izolált atom esetére, tehát implicite ugyanaz marad a molekulában vagy szilárdtestben is, azaz „befagyaszjtjuk” a törzsállapotokat az izolált atomnak megfelelő függvényekbe.* A teljeselektron-módszerek figyelembe tudják venni a törzselektronok relaxációját is a környezet hatására. A pseudopotenciálok esetén erre nincsen mód, ugyanakkor vannak olyan módszerek, amelyekkel *rekonstruálva* a teljeselektron-állapotot, érdemi információt kaphatunk a törzselektronok relaxációjára is [99, 100].

Visszatérve a PAW-módszerhez, BLÖCHL ötletei és gondolatmenete mentén vezetjük be az új fogalmakat [101]. A módszer kapcsolata az ultralágys pseudopotenciálokkal illetve az ún. LAPW-módszerekkel a [102, 103] referenciákban található. A módszer abból indul ki, hogy bármely vegyértékállapotfüggvényhez ($\psi_i(\mathbf{r})$) definiálhatunk egy sima $\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})$ függvényt. A kettő közötti kapcsolatot egy *lineáris* transzformáció jelenti, $\psi = \mathcal{T} \tilde{\psi}$, amely az összelektron ($\psi_j(\mathbf{r})$) vegyértékfüggvények halmazát megfelelteti a sima $\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})$ -knek. *A transzformáció egy egységoperátor, kivéve az iontörzs tartományába eső részt, azaz $\mathcal{T} = 1 + \mathcal{T}_0$.* Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban nem írjuk ki az i, j indexeket. DIRAC jelölését

²⁹ $\tilde{\phi}_{lm}(r)$ radiális függvény utáni szorzat definiálja a komplex gömbfüggvényeket: $Y_{lm}(\Theta, \Phi) = P_l(\cos(\Theta))e^{im\Phi}$.

használva, mindegyik $|\tilde{\psi}\rangle$ sima (pszeudo)függvény m parciális hullámok szerinti kifejtését minden egyes *iontörzs tartományában* megtehetjük az alábbi módon (c_m együtthatókat használva):

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m\rangle. \quad (2.127)$$

Ebben az esetben a megfelelő összelektron függvény

$$|\psi\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\psi\rangle. \quad (2.128)$$

Ebből következően a *teljes térre* vett összelektron-állapotfüggvény

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m \{ |\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle \}. \quad (2.129)$$

Ha feltételezzük, hogy $\mathcal{T}$ lineáris, akkor az együtthatókat egy *projekcióval* kaphatjuk meg minden egyes iontörzs tartományában:

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.130)$$

a $\tilde{p}$ projekciós operátorokra. Ha a projekciós operátorok kielégítik a biortogonalitási feltételt, azaz

$$\langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}_{m'} \rangle = \delta_{mm'}, \quad (2.131)$$

akkor a $|\tilde{\psi}\rangle$ sima (pszeudo)függvény egycentrumú kifejtése, $\sum_m |\tilde{\psi}_m\rangle \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi} \rangle$, éppen $|\tilde{\psi}\rangle$ -vel lesz egyenlő.

Csakúgy, mint a pseudopotenciálok esetén, a projektorok megválasztásánál elég nagy szabadságunk van ahhoz, hogy a pseudofüggvény simaságát biztosítani tudjuk, és az aktuálisan használt projektorok nagyon hasonlítanak a pseudopotenciáloknál alkalmazott projekcióoperátorokhoz. A lényeges különbség a pseudopotenciálokhoz képest azonban az, hogy a $\mathcal{T}$ *transzformáció tartalmazza az egész teljeselektron-állapotfüggvény rendszerét*:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_m c_m \{ |\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle \} \langle \tilde{p}_m |. \quad (2.132)$$

Ráadásul ezt a kifejezést egyaránt jól lehet a törzs és vegyértékállapotokra használni.

A PAW-módszer még abban tér el az összes többi módszertől, hogy a várható értékeket a fenti $\mathcal{T}$ lineáris operátor transzformáltjával kapjuk meg, tehát *közvetlenül a teljeselektron-függvény várható értékét kapjuk így vissza*. Ezt ragyogóan ki lehet használni például az atomtörzstől erősen függő hiperfinomállandók³⁰ kiszámítására [104]. Általánosan, egy $\hat{A}$ operátor az alábbi módon transzformálódik a PAW-módszerben:

$$\tilde{A} = \mathcal{T}^\dagger \hat{A} \mathcal{T} = \hat{A} + \sum_{mm'} |\tilde{p}_m\rangle \{ \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_{m'} \rangle - \langle \tilde{\psi}_m | \hat{A} | \tilde{\psi}_{m'} \rangle \} \langle \tilde{p}_{m'} |. \quad (2.133)$$

³⁰A hiperfinomállandók egy paramágneses rendszerben a magspin-elektronspin kölcsönhatással vannak összefüggésben.

Ezenkívül, a (2.133) egyenlet jobboldalához hozzáadhatunk bármilyen

$$\hat{B} - \sum_{mm'} |\tilde{p}_m\rangle \langle \tilde{\psi}_m | \hat{B} | \tilde{\psi}_{m'} \rangle \langle \tilde{p}_{m'} | \quad (2.134)$$

alakú operátort anélkül, hogy megváltozna az $\hat{A}$ várható értéke. Ezt a tulajdonságot például arra lehet felhasználni, hogy eltüntessük a Coulomb-potenciálfüggvény szingularitását az egyenletekből a pszeudofüggvények esetén olyan tagokat meghagyva, amelyeket az iontörzsek tartományában radiális egyenletekkel tudunk kezelni. Példaként az elektronsűrűséget az alábbi módon kaphatjuk meg:

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}), \quad (2.135)$$

ahol a különböző i sajátfüggvénnyel és megfelelő f_i betöltési számmal kifejezve a fenti tagok

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.136)$$

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \sum_{mm'} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_m \rangle \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_{m'}(\mathbf{r}) \langle \tilde{\psi}_{m'} | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (2.137)$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \sum_{mm'} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_m \rangle \tilde{\psi}_m^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_{m'}(\mathbf{r}) \langle \tilde{\psi}_{m'} | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (2.138)$$

Az utolsó két tag az iontörzshöz lokalizált, és a megfelelő integrálok gömbi koordinátarendszerben probléma nélkül megoldhatóak. Ezen integrálok kiszámítása jelenti a pszeudofüggvény illesztését az iontörzs tartományán, amely plusz számítást jelent ugyan a normatartó pseudopotenciál-módszerekhez képest, de sokkal többet nyerünk vele: egyrészt simább pszeudofüggvényeket használhatunk, amely a síkhullámbázisú módszereknél nagy fontosságú, másrészt akár az atommag helyén is pontos fizikai mennyiségeket számíthatunk ki.

A PAW-módszert használtam több síkhullámbázisú programcsomagban, mint a VASP és a CPPAW.

2.6. Tipikus bázisfüggvények és tulajdonságaik

Az előző alfejezetben bár sikerült redukálni a részecskék (elektronok) explicit számát a SCHRÖDINGER-egyenletben, az még így is sok-elektron probléma. A DFT és hibridfunkcionálok közelítéseiben az N -es sok-elektron problémát N -darab *effektív* egy-elektron problémára transzformáltuk át. Azonban az effektív egy-elektron probléma is egy bonyolult, egymással összefüggő másodrendű differenciálegyenlet-rendszert jelent, amelyet nem lehet analitikusan megoldani. A megoldást az jelentheti, hogy megpróbáljuk a megoldásokat valamilyen (véges) bázison megkeresni, és így a differenciálegyenleteket át lehet alakítani algebrai mátrixegyenletekké, ahol a mátrixelemek a választott HAMILTON-operátorral és bázisfüggvényekkel vett integrálokat jelentik. Ezt már lehet vagy közvetlenül a mátrixelméletből jól ismert módon diagonalizálni megkapva az egy-elektronenergiákat, vagy valamilyen iterációs módszert alkalmazni. *Mivel*

a gyakorlatban a bázisfüggvény-rendszerünk véges, ezért ez egy újabb közelítést jelent a SCHRÖDINGER-egyenletben felírt teljesenergia meghatározásában. Mint látni fogjuk, ez bizonyos bázisfüggvényrendszerekben csak számításkapacitási problémát jelent, más függvényrendszerekben azonban még elvileg sem garantálható, hogy tetszőlegesen meg tudjuk közelíteni a végtelen bázisfüggvénnyel kapható „ideális” eredményt. Emlékeztetőül felírva azokat a közelítéseket, amelyek a *praktikus* számításokhoz szükségesek:

- BORN–OPPENHEIMER-közelítés az atommagok és elektronok rendszerének szétválasztására
- pszeudopotenciálok vagy PAW-módszer használata a törzselektronok és vegyértékelektronok szétválasztására
- véges számú bázisfüggvény használata a vegyértékelektronok számára

Ebben a fejezetben ismertetem azokat a bázisfüggvény-rendszereket, amelyeket a számításaimban használtam. Alapvetően két nagy részre lehet bontani a bázisfüggvény-rendszereket:

- lokalizált bázisok; ebben az esetben atomi jellegű pályák lineáris kombinációját („linear combination of atomic orbitals” = LCAO) használják bázisfüggvényként
- síkhullámok és térrács módszerek; látható lesz, hogy a síkhullámbázis és a térrács között egy Fourier-transzformációval mehetünk át, ezért a két módszer egymásnak megfeleltethető, azzal a különbséggel, hogy a síkhullámbázis a periódikus struktúrák természetes megoldását jelentik, míg a térrács-módszert lehet véges struktúrákra is használni.

A fenti két módszer egymás komplementereinek tekinthető az előnyök és hátrányok tekintetében, mint azt a következő fejezetekben látni fogjuk.

2.6.1. Lokalizált bázisok

A lokalizált bázisok használata elsősorban a kvantumkémiaának köszönhető. A molekulákat atomok építik fel, így logikusnak tűnik az, hogy az atomok összekapcsolódásából létrejött molekulák pályáit az alkotó atomok atomi pályáiból próbáljuk felépíteni. Ez a gondolat közel áll az ún. szoros-kötés módszer elgondoláshoz („tight binding”), ahol azt tételezzük fel, hogy a vegyértékelektronok is szorosan kötnek a saját iontörzsükhöz, és azok csak a közvetlen szomszédokkal tudnak lényegében kölcsönhatásba lépni. Általánosságban, a fenti kép azt sugalja, hogy érdemes az atomi SLATER-pályákat használni bázisfüggvényekként³¹. A következő alfejezetekben megmutatom, hogy ez nem így van. Egyrészt az eredeti $\sim e^{-r}$ jellegű eredeti SLATER-pályák helyett érdemesebb $\sim e^{-r^2}$ GAUSS-pályákat használni, másrészt érdemes az eredeti atomi megoldásokat „bezárni” („confine”) egy adott térrészbe, ami praktikusán azt jelenti, hogy az eredeti atomi exponenciális együtthatók megnőnek.

³¹A SLATER-pályák is már bizonyos egyszerűsítést jelentenek az eredeti atompályákhoz képest. Az eredeti atompályák ASSZOCIÁLT LEGENDRE-polinomjainak általános alakja $\sim \sum_{i=0}^k a_i r^i$, míg a SLATER-pályákban csak $\sim r^i$ -t engedünk meg.

A lokalizált bázisok megkonstruálásában két, gyakran egymással ütköző szempontot szeretnénk érvényesíteni: lehetőleg minél kevesebb bázisfüggvény használata és a szükséges integrálok minél egyszerűbb kiszámíthatósága. Az első kritérium nyilvánvalóan a számítási időt csökkentheti, de a lehetséges redukció *erősen rendszerfüggő*. Általában a lokalizált bázisról elmondható, hogyha bizonyos bázisfüggvények egy adott rendszerre megfelelően működnek is, *nem garantálható*, hogy egy másik rendszerben is kielégítően működnek. A kvantumkémikusok több évtizedes tapasztalata alakította ki azokat a bázisfüggvény-rendszereket, amelyek általában megfelelő eredményeket adtak a különböző molekulákra, vagy később a szilárdtestekre.

Elnevezési konvenciók

A fent elmondottak alapján a lokalizált bázisokról általában elmondható, hogy azok radiális függvények és gömbfüggvények szorzatai. Abban az esetben, ha több radiális függvény tartozik ugyanazon l, m gömbfüggvényhez, azt többszörös- ζ („multiple- ζ ”) bázisnak hívják, vagy másképpen hívják széthasított-vegyérték bázisfüggvényrendszernek is („split-valence basis set”), amennyiben csak a vegyértékelektronokra használjuk a fenti módszert. (Ez a jellemző számításaimban.) A többszörös- ζ elnevezés onnan származik, hogy az exponensek együtthatóit gyakran jelölik ζ -val, amely ζ -tól függ, hogy mennyire kiterjedt a szóban forgó függvény. Beszélhetünk egyszeres- ζ („single- ζ ”), kétszeres- ζ („double- ζ ”) vagy háromszoros- ζ („triple- ζ ”), stb. bázisokról, ahol rendre 1,2 vagy 3 radiális függvény tartozik egy l, m gömbfüggvényhez. Van néhány általános szabály, amely az optimális radiális függvények előállítására vonatkozik. Például az köztudott, hogy a megfelelő lokalizált bázisok tipikusan olyan atomi függvényekből állíthatók elő, amelyeknek rövidebb a hatótávolsága és nagyobb az amplitúdója a mag helyén, mint az atomokban. Ennek az a közvetlen oka, hogy a molekulákban és szilárdtestekben alapvetően úgy lehet a teljesenergiát minimalizálni a kötések segítségével, hogy az elektronok közelebb kerülnek az atommagjaikhoz. Ezenkívül az atomi pályák hosszú lecsengésű exponenciális végei már nem releváns vagy éppen helytelen leírást adnak azokban a tartományokban, ahol azok más atomokkal átfednek. Mindezen okok miatt a *bázisfüggvények nem annyira kiterjedtek, mint az atomi függvények*.

Mivel az atom egy molekulában vagy szilárdtestben már nem gömbszimmetrikus térben van, ezért célszerű olyan bázisfüggvényeket használni, amelyek magasabb l, m értékhez tartoznak, mint a minimális bázis. A minimális bázison azon maximális l értékeket értjük, amelyeket a (félig) betöltött vegyértékelektronok jellemzik. Például ez a Si-atom esetén a $3s^2 3p^2$ konfiguráció, tehát $l = 1$. A Si-atom esetén az $l = 2$ $3d$ -pályák már nem tartoznak a minimális bázishoz. Ebben a példában a $3d$ -pályát „polarizációs függvénynek” nevezik, amelyiknek a mellékkvantumszáma l^+ eggyel nagyobb, mint a maximális betöltésűé az atomban. Itt fontos megjegyezni, hogy az l^+ -függvények megadására egyáltalán nem helyes az atomi pályákat használni, mert azok túlságosan szétfolyók. Sokkal inkább megfelelő módszer az, ha megnézzük, hogy az l kvantumszámú pályák hogyan deformálódnak gyenge elektromos tér hatására, és abból származtatjuk az l^+ -függvényt. Ez valóban egy polarizációs függvény lesz, amely megmutatja első rendben, hogy nem-gömbi környezetben hogyan módosulna a rendszer. A polarizációs pályákat gyakran jelölik „ P ”-vel.

Például a Si-atom esetén a kétszeres- ζ P (röviden: DZP) bázison azt értjük, hogy a $3s$ -pályát két radiális függvénnyel közelítjük (összesen két darab függvény), a $3p$ -pályákat szintén két radiális függvénnyel (összesen $2 \times 3 = 6$ darab függvény) és bele vesszük a $3d$ -pályákat egy radiális függvénnyel (összesen 5 darab függvény), ami azt jelenti, hogy a vegyértékelektronok leírására Si-atomként összesen 13 darab függvényt használunk. Tehát pszedopotenciált (vagy PAW-projektort) feltételezve a Si primitív cellában összesen 26 darab bázisfüggvényünk van $\mathbf{K}$ -pontként. A síkhullámbázis esetén a szükséges síkhullámok száma kb. 500-600 darab körül van (pszeudopotenciáltól függően), ami jól mutatja a lokalizált bázis előnyét a síkhullámbázissal szemben. Egy további megjegyzés: a minimális bázis nagyjából megfelelően leírhatja a kötéseket, de pl. a rezgések pontos kiszámítására szinte mindig kell polarizációs függvényt is használni a bázisban. Szilárdtestek esetén pedig a vezetési sávállapotok már nem kötnek szorosan a kristály atomjaihoz, ezért szétfolyó, polarizációs függvényekre is szükség van a megfelelő leíráshoz. *Polarizációs függvények hiányában előfordul, hogy a számított sávszerkezet még kvalitatíve sem helyes, pl. direkt-sávot kapunk indirekt sáv helyett a szilíciumra.* A lokalizált bázisú számításaimban DZP bázist használtam a kristályok és a kristálybeli hibák leírására.

A következő alfejezetben ismertetem, hogy milyen típusú integrálokat eredményez a lokalizált bázisú kép, és abból milyen mátrixokat kaphatunk; majd a két elterjedt lokalizált bázisfüggvényrendszer részletes tárgyalása következik, amelyeket a számításaimban használtam.

A HAMILTON-operátor lokalizált bázis esetén

A lokalizált, atomra centrált pályákat jelölhetjük így: $\chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$, ahol α jelenti a különböző n, l, m pályákat ugyanazon $\mathbf{R}_I$ helyen levő atomon. A jelölés egyszerűsítése kedvéért az α és I jelöléseket egyszerűen m -mel jelöljük (amely most nem a gömbfüggvény mágneses kvantumszámát, hanem a mátrixelemek indexét jelenti ebben az alfejezetben). Az $m = 1, \dots, N_{\text{bázis}}$ indexeli az összes bázisfüggvényt ($N_{\text{bázis}}$) a rendszerben, és ekkor $\chi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ -mel jelölhetjük a bázisfüggvényeket. Ha speciálisan egy kristályról beszélünk (pontosabban egy szupercelláról), akkor ha a szupercellába eső atomok helyeit τ_m -mel jelöljük, akkor általánosan mondhatjuk, hogy egy tetszőleges atom helyét megadhatjuk $\mathbf{R}_m = \tau_m - \mathbf{T}$, ahol $\mathbf{T}$ egy translációs vektor (a szupercella rácsvektorainak valamely egészszámú lineáris kombinációja). A HAMILTON-operátor mátrixelemei így néznek ki, ha m a szupercellában levő bázisfüggvényt, míg m' egy T -vel eltolt cellabeli bázisfüggvényt jelöl:

$$H_{m,m'}(\mathbf{T}) = \int d\tau \chi_m^*(\mathbf{r} - \tau_m) \hat{H} \chi_{m'}[\mathbf{r} - (\tau_{m'} + \mathbf{T})], \quad (2.139)$$

amelyet minden olyan m, m' párra ki kell számolni, amely pont $\mathbf{T}$ -vel van egymáshoz képest eltolva. Hasonlóképpen, az átfedési mátrix:

$$S_{m,m'}(\mathbf{T}) = \int d\tau \chi_m^*(\mathbf{r} - \tau_m) \chi_{m'}[\mathbf{r} - (\tau_{m'} + \mathbf{T})]. \quad (2.140)$$

A BLOCH-tétel miatt a sajátfüggvényeket kifejezhetjük $\mathbf{k}$ szerint, ahol $\mathbf{k}$ beleesik a BRILLOUIN-zónába:

$$\chi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A_{m\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \chi_m[\mathbf{r} - (\boldsymbol{\tau}_m + \mathbf{T})], \quad (2.141)$$

ahol $A_{m\mathbf{k}}$ egy normáló együttható³². A BLOCH-tételből adódóan csak $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ -re kapunk zérustól különböző megoldást a megfelelő mátrixelemekre:

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \int d\tau \chi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_{m'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} H_{m,m'}(\mathbf{T}), \quad (2.142)$$

és

$$S_{m,m'}(\mathbf{k}) = \int d\tau \chi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \chi_{m'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} S_{m,m'}(\mathbf{T}). \quad (2.143)$$

Ennek megfelelően a SCHRÖDINGER-egyenlet sajátfüggvényét fel lehet írni ebben a bázisban:

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_m(\mathbf{k}) \chi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.144)$$

és a szekuláris egyenlet $\mathbf{k}$ hullámszáma

$$\sum_{m'} [H_{m,m'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_i(\mathbf{k}) S_{m,m'}(\mathbf{k})] c_{i,m'}(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.145)$$

A lokalizált bázisfüggvények általában *nem ortogonálisak*, így egy általánosított sajátértékegyenletet kapunk. Molekulák esetén csak a $\mathbf{k} = 0$ esetre kell megoldani az egyenletet, míg szupercellamódszerben a speciális $\mathbf{K}$ -pontokra kell megoldani a (2.145) egyenletet. Fontos megjegyezni, hogy a bázisfüggvények lokalizáltsága miatt egyre növekvő $|\mathbf{T}|$ -vel a $H_{m,m'}(\mathbf{T})$ és $S_{m,m'}(\mathbf{T})$ mátrixelemek értékei rohamosan csökkennek, amelyet jól ki lehet használni a számítógépes kapacitásigény csökkentésére és a számítási sebesség növelésére (ritka mátrixok elméletét használva).

A (2.139,2.140) egyenletekben szereplő mátrixelemeket felbonthatjuk egy-, két-, és háromcentrumú tagokra a standard sűrűségfüggvények esetén, ahol az effektív egyrészecske HAMILTON-operátor csak lokális (vagy pszeudopotenciálok esetén szemi-lokális) operátorokat tartalmaz. A nem-lokális HARTREE-FOCK-kicserélődés mátrixelemei már tartalmazhatnak négycentrumú integrálokat is. A legegyszerűbb eset a (2.140) egyenletben definiált átfedési mátrixelem, amely vagy egycentrumú, ha a két pálya ugyanazon atomra lokalizált ($\mathbf{T} = 0$ és $\boldsymbol{\tau}_m = \boldsymbol{\tau}_{m'}$), vagy kétcentrumú egyébként. A (2.139) egyenletben definiált HAMILTON-mátrixelem tartalmazza a kinetikus- és potenciálisenergia tagokat:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}j} V^{\mathbf{K}}[|\mathbf{r} - (\boldsymbol{\tau}_{\mathbf{K}j} + \mathbf{T})|], \quad (2.146)$$

³²Könnyen bizonyítható, hogy ortonormált bázisfüggvények esetén $A_{m\mathbf{k}} = 1$, míg nem-ortogonális bázisfüggvények esetén a megfelelő átfedési mátrixelem inverz négyzetgyöke.

ahol κ jelöli a különböző típusú atomokat, míg j az azonos típusú atomok számát a szupercellán (vagy molekulán) belül. A potenciálisenergiát formálisan mindig felbonthatjuk κ, j -re centrált gömbfüggvények összegére. A kinetikus energia mindig tartalmaz egy- és kétcentrumú tagokat. A potenciálisenergia-tagok ugyanakkor függenek az atomok konkrét helyzetétől. A következő esetek fordulhatnak elő:

- egycentrumú, ahol mind a pályák, mind a potenciálisenergia függvénye ugyanarra az atomra centrált. Ezen tagoknak a szimmetriája megegyezik a szabad atoméval.
- kétcentrumú, ahol a két pálya különböző atomra centrált, és a potenciálisenergia függvénye ezek közül valamelyik atomra centrált. Ennek a szimmetriája megegyezik más kétcentrumú tagok szimmetriájával.
- háromcentrumú, ahol mind a pályák, mind a potenciálisenergia függvénye különböző atomokra centrált. Ebben az esetben is találhatunk szimmetriát azon az alapon, hogy a három atom egy háromszöget alkot.
- speciális esetet jelent az, ha a pályák ugyanarra az atomra, de a potenciálisenergia függvénye más atomra centrált. Ezeket a tagokat az egycentrumúakhoz lehet átsorolni, de a szimmetriájuk függeni fog a kristály (vagy molekula) szimmetriájától.
- a HARTREE–FOCK-kicserélődés esetén a potenciális energia már $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ -től függ, ezért előfordulhat négycentrumú integrál is ³³.

Analitikus lokalizált bázisfüggvények: GAUSS-bázisfüggvények

A leginkább elterjedt és használt bázisfüggvények molekulák számításánál a GAUSS-pályák, amelyek egy $e^{-\zeta r^2}$ típusú függvény és egy polinom szorzatát jelentik. Először BOYS vezette be [105] a SLATER-pályák kiváltására. A GAUSS-pályák nagy előnye, hogy *minden* mátrixelemet analitikusan számíthatunk, nagyban leegyszerűsítve és felgyorsítva a számításokat. A GAUSS-függvények egyik legfontosabb tulajdonsága a következő:

$$e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \cdot e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2} = K_{AB} e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{R}_C|^2}, \quad (2.147)$$

ahol

$$\gamma = \alpha + \beta \quad (2.148)$$

$$\mathbf{R}_C = \frac{\alpha \mathbf{R}_A + \beta \mathbf{R}_B}{\alpha + \beta}, \quad (2.149)$$

és

$$K_{AB} = \left[\frac{2\alpha\beta}{\pi(\alpha + \beta)} \right]^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta}{\gamma} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}. \quad (2.150)$$

³³ Később ezt a 2.3. fejezetben magyarázzuk el részletesen. Pontosan a négycentrumú integrálok miatt skálázódik a HARTREE–FOCK-módszer $N_{\text{bázis}}^4$ -gyel.

Bármilyen r -függő polinommal megszorozva a GAUSS-függvényt analitikus formát kaphatunk, ha differenciáljuk a fenti egyenletet, kihasználva azt, hogy $(d/dx)e^{x^2} = 2xe^{x^2}$, amit tetszőleges hatványig megtehetünk. Hasonlóképpen, egyszerűen számítható az, ha LAPLACE-operátorral hatunk egy polinommal szorzott GAUSS-függvényre. Ebből következően az a bázisfüggvény-rendszerben, amely polinómmal szorzott GAUSS-függvényeket tartalmaz (szorozva még a gömbfüggvényekkel), *tetszőleges többcentrumú integrál analitikusan számítható*.

Az átfedési mátrix és kinetikus energia mátrixelemeinek kifejezését könnyen számíthatjuk a (2.147) egyenlet alapján. Az elektronsűrűség, $|\psi(\mathbf{r})|^2$, ahol $\psi(\mathbf{r})$ ilyen bázisfüggvények összege, szintén egyszerűen kifejezhető GAUSS-pályák összegeként. A potenciálisenergia mátrixelemeinek felírása függ a potenciálisenergia-függvény alakjától. Két érdekes eset van: ha a potenciálisenergia függvénye GAUSS-függvények összege, akkor a mátrixelemek egyszerűen az analitikus háromcentrumú integrálok összegét jelentik; az atommaggal való Coulomb-kölcsönhatás mátrixelemeit pedig analitikusan számíthatjuk az ún. BOYS-függvényekkel³⁴. Mivel a HARTREE-FOCK-módszerben *csak ilyen* integrálok fordulnak elő, emiatt a kvantumkémiai programcsomagokban szinte kizárólag GAUSS-pályákkal dolgoznak. Röviden a GAUSS-pályákat GTO-nak nevezik. Itt megjegyezzük, hogy a sűrűségfukcionál-elméletben a GTO-k előnye némileg elveszik, mert a kicserélődési-korrelációs potenciálisenergia függvénye az elektronsűrűség *nemlineáris* függvénye, ezért nem lehet közvetlenül kifejezni GTO-kkal (ennek kiküszöbölésére is vannak módszerek). Ugyanakkor a HARTREE-FOCK-módszerben a négycentrumú integrálokat is nagyon pontosan számíthatjuk, amely jól működik kis rendszerek esetén. A HARTREE-FOCK-módszerben a kicserélődési tag négycentrumú integrálja $N_{\text{bázis}}^4$ szerint skálázódik, ezért nagy rendszerek esetén célszerűbb a betöltött pályákból származó teljes potenciálfüggvényt legyártani, és a mátrixelemeket egy térrácson kiszámítani. Mindenesetre a GTO-k fenti nagy előnye miatt szilárdtestsámításokban újra előtérbe kerültek a lokalizált bázisú GTO-k, ahol a standard sűrűségfukcionál-módszereken túli eljárásokat használnak, mint az egzakt-kicserélődés vagy GW-módszer, amely esetekben a HARTREE-FOCK-módszerben megjelenő kicserélődési tagot kell számítani.

A GTO-pályákat használhatjuk a törzselektronok és a vegyértékelektronok leírására is. Vethetünk egy példát az egyszerűség kedvéért, amelyet a számításaimban is használtam: ún. 6-21G* bázist a szénatomra. Ez a jelölés azt jelenti, hogy 6 GTO-pályát használunk az 1s törzspályák leírására. Itt látszik a GTO-pálya hátránya: az 1s SLATER-TÍPUSÚ-pályára viszonylag sok függvényt kell használni, hogy az atommag közelében helyes tulajdonságokat kapjunk. A 6 GTO-pályának más és más lesz az exponense és az együtthatói, de ezeket az együtthatókat *rögzítjük* és csak 6 GTO-pálya összegét variáljuk. Ezt nevezzük kontrahált bázisnak, vagyis amikor a pályák *alakja* nem változik a számítás során. A „21” számot „2” és „1” számoknak kell olvasni, amivel azt fejezzük ki, hogy kétfajta, külön variálható GTO függvényrendszert használunk a 2s2p vegyértékelektronok leírására. Az első GTO függvényrendszerben („2”) két kontrahált pályát használunk, míg a másodikban („1”) egy kontrahált pályát. A „*” jelölés pedig a polarizációs függvényre utal, amely a szénatom esetén egy d -típusú GAUSS-függvényt jelent, amely külön variálható a molekulapálya

³⁴A BOYS-függvények alakja: $\int_0^1 dt t^{2j} e^{-t^2 r^2}$, ahol j egész szám.

számítása során. Összességében 4 szabadon variálható a (2.145) egyenletben feltűnő c_i együtthatónk lesz, ebből egy a törzselektront míg három a vegyértékelektront írja le ebben a bázisban. Itt megint hangsúlyozzuk, hogy a polarizációs d -pálya *nem* az atom $3d$ -pályáját jelenti, hanem a $2p$ -atom polarizációját szeretnénk vele leírni. A kvantumkémiai programcsomagokban gyakran a pszeudopotenciálokat „effektív törzspotenciálnak” („effective core potential”=ECP) hívják. Ilyen esetben csak a vegyértékelektronokra kell bázisfüggvényt használni, mint pl. ECP-21G*, amely az előző példától annyiban különbözik, hogy a törzselektronokra nem kell GAUSS-pályákat használnunk. Ez a szénatom esetén nem tűnik nagy nyereségnek, de pl. a szilíciumatom esetén atomonként már 10 elektronnal kevesebb elektronszámú elektronrendszert kell számolnunk, amely jelentős időnyereséget jelent a számításokban. A fent elmondottakhoz hasonló GAUSS-pályákat használtam bázisfüggvényként a AIMPRO és CRYSTAL98 programcsomagokban.

Numerikus atomi pályák

A lokalizált bázisok egy másik lehetséges fajtája a numerikus atomi pályák. Ebben az esetben is atomokra centrált pályákból indulunk ki, de azt utána rácspontokra vesszük át és a különböző integrálokat a rácspontokon vett értékeket felhasználva számítjuk ki. Pszeudopotenciálokat használó módszerek esetén a pszeudofüggvények simák, ezért a térrácson az integrálokat közvetlenül meghatározhatjuk. A teljeselektron-módszerek esetén azonban az atommagok környékén gyorsan váltakozó függvények fordulnak elő, ahol az integrálok kiszámítását különösen körültekintően kell elvégezni.

A lokalizált pályákat az atomi rendszerek megoldására szánt programokkal állíthatjuk elő. Mint már említettük, az eredeti atomi pályák hosszú lecsengésű függvényei nem alkalmasak a molekulák vagy akár a kristályok megfelelő leírására. Kíváncsi, hogy az eredeti atomfüggvényeket „összenyomjuk”. Többfajta eljárást dolgoztak ki az összenyomott, rövid hatótávolságú atomi függvények legyártására. Mindegyik módszer azon alapszik, hogy az atomi potenciálisenergia-függvényt úgy módosítja, hogy nagyobb távolságokon taszítson, vagyis kvázi egy „bezáró” potenciált hozunk létre az atommag körül egy adott távolság után. Az így kapott megoldások „bezárt” pályákat fognak eredményezni. Az „ideális” bezáró potenciálnak több feltételnek meg kell felelnie: egyrészt a pszeudopotenciálok használata esetén nem szabad, hogy a bezáró potenciál az iontörzs környezetében hasson, mert akkor nem lehet a (pszeudo)vegyértékfüggvényt jól illeszteni a pszeudopotenciál levágási hosszánál; másrészt egy adott távolságon túl egyértelműen „vágjon le” a függvény, hogy tudjuk a pontos hatótávolságát, ugyanakkor mégsem szabad végtelen gyorsan levágni a függvényt, hogy a második deriváltja folytonos maradjon és numerikusan stabil maradjon a rendszer. Mindezen feltételeknek a

$$V(r) = V_0 \frac{\exp\left(-\frac{r_{co}-r_i}{r-r_i}\right)}{r_{co}-r} \quad (2.151)$$

potenciál megfelel [106]. Itt r_i az a kezdeti távolság, ahol a potenciál el kezd hatni, míg r_{co} az a levágási hossz, ahol a potenciál erősen kvázi végtelen nagyvá válik, tehát azon túl a módosított atomi állapotfüggvény biztosan levág. r_i -t akkorára kell választani, amellyel sikerül a hozzárendelt pszeudopotenciált

hozzáigazítani.

Az integrálok kiszámításánál a potenciálisenergia-operátorok jelenthetnek problémát. A térrácsra transzformált bázis esetén a potenciált is a térrácson vesszük fel és a pszeudovegyértékfüggvények és -potenciálok esetén az integrált a rácpontokon vett összegzéssel tudjuk helyettesíteni. Teljeselektron-módszerek esetén a gyorsan változó függvények miatt célszerű az atommagok tartományát külön kezelni, és azon belül radiális térrácsot használni, míg azon kívül egyenletes térhálót kifeszíteni.

A fenti numerikus atomi bázist használtam a SIESTA programcsomagot alkalmazva az *ab initio* számításaimban.

A lokalizált bázisrendszer előnyei és hátrányai

A lokalizált bázisrendszer legnagyobb előnye az, hogy viszonylag kevés bázisfüggvénnyel megfelelően le tudjuk írni a rendszert; tipikusan egy nagyságrenddel kevesebb számú bázisfüggvényre van szükség nagy pontosságú számításoknál, mintha síkhullámbázist használnánk. A másik előnye az, hogy az alacsonydimenziós rendszerek esetén *apriori* tudjuk, hogy felesleges kiterjedt állapotfüggvényeket használni, míg egy síkhullámbázisú kódnál a vákuumot is síkhullámokkal vagyunk kénytelen „megtölteni”. A lokalizált bázisnak azonban számos elvi és gyakorlati hátránya van:

- A lokalizált bázisoknál nem tudjuk a konvergenciát biztosan ellenőrizni. A bázisfüggvények számának emelése nem garantálja feltétlenül a konvergens eredményt, mert azok szükségképpen egymásra általában nem ortogonálisok, hiszen a függvények különböző atomra centráltak, és a számítások közben azok helyzete változhat.
- A lokalizált bázisoknál véletlenszerűen felléphet numerikus instabilitás abban az esetben, ha a bázisrendszer lineárisan összefüggővé válik. Ennek a valószínűsége annál nagyobb, minél több bázisfüggvényünk van a rendszerben.
- A lokalizált bázisok esetén felléphet bázisfüggvény-rendszer szuperpozíciós hiba, angolul „basis set superposition error”, azaz BSSE. A BSSE tipikusan akkor fordul elő, ha különböző atomszámú rendszerek teljesenergiáját próbáljuk egymással összehasonlítani, pl. egy reakció kötési energiáját próbáljuk kiszámítani: $A + B \rightarrow AB$. Mivel az AB rendszer összeségében több bázisfüggvénnyel rendelkezik, mint akár A , akár B rendszer, ezért az AB rendszer bázisfüggvényrendszere közelebb van a „teljes” rendszerhez, mint A -jé vagy B -jé. Emiatt az AB teljesenergia „konvergensebb” és relatíve mélyebb, mint A -jé vagy B -jé. Ez hibát okoz a reakció kötési energiájának számításakor, amely bizonyos esetekben elérheti a néhány tized elektronvoltot is. Ezt gyakorlatban kétféleképpen korrigálhatjuk:
 1. Az izolált A és B rendszert nem külön számítjuk, hanem egy rendszerben, de megfelelően távol egymástól, hogy az A függvényei ne lépjenek kölcsönhatásba B függvényeivel. Ezt lokalizált bázis esetén meg lehet valósítani.

2. Az izolált A rendszer mellé egy B „szellemrendszert”, míg B mellé egy A „szellemrendszert” rakunk be, és úgy határozzuk meg azok teljesenergiáját. A „szellemrendszert” ún. „szellematomokkal” („ghost atom”) tudjuk felépíteni. A szellematom a megfelelő atom bázisfüggvényeit hordozza *annak potenciálja nélkül*. Azaz, így tudunk tetszőleges helyre lokalizált bázisfüggvényeket bevinni a számításba anélkül, hogy ahhoz vonzó potenciált vagy elektronokat rendelnénk.

- A lokalizált bázisoknál a bázisfüggvények gyors lecsengése problémát jelenthet a felületen levő hibák számításakor, vagy a tömbi szilárdtest vakanciájának számításakor. Ezekben az esetekben a hiányzó atomok szellematomjait kell behelyezni, amivel „kipótoljuk” a hiányzó állapotfüggvényeket. Evvel a hibák képződési energiája is pontosabban számítható.
- Fontos, hogy az atomokon hasonló, kiegyensúlyozott bázisméretet definiáljunk. Ha a különböző atomokon eltérő méretű bázisfüggvényeket használunk, akkor az mesterséges töltésátadáshoz vezethet az atomok között, ami a rendszer hibás leírását eredményezi.
- A lokalizált bázisok esetén az elektronsűrűség ($n(\mathbf{r})$) explicite függ az atomok helyétől. A geometriaoptimalás során emiatt a sűrűségfunktional-alapú kódokban az erőszámítást korrigálni kell. Ezt PULAY-korrekciónak nevezzük. Ennek az az oka, hogy az elektronsűrűség elsőrendben változik és a lokalizált bázis nem teljes. Bármely n -függő funkcionál ($F[n]$) deriváltját felírhatjuk a következő módon:

$$-\frac{\partial F[n]}{\partial \mathbf{R}_I} = - \int d\tau \frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.152)$$

ahol

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = \sum_{\alpha, \beta, J} \left[\rho_{\alpha, \beta, J} \frac{\partial \chi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{R}_I} \chi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J) + \text{c.c.} \right] \quad (2.153)$$

$$\rho_{\alpha, \beta, J} = \sum_i f(\epsilon_i) c_{i\alpha} c_{i\beta, J}. \quad (2.154)$$

A jobb oldalon levő összeg teljes bázis esetén eltűnne, de véges bázis esetén megmarad. Mivel χ_{α} függvények lokalizáltak, emiatt az összeget elég néhány J atomra elvégezni I atom körül. $\rho_{\alpha, \beta, J}$ -t sűrűségmátrixnak nevezzük, ahol $f(\epsilon_i)$ az i -pályaenergia (ϵ_i) betöltési függvénye és c_i -k a már korábban definiált pályaegyütthatók (ld. (2.144) egyenlet).

2.6.2. Síkhullámbázis és a valós-tér módszer

A síkhullámok és a valós térrácsok (vagy térhálók) módszere általánosan jól használható a SCHRÖDINGER-egyenlet vagy a POISSON-egyenlet megoldására. A két módszer ugyan különbözik egymástól, de mégis egymással összefüggenek. A síkhullámbázis természetes megoldása a periódikus rendszereknek, ezért a tömbi kristályok vizsgálatában a legjobban használható bázisfüggvényrendszert adják. A

valós térrácsok módszere leginkább a véges rendszerek, mint molekulák vagy nanoklaszterek, leírására használható. A két módszert azt köti össze, hogy ún. „gyors FOURIER-transzformációt” („fast Fourier-transformation” = FFT) használnak, illetve a térrács és a síkhullámok ezzel a transzformációval egymásnak megfeleltethetők. Először a síkhullámok módszerét ismertetem, majd rátérek a térrács-módszer tárgyalására.

Síkhullámok módszere

Kezdjük a tárgyalást azon független-részecske SCHRÖDINGER-egyenletben, amely feltűnik mind a standard sűrűségfukcionál-módszerekben, mind a HARTREE-FOCK-módszerben. Az egyszerűség kedvéért a standard sűrűségfukcionál-módszerekre jellemző csak (szemi)lokális operátort tartalmazó egyenletet vizsgálom:

$$\hat{H}_{\text{eff}}\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.155)$$

Feltételezve, hogy egy kvázi végtelen nagy Ω össztérfogatú periódikus struktúrát veszünk [$\hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_1)$, ahol $\mathbf{R}_1$ tetszőleges rácsvektor], azaz pl. szupercella-módszert használunk, megpróbálhatjuk a megoldást felírni síkhullámok végtelen összegével:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times |\mathbf{q}\rangle, \quad (2.156)$$

ahol $c_{i,\mathbf{q}}$ az állapotfüggvény kifejtési együtthatói. A síkhullámok természetes módon ortonormált bázist alkotnak:

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\tau \exp(-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}. \quad (2.157)$$

Beírva (2.156) próbafüggvényt (2.155) egyenletbe, balról skalárszorozva $\langle \mathbf{q}' |$ -vel és kihasználva (2.157) ortonormált tulajdonságát, megkapjuk a SCHRÖDINGER-egyenletet a Fourier-térben:

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{\text{eff}} | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{q}'}. \quad (2.158)$$

Ez láthatóan egyszerűbb egyenlet, mint amit a lokalizált bázisban kapunk ((2.145) egyenlet), hiszen az átfedési mátrix az ortonormált bázisfüggvényrendszer miatt nem jelenik meg, és egy egyszerű sajátérték-egyenletet kapunk. A kinetikus energia operátorát egyszerűen megkapjuk a kétszeres differenciált elvégezve:

$$-\frac{1}{2} \langle \mathbf{q}' | \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{2} q^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \quad (2.159)$$

A periódikus $\hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ -t Fourier-sorba fejthetjük:

$$\hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_m \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (2.160)$$

ahol $\mathbf{G}_m$ egy tetszőleges, $\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi\delta_{m,l}$ -ként definiált reciprokrácsvektor, és

$$\hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{cella}}} \int_{\Omega_{\text{cella}}} \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\tau, \quad (2.161)$$

ahol Ω_{cella} a szupercella térfogata. Végeredményben a következő mátrixelemet kapjuk:

$$\langle \mathbf{q}' | \hat{V}_{\text{eff}} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{G}_m}. \quad (2.162)$$

Végül definiáljuk $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ -t és $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$ -t, ebben az esetben a SCHRÖDINGER-egyenletet bármely $\mathbf{k}$ -ra sikerült egy mátrixegyenletre átalakítani:

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}), \quad (2.163)$$

ahol

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | \hat{H}_{\text{eff}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}). \quad (2.164)$$

Az m indexek itt a különböző reciprokrácsvektorokat jelentik, míg az i indexek a sajátértékeket és -vektorokat számozzák adott $\mathbf{k}$ vektorra. Összességében a (2.163) és (2.164) egyenletekben definiáltuk síkhullámbázisban a csak (szemi)lokális operátort tartalmazó független-részecske SCHRÖDINGER-egyenletet. A HARTREE–FOCK-módszerben feltűnik majd egy nem-lokális operátor is, amely az ún. kicserélődési-tagból származik. Az egyszerűség kedvéért teljesbetöltésű elektronszinteket feltételezve síkhullámbázisban ez a tag így néz ki (ld. [107] és az ottani hivatkozásokat):

$$V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m,m'} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}] V_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_m, \mathbf{G}_{m'}) \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}'], \quad (2.165)$$

ahol

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_m, \mathbf{G}_{m'}) &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | \hat{V}_x | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle = \\ &= -\frac{1}{\Omega_{\text{cella}}} \sum_{i,\mathbf{q}} 2\omega_{\mathbf{q}} f(\varepsilon_{i,\mathbf{q}}) \times \sum_{m''} \frac{c_{i,\mathbf{q}}^*(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m''}) c_{i,\mathbf{q}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m''})}{|\mathbf{k} - \mathbf{q} + \mathbf{G}_{m''}|^2}, \end{aligned} \quad (2.166)$$

ahol $\omega_{\mathbf{q}}$ a $\mathbf{q}$ síkhullámhoz tartozó súlyfaktor (ld. speciális $\mathbf{k}$ -pontokat a 2.1.3. alfejezetben), $f(\varepsilon_{i,\mathbf{q}})$ pedig az i -k sajátértékhez és $\mathbf{q}$ síkhullámhoz tartozó betöltési szám.

Az elektronsűrűség számítása a térrácson

Az egyik legfontosabb feladat az elektronsűrűség kiszámítása a független-részecske módszerekben. Az elektronsűrűséget így fejezhetjük ki³⁵:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} f(\varepsilon_{i,\mathbf{k}}) n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \text{ ahol } n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.167)$$

ami tulajdonképpen a $\mathbf{k}$ -pontok szerinti átlagolást jelenti, ahol N_k az összes $\mathbf{k}$ -pont száma, i jelenti a (sáv)indexet minden egyes $\mathbf{k}$ -pontra, $f(\varepsilon_{i,\mathbf{k}})$ pedig a betöltési szám vagy függvény (pl. FERMI–DIRAC-eloszlás függvénye). A fenti egyenlet síkhullámbázisban a következőkhöz vezet:

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.168)$$

és

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_m c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k}), \quad (2.169)$$

ahol m'' -vel jelöljük azokat a $\mathbf{G}$ vektorokat, amelyekre teljesül $\mathbf{G}_{m''} \equiv \mathbf{G}_m + \mathbf{G}$.

A 2.1.3. alfejezetben leírt módon a szupercella (kristály) szimmetriáját kihasználva a szükséges $\mathbf{k}$ -pontok számát redukálni lehet, és azokat csak az ún. irreducibilis Brillouin-zónából (IBZ) vesszük. A megfelelő jelölések magyarázatát ott megtalálhatjuk. Itt újra felírjuk az elektronsűrűségre az egyenletet, ezúttal a Fourier-térben is. A szupercellában a szimmetriaműveleteket R_n -nel jelölve:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{i,\mathbf{k}} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\text{csoport}}} \sum_{R_n} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \sum_i f(\varepsilon_{i,\mathbf{k}}) n_{i,\mathbf{k}}(R_n \mathbf{r} + \mathbf{t}_n), \quad (2.170)$$

és

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_{\text{csoport}}} \sum_{R_n} \exp(i R_n \mathbf{G} \cdot \mathbf{t}_n) \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \sum_i f(\varepsilon_{i,\mathbf{k}}) n_{i,\mathbf{k}}(R_n \mathbf{G}). \quad (2.171)$$

Bár a (2.169) egyenlet azt sugallja, hogy könnyű n -t kiszámítani, azonban ez nem így van. Valójában ki kell keresni a megfelelő $\mathbf{G}$ -vektorokat a (2.169) egyenletben, amely egy kettős összegzést jelent, azaz egy konvolúciót a Fourier-térben. Ez N_G^2 műveletet jelent, ahol N_G darab $\mathbf{G}$ -vektor írja le helyesen az n -t. Ez nagy rendszerekre nagyon drága művelet, és a számítás így nem lesz hatékony. Ezzel szemben, ha a valós térben egy térrácson (vagy térhálón) ismerjük a ψ -függvény értékeit, akkor annak abszolútérték-négyzetét véve egyszerűen a rácspontokban össze kell azokat adni, ami csak N_R darab művelet, ahol N_R a rácspontok száma. Ráadásul a potenciálfüggvények esetén célszerű a *valós térben* számítani a potenciálisenergia n -szerinti funkcionáljait. Ugyanakkor a kinetikus energia esetén sokkal célszerűbb a Fourier-térben számolni. *Mivel a valós térrácsot és a reciprokrács Fourier-terét az ún. gyors FOURIER-transzformációval*

³⁵ Az elektronsűrűség fogalmát részletesen bevezetjük a 2.4.1. fejezetben.

(FFT) $N \log N$ művelettel át lehet egymásba transzformálni, ahol $N = N_G = N_R$. Összességében az FFT segítségével $N \log N$ művelettel tudunk nagy pontosságú számítást elvégezni. A számítás menete a következő:

- Vesszük a kezdeti síkhullámbázisunkat, amelyet a Fourier-térben definiáltunk.
- A kinetikus energiarészt ezzel határozzuk meg.
- FFT-vel a síkhullámbázisunkat leképezzük egy megfelelő térrácsra.
- A rácspontokra leképzett állapotfüggvényeknek vesszük a négyzetösszegét minden egyes $\mathbf{k}$ pontban, majd a végén az összes számított $\mathbf{k}$ -pontra összegzünk. Így megkapjuk n -t a valós térben.
- A megfelelő potenciálfüggvényekre kiszámítjuk a valós térben a potenciálisenergia n -szerinti funkcionáljait.
- Inverz FFT segítségével megkapjuk n -t, valamint a megfelelő potenciálfüggvényeket a Fourier-térben. Ezzel a Fourier-térben a teljes SCHRÖDINGER-egyenletet megkapjuk.

Fontos megjegyezni, hogy az n sűrűség olyan Fourier-komponenseket kíván meg, amelyek kétszer olyan messze nyúlnak, mint amivel a ψ függvényünket szeretnénk kifejezni, mert $n \propto |\psi|^2$. Az FFT egy szabályos, parallelepipedon térrácsot vár el, míg a hullámfüggvény levágását általában egy gömbön definiáljuk: $(1/2)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cutoff}}$. Ezért az FFT-hez definiált térháló pontjainak számainak elvileg kb. egy nagyságrenddel nagyobbak kell lennie, mint az N_G^{wf} síkhullámfüggvények száma. Itt megjegyezzük, hogy gyakorlatban sokszor elég csak kétszeres szorzót definiálni N_G és N_G^{wf} között, a négyszeres szorzó pedig szinte mindig konvergens n -t eredményez.

Végül felírom, hogy a standard sűrűségfunkcionál-módszer esetén a teljesenergiát szupercella-módszer és síkhullámbázis alkalmazásával.³⁶ A HARTREE–FOCK-módszer esetén (2.3. fejezet) vagy hibridfunkcionálok esetén (2.4.5. fejezet) a (2.166) egyenletben szereplő kifejezést kellene beírni (és a tiszta HARTREE–FOCK-módszer esetén a megfelelőeket kivenni). Lényegében az egyenlet alakja nagyon hasonló lenne ehhez:

$$E = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} \left\{ \sum_{m, m'} c_{i, m}^*(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} |\mathbf{K}_m|^2 \delta_{m, m'} + V_{\text{ext}}(\mathbf{K}_m, \mathbf{K}_{m'}) \right] c_{i, m'}(\mathbf{k}) \right\} + \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) n(\mathbf{G}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{n(\mathbf{G})^2}{G^2} + \mathcal{V}_{\text{Ewald}} + \left(\sum_{\kappa} \alpha_{\kappa} \right) \frac{N_e}{\Omega}, \quad (2.172)$$

ahol

$$\alpha_{\kappa} = \int 4\pi r^2 dr \left[V_{\text{local}}^{\kappa}(r) - \left(-\frac{Z^{\kappa}}{r} \right) \right]. \quad (2.173)$$

³⁶Ez az összefüggés normatartó pszedopotenciálokra igaz. A 2.5.4. alfejezetben ismertetett PAW-módszer esetén a fenti képlet módosul, de a fizikai tartalma ugyanaz.

A szögletes zárójelben levő tag adja éppen a KOHN–SHAM-egyenlet sajátenergiáját (ϵ_i). Itt jegyzem meg, hogy a fenti egyenletekben vannak olyan ismeretlen tagok, amelyek elsősorban nem is síkhullámbázis-hoz kötődnek, hanem a szupercella-módszerhez. A (2.172) egyenlet második sorának második tagja az átlagos elektron-elektron Coulomb-kölcsönhatásból származik. Látható, hogy az a Fourier-térben divergens lesz a $\mathbf{G} = 0$ -ban, ezért azt ki kell venni az összegből. Általában elmondható, hogy a $\mathbf{G} = 0$ tag a potenciálisenergia tagokban gondot jelent. Mint erről nemsokára beszélni fogunk, a síkhullámbázisoknál alapkövetelmény a pszeudopotenciálok vagy projektorok használata. Ebben az esetben a κ atomtípusnak nem egyszerű $-1/r$ -jellegű potenciálja lesz. Célszerű a nem Coulomb-jellegű tagot a $V_{\text{local}}^{\kappa}(r)$ pszeudopotenciálból leválasztani a (2.173) egyenlet szerint. Mindegyik ion egy konstans $(N_e/\Omega)\alpha^{\kappa}$ taggal járul hozzá teljesenergiához, ahol (N_e/Ω) az átlagos elektronsűrűség.

Ezekután foglalkozhatunk az *összes* $\mathbf{G} = 0$ -ban divergens Coulomb-függvénnyel. Mint fent említettük a $\mathbf{G} = 0$ -tagot kizártuk az átlagos elektron-elektron Coulomb-kölcsönhatás számításból. Hasonló módon, *a lokális potenciálfüggvény ($V_{\text{local}}^{\kappa}(r)$) $\mathbf{G} = 0$ Fourier-komponensét is zérónak definiáljuk!* Mindkét hiányzó tagot a γ_{Ewald} -tagba olvasztjuk bele, amely nem más, mint a ponttöltések energiája egy kompenzáló (egyenletesen elkent) háttértöltéssel, azaz tartalmazza az ion-ion kölcsönhatást, csakúgy mint annak kölcsönhatását az átlagos elektronsűrűséggel (amely elektronsűrűség teljes térre vett integrálja éppen a ponttöltések összegével megegyezik), illetve az átlagos elektronsűrűség önmagával vett kölcsönhatását. Ezt gyakran *jellium-modellnek* nevezik. *Csak ezen tagok konzisztens kombinációja ad egyértelmű megoldást.*

A síkhullámbázis előnyei és hátrányai

A síkhullámbázist alapvetően *három dimenzióban* periódikus rendszerekre lehet használni, és a bázis jellegéből a szupercella-módszer adódik. Két hátrányt lehet megemlíteni: ha legalább az egyik irányban megszűnik a periodicitás (pl. egy nanocsövet szeretnénk modellezni), akkor ezt szupercella-módszeren belül úgy tehetjük meg, hogy a nem-periódikus irányban olyan nagy vákuumot hagyunk (tehát olyan nagyra választjuk abba az irányba a rácscsillandót), hogy az állapotfüggvények ne tudjanak egymással kölcsönhatásba lépni. A vákuumteret azonban a síkhullámbázis ugyanúgy egyenletesen tölti ki, mint ahol az atomjaink vannak, és a számítás nagy része arra mehet el, hogy a vákuum üres elektronsűrűségét és potenciálját kiszámítsa. Ezen elvileg segíthet vegyes bázisú rendszer kialakítása, ahol valóban csak a periódikus irányokban használunk síkhullámokat, míg a nem-periódikus irányokban lokalizált bázist használunk. Az ilyen kódok gyakorlati megvalósítása azonban nehézkes, és nincs ilyen publikus fejlesztés. A síkhullámbázis másik hátránya, hogy a függvények alakja erősen eltér az atomi pályáktól. Viszonylag sok különböző hullámszámú síkhullámot kell vennünk ahhoz, hogy a kémiai kötések a szilárdtestekben vagy molekulákban le tudjuk írni. A törzselektronok leírása praktikusán nem lehetséges, olyan sok síkhullámot kéne hozzá venni. Ennek oka az, hogy *az atommagok közelében a törzselektronok és a vegyértékelektronok állapotfüggvényei erősen váltakoznak, és az erősen váltakozó függvényeket csak kis hullámhosszú, azaz nagy hullámszámú síkhullámokkal lehet megkapni. Ezért kapcsolódik szorosan össze a lehető legsimább pszeu-* *dovegyértékfüggvények és hozzátartozó pszeudopotenciálok (vagy projektorok) legyártása és a síkhullám-*

bázisú számítások használata. Minél simább a (pszeudo)vegyértékfüggvény, annál kevesebb számú síkhullámot kell felhasználni hozzá. Itt megjegyezzük, hogy még a sima (pszeudo)vegyértékfüggvények esetén is a bázisfüggvények száma legalább egy nagyságrenddel nagyobb, mint a lokalizált bázisok esetén. *Emiatt praktikus hatalmas méretű mátrixokat kapnánk, ha ugyanúgy próbálnánk megoldani a SCHRÖDINGER-egyenletet, mint a lokalizált bázisok esetén. Ehelyett iteratív módszereket használunk az egyenlet megoldásában.* Ezen algoritmusok segítségével viszonylag gyors számítások lehetségesek.

A lokalizált bázisok esetén le szokták számolni a bázisfüggvényeket. A síkhullámbázis esetén a síkhullámokkal egyenletesen kitöltjük a teret, és nem rendelhetjük atomokhoz a bázist, másrészt általában nagyszámú függvényt használunk, és nehéz két különböző rendszert ezen számokkal összehasonlítani. Ehelyett a síkhullámbázisoknál levágásról („plane wave cut-off”) beszélünk, amelyet így definiálunk:

$$\frac{1}{2}|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cutoff}} \quad (2.174)$$

Ez egy energiajellegű mennyiség, amely azt mondja meg, hogy mekkora az a maximális hullámszámú síkhullám, amelyet használunk a bázisban. Többnyire Ry egységben szokták ezt megadni, amely az energia atomi egységének, a hartree-nak éppen a fele³⁷. Célszerű így leírni a síkhullám bázisfüggvényünket, hiszen valóban a maximális hullámszám jellemzi jól azt; viszont a bázisfüggvények száma egy adott E_{cutoff} -ra függ a szupercella térfogatától. Ez az előbb elmondottak alapján általában nem probléma, kivéve, ha a szupercella rácsállandóit optimáljuk. Ebben az esetben vigyázni kell arra, hogy a rácsállandó variálásával a bázisfüggvények számát is változtatjuk, ezért nem egyforma (véges)bázisú számítások teljesenergiáit hasonlítjuk össze, amely elvileg helytelen. Erre a problémára több megoldás van:

- A lokalizált bázisoknál megismert PULAY-korrekcióhoz hasonló korrekciót alkalmazunk.
- Az E_{cutoff} -ot a számításokban úgy igazítjuk, hogy pontosan egyforma számú bázisfüggvényt adjon a különböző térfogatú szupercellákban.
- Olyan nagy E_{cutoff} -ot használunk, hogy a térfogat kis megváltozása látható módon ne befolyásolja a végeredményt. Ez az E_{cutoff} nyilván lényegesen nagyobb kell legyen, mint amelyet a szokásos számításokban használunk. A gyakorlatban ez már általában nem probléma, mert a rácsállandó optimalizálását tipikusan a kisméretű primitívcellákon végezzük el.

Ehhez kapcsolódóan van még egy hátránya a síkhullámbázisnak. A rendszerbe vitt atomoktól (azok pszeudopotenciáljától) függ, hogy mekkora E_{cutoff} -t célszerű használni. Hacsak egyetlen olyan atomot beviszünk a rendszerbe, amely nagyobb E_{cutoff} -t igényel, mint a többi, akkor is a legnagyobb E_{cutoff} -t kell használni a teljes rendszerre. Tipikus példa az oxigén atom normatartó pszeudopotenciálok esetén. Az oxigén atom legalább 64 Ry-es bázist kíván meg, míg a szilícium vagy hidrogén jóval kevesebbet (25 Ry), de ha

³⁷-1 Ry éppen a hidrogénatom alapállapot energiája.

egyetlen oxigén atomot berakunk egy tiszta szilícium szupercellába, kénytelenek vagyunk mégis 64 Ry-es bázist használni.

A fent említett hátrányok illetve nehézségek mellett a síkhullámbázisnak sok előnye van:

- A síkhullámbázis E_{cutoff} emelésével egyértelműen biztosítható a (teljes) konvergencia. Itt hozzátesszük, hogy az E_{cutoff} -al együtt természetesen az elektronsűrűség térhálójának megfelelő „levágást” is arányosan növelni kell (tipikusan 2-4-szeres szorzóval veszik). Ez a legelőnyösebb tulajdonsága a síkhullámbázisnak. A konvergenciát tetszőleges pontossággal be lehet állítani, amelynek csak a számítási kapacitás és/vagy idő állít korlátot.
- A bázis ortonormáltságának és az FFT használatának köszönhetően az ilyen típusú számítások egyszerűen párhuzamosíthatóak, és nagyon jól skálázódnak többprocesszoros futtatás esetén³⁸.
- A síkhullámbázis teljesen egyenletesen tölti ki a teret. Emiatt nem léphet fel mesterséges töltésátadás az atomok között, illetve a vakanciák vagy a felületi hibák leírása nem jelent gondot.
- Rögzített szupercella és E_{cutoff} esetén a számított teljesenergiák biztosan jól összehasonlíthatóak.

Síkhullámbázist használtam az FHI98MD, a VASP és CPPAW programcsomagokban, az előbbiben normatartó pseudopotenciállal az utóbbiakban pedig PAW-módszerrel kombinálva.

2.7. A felhasznált programcsomagok rövid felsorolása és egyéb a számításokkal kapcsolatos egyéb információk

A disszertációban leírt eredmények mintegy hét év munkáját ölelik fel. Ezalatt az aktuális problémától és lehetőségektől függően más és más programcsomagot használtam fel a számításokhoz, amely programcsomagok vagy szabadon hozzáférhetőek voltak, vagy együttműködés keretében jutottam hozzájuk. Ezekhez a programcsomagokhoz én ill. diplomázó és doktorandusz hallgatóim rengeteg segédprogramot írtunk, amelyek elsősorban az eredmények analízisében segítettek. A 2.1 táblázatban sorolom fel a felhasznált programcsomagokat, azok fő tulajdonságait és szerepét az eredmények elérésében, valamint azok referenciáit is.

A számítások túlnyomó részét az együttműködő partnerek segítségével megpályázott és a pályázaton elnyert külföldi szuperszámítógépcentrumokban tudtam elvégezni. Itt a programokat párhuzamosan futtattam, és ennek megfelelően bizonyos segédprogramokat szintén párhuzamos környezetben fejlesztettem. A számításaim során használtam a Pittsburgh Supercomputer Center CRAY-T3E gépét, a Linköpingi

³⁸A „jó” skálázás azt jelenti, hogy egy adott processzoron lefutott program ugyanazon processzorokon párhuzamosan futtatva annyszor kevesebb idő alatt fut le, amennyiszer több processzoron futattuk. Ez tipikusan közelítőleg akkor fordulhat elő, ha kevés alkalommal kell az adatokat a különböző processzorok között továbbítani. A lokalizált bázisú kódokban az átfedési mátrix számításakor szükséges ez az adatcsere, amely lerontja a skálázási tulajdonságot.

2.1. táblázat. Az általam használt programcsomagok és legfőbb jellemzői

kód neve	pszeudopotenciál	bázis	funkcionál	célfüggvény	forrás
AIMPRO	BHS	GTO	LDA/GGA	elektronszerkezet rezgések	aimpro.ncl.ac.uk/ [108]
CPPAW	PAW	síkhullám	LDA/GGA	hiperfinomtenzor	orion.pt.tu-clausthal.de/paw/ [104, 109]
CRYSTAL98	teljeselektron ECP	GTO	LDA/GGA	elektronszerkezet	crystal.unito.it [110]
FHI98MD	Troullier-Martins	síkhullám	LDA/GGA	hiperfinomtenzor	www.fhi-berlin.mpg.de/th/fhi98md/ [111]
SIESTA	Troullier-Martins	NAO	LDA/GGA	elektronszerkezet	www.icmab.es/siesta/ [112]
VASP	PAW	síkhullám	LDA/GGA hibrid	elektronszerkezet	www.vasp.at [102, 113, 114]

(Svédország) National Supercomputer Center Linux klaszterjeit, a Harvard Egyetem odyssey és más kisebb Linux klasztereit, ezenkívül francia (CINES) és német (HLRN) szuperszámítógépeket is igénybe vettem. Kisebb részben a hazai Nemzeti Infrastruktúra és Információs Központ Sun többprocesszoros gépet is fel tudtam használni, valamint legújabbán az OTKA pályázatomban elnyert többprocesszoros gépen végeztem kisebb számításokat. Csak a disszertációmban felsorolt eredmények eléréséhez szükséges nominális gépidő meghaladta az 1 millió órát. Ezzel azt szeretném jelezni, hogy a felsorolt eredményeket technikai értelemben sem volt könnyű kiszámítani és elemezni. A szükséges számítási idő különösen az utolsó két évben nőtt meg, amikor az N^4 skálázású hibridfunkcionálokat síkhullámbázissal intenzíven elkezdtem használni.

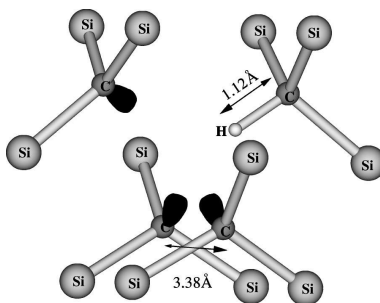
3. fejezet

A szilíciumkarbid tömbben fellépő hibákkal kapcsolatos eredmények

Ebben a fejezetben a tömbi szilíciumkarbidban fellépő hibákkal kapcsolatos eredményeimet foglalom össze. Az eredmények ismertetését alfejezetekre osztottam, amelyek követik a tézispontok menetét. Az alfejezetek elején egy rövid irodalmi áttekintést adok, amely a *számítások elvégzése előtt* ismert tényeket tartalmazza, és kiindulásul szolgált a további vizsgálatokhoz. A rövid bevezető után megadom a konkrétan használt számítási módszert és paramétereket, az esetleges konvergencia tesztek eredményeit. Az itt ismertetett számítási módszerekre és paraméterekre a disszertáció későbbi részeiben gyakran visszautalok, hogy a felesleges ismétléseket elkerüljem. Ezután ismertetem az általam elért új eredményeket és azok jelentőségét. Az irodalom szokásrendszerét követve használom a fizikai mennyiségek egységeit az eredmények ismertetésekor. A Függelék A.1. fejezetében lehet találni egy táblázatot, amelyben a különböző egységek közti váltószámokat megadom.

3.1. A hidrogénnel bombázott szilíciumkarbid vizsgálata

A különböző ionokkal bombázott félvezető minták vizsgálata nagy jelentőségű az implantációval adalékolt SiC-ben lejátszódó atomi folyamatok megértésében. Emellett speciális ionokkal bombázott mintákban megérthetjük, hogy a bejuttatott szennyező miként viselkedik a félvezetőben. A hidrogén gyakran előforduló szennyező különböző félvezetőkben, emiatt érdekesnek tűnt azt megvizsgálni az SiC-ben is. A hidrogénionnal bombázott SiC-ben több mint 30 éve észleltek egy PL centrumot, amely a hidrogén jelenlétéhez volt köthető, mert argonnal bombázott SiC mintákban nem észlelték azt a PL jelet [115, 116]. A PL jelet mind $6H$ [115] mind $4H$ [116] politípusban megfigyelték. A PL spektrum fonon alsávjaiban 369 meV körüli jeleket figyeltek meg jóval a fonon Raman-csúcsa felett (~ 120 meV). Ez az erős rezgési módus tipikus C-H rezgésnek felel meg, ezért a PL jelet elnevezték „C-H” vagy „H” PL jelnek. A $6H$ SiC-ban három közeli jelet találtak (H_1 , H_2 , H_3) [115], míg a $4H$ SiC-ban kettőt [116]. Itt fontos megjegyezni, hogy a



3.1. ábra. A szilíciumvakancia-hidrogén hiba optimált geometriája a szilíciumkarbidban. A szénatomokon a lógó kötések jeleztük. A szénatomok vakanciától kifelé relaxáltak, míg a hidrogén „visszahúzta” a kapcsolódó szénatomot a rácshelyére. A C-H kötés 0,5 fok eltéréssel egybeesik a vakancia és szénatom közötti egyenessel. A hiba szimmetriája nagyon gyengén torzult C_{3v} . Az atomok közti távolságokat megadjuk az ábrán. A tökéletes rácspan a második szomszéd távolság $\sim 3,0$ Å.

mért lokális rezgési frekvenciák a politípusokon belül és egymással is összehasonlítva mind 1%-on belül maradtak. Ebből megállapítható, hogy *a hiba helyfüggése elhanyagolhatóan kicsi számítási szempontból*, és valószínűleg egy erősen lokalizált hibaállapot okozza a PL jelet. A kísérletezők arra következtettek a mérésekből, hogy egy „szubsztitúciós” hibáról lehet szó, amely egy hidrogént tartalmaz, mert a különböző politípusokban éppen az inekvivalens helyek számának megfelelő számú PL jelet észleltek. Ezt a következtetést a deutériummal bombázott minták eredményei még inkább alátámasztották, mert a nyújtó rezgési mód izotóptolódása (~ 95 meV) egy hidrogén jelenlétére utalt a hibában [115]. Azt tételezték fel, hogy a szilíciumvakanciába bekötő hidrogénatom adhatja a jelet, hiszen a bombázás következtében kialakulhatnak vakanciák és a szilíciumvakanciában az egyik szénatom lógó kötését lekötheti a hidrogén, ahol a kialakuló C-H kötés lehet a felelős a magas rezgési módusért. Ezt a hipotézist ugyanakkor semmilyen más, a hiba összetételét megmérni képes kísérlet nem támasztotta alá.

A fentiek alapján a szilíciumvakancia-hidrogén hibát ($V_{Si}-H$) érdemesnek tűnt megvizsgálni, főleg a hiba rezgéseinek meghatározására koncentrálva (ld. 3.1 ábrát). Célszerűnek tűnt a hibát a legegyszerűbb 3C SiC politípusban modellezni, hogy a nagy számításigényű rezgésszámítást el lehessen végezni, másrészt a kísérletek arra utaltak, hogy a hexagonális politípusokban a helyfüggés elhanyagolható a „C-H” centrumra a számítási pontosságon belül.

ARADI BÁLINT kollégám a $V_{Si}-H$ hiba elektronszerkezetét feltérképezte és betöltési szintjeit meghatározta 32 és 128 atomos 3C SiC szupercellában modellezve a hibát. A hibához tartozó állapotok erősen a hiba környezetére, elsősorban a maradék lógó kötésekre lokalizáltak [117]. A hibaállapotokhoz tartozó nívók a tiltottsávba esnek. A számítások eredményei szerint a $V_{Si}-H$ hiba amfoter tulajdonságokat mutat, azaz mind pozitívan, mind negatívan lehet ionizálni. A számított (+/0) betöltési szint a vegyértéksáv teteje felett (E_V) 0,32 eV-tal, míg a (0/-) szint $E_V+0,66$ eV-nál van [117].

3.1.1. Alkalmazott módszer és eredmények

A fentiek ismeretében megvizsgáltam a semleges V_{Si} -H hiba lokalizált rezgési módusait. A hibát egy 64 atomos egyszerű köbös 3C SiC szupercellában modelleztem Γ -pontos közelítésben. Az iontörzsek leírására ún. BHS pszeudopotenciált [95], az állapotfüggvények kifejtésére GAUSS-függvényeket alkalmaztam (GTO-pályák, ld. 2.6.1. alfejezetet). A Si és C vegyértékhéjakat négy-négy GAUSS-függvénnyel írtam le, ezenkívül egy magasabb héjú s -pályát is alkalmazva, hogy a kötések polarizálhatóságát jól leírjam. A H-atom leírásánál 3 GAUSS-függvényt alkalmaztam a vegyértékhéjra, és egy magasabbhéjú s -típusú polarizációs függvényt. A rendszer teljesenergiáját DFT-LDA funkcionállal számoltam ki az AIMPRO kód szupercella változatát használva [108]. A szupercella rácsállandóját a perfekt SiC rácsban optimáltam. Utána a hibát a szupercellába téve a hiba geometriáját optimáltam konjugens gradiens technikát alkalmazva, ameddig az erők 0,0001 atomi egység alá nem estek. A számítások alapján elegendő volt a vakancia első két héja körébe eső atomokat optimálni, mert a távolabbi atomok elmozdulása elhanyagolható volt. Az optimált geometriához tartozó teljesenergia felel meg a hiba legalacsonyabb energiájának, amelyet a továbbiakban referenciaenergiának tekintek.

A rezgések meghatározásához a teljesenergia második deriváltjára, vagy az atomra ható erők első deriváltjára van szükség. Az atomra ható erőket analitikusan számítjuk, azok első deriváltját numerikusan úgy, hogy az atomokat a pozitív és negatív irányba $\pm 0,09$ bohr távolsággal (távolság atomi egysége, ld. 25. oldalt) elmozgatjuk mindhárom dimenzióban, majd az így kapott erőkülönbséget osztjuk a teljes elmozdulással. Ez a véges differenciák módszere. Így kaphatjuk meg a dinamikus-mátrixot (vagy erőállandó-mátrixot) az ún. kvázi-harmónikus közelítésben. Azért nevezzük kvázi-harmónikusnak, mert a fenti módszer nem vezet automatikusan *harmónikus* erőállandókhoz, mert ebben a második derivált közelítésben bújtatottan a harmad- és negyedrendű korrekciók is megjelenhetnek. Ezt a módszert használjuk tipikusan a rezgések kiszámítására, ahol az *összes optimált atomot* engedjük így „rezegni”.

A kvázi-harmónikus közelítésben számolt lokális rezgési frekvenciák a 3.1 táblázatban találhatóak. A legnagyobb frekvenciájú módus a C-H nyújtó módus, amelyben döntően a H atom mozog a C-H kötés mentén. A rezgéshez tartoznak hajlító módusok is. Mivel a V_{Si} -H hiba közelítőleg C_{3v} szimmetriájú¹, ezért 0,05 meV-on belül kétszeresen degenerált módusokat is kapunk, amelyeket $\sim E$ -vel jelölünk. Ezekre a módusokra az átlagértékeket írtuk be a 3.1 táblázatba. A $\sim E^-$ módus felel meg a H atom C-H kötésre merőleges irányú mozgásának ellentétes fázisban a C atom mozgásával, míg az A_1 és $\sim E^+$ módusokban a H atom egy fázisban rezeg a C atommal párhuzamosan illetve merőlegesen a C-H kötésre. Itt megjegyzem, hogy a számítások pontossága a fonon kontinuumhoz (120,5 meV) közel vagy alatt rosszabb, mint a nyújtó módusra. Csak egy hajlító módus ($\sim E^-$ C-H) van egy kevéssel a kontinuum felett, míg néhány módus közel van a fonon tiltotsáv (80-91 meV a 6H SiC-ban) széleihez, de bizonyosan rezonánsok a fononokkal. Itt jegyzem meg, hogy a „C-H” PL centrumokban nem találtak C-H/C-D hajlító rezgéseket [115, 116]. A számítások eredménye szerint a nyújtó módusok jól elkülönülnek a hajlító módusoktól.

¹ A C_{3v} duplacsoport karaktertáblája a Függelék A.2. fejezetében megtalálható.

3.1. táblázat. Kváziharmónikus közelítésben számított frekvenciák 3C SiC-ban összehasonlítva a 6H SiC-ben mért értékekkel [115, 118]. H/D jelöli a hidrogén/deutérium atomot.

frekvencia	számítás	mérés (H ₃ /D ₃)
nyújtó módusok		
C-H	366,5	369,1
C-D	268,6	273,6
$\sim E^-$ H-jellegű módusok		
C-H	125,6	—
C-D	106,6	—
$\sim E^+$ C-jellegű módusok		
C-H	95,8	—
C-D	82,3	—
A ₁ módus		
C-H	78,7	—
C-D	77,5	—

3.2. táblázat. A V_{Si}-H hibában a C-H rezgésre kapott számított dinamikus mátrixelemei atomi egységben

$E_{C,C}$	$E_{C,H}$	$E_{H,H}$
+0,311	-0,255	+0,414

A számítások végzésével egyidőben újra megismételték a „C-H” PL mérést a 6H SiC-ban kihasználva azt, hogy a minta minősége, az implantáció és a spektroszkópia módszer pontossága javult a 70-es évek óta [118]. A H3-mal jelölt PL centrumban kimérték magasabb rezgési energiákat is. Ezért célszerűnek tűnt megvizsgálni, hogyan módosul a magasabb kvantumszámú esetben a rezgési energia a C-H nyújtó módusra. A fent elmondottak alapján a C-H nyújtó módust le tudjuk egyszerűsíteni egy egydimenziós problémára. A dinamikus-mátrixot közvetlenül megkonstruálhatjuk a teljesenergia második deriváltjából (E_{ij}), mint $(E_{ij}/\sqrt{M_iM_j})$, ahol M_i az i -ik atom tömege. Az E_{ij} mátrixelemek megkonstruálásakor célszerű az egyik koordinátatengelyt a C-H irány mentén felvenni a V_{Si}-H hiba esetén. Az izotóphelyettesítést úgy tudjuk modellezni, hogy a dinamikus-mátrixelemekben a hidrogén atom tömegét a deutérium tömegével helyettesítjük. A V_{Si}-H hibára kapott dinamikus mátrixelemek a C és H atomokra a 3.2 táblázatban láthatóak. A C-H nyújtó módus (ν) így adható meg:

$$\nu^2 = k(1/M_H + 1/(\chi M_C)) \tag{3.1}$$

ahol itt k az oszcillátor erőállandója. χ a redukált tömeg paraméter, amely azt írja le, hogy a C-atom hogyan kapcsolódik a kristályos háttérhez. χ értékét a mért C-H és C-D nyújtó módusaiból lehet kiszámítani a (3.1) egyenlet alapján, amely χ -re 0,75-öt ad. Ha a kvázi-harmónikus közelítésben számított frekvenciákat helyettesítjük be az egyenletbe, akkor 1,04-t kapunk eredményül. Könnyen belátható [119], hogyha elhanyagoljuk a C-atom és a rács kölcsönhatását, akkor χ értékét a dinamikus mátrixelemek és a (3.1) egyenlet kombinációjából egyszerűen megkaphatjuk. Ezzel az eljárással 1,405-öt kapunk χ értékére. A

3.3. táblázat. Azon nyolcadfokú polinom együtthatói, amely a C-H kötés mentén számított potenciális energia illesztéséből származik a $V_{\text{Si-H}}$ hibában.

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
$-9,85 \cdot 10^{-5}$	+0,1554	-0,1657	+0,0972	+0,0303	$-9,52 \cdot 10^{-6}$	-0,2956	+0,2755

3.4. táblázat. A 3C SiC-ben számított anharmonikus rezgési frekvenciák összehasonlítva a 6H SiC-ben mért értékekkel [118]. A frekvenciákat meV egységben adtam meg.

frekvencia	számítás	H_1	H_2	H_3
$\Delta E_{1,0}$	348,3	369,5	366,6	369,1
$\Delta E_{2,1}$	333,9	–	351,7	353,5
$\Delta E_{3,2}$	323,0	–	–	337,7

számítások alapján bizonyos, hogy (kvázi)harmónikus közelítésben χ nagyobb, mint egy. Ez arra utal, hogy a mért izotóptelódást a rezgés anharmonicitásával lehet megmagyarázni.

Mivel a kvázi-harmónikus közelítésben a potenciál négyzetes, emiatt az anharmonikus hatást nem tudjuk ezen a módon számolni. Ebben a konkrét esetben a rezgés felharmónikus tagjait úgy tudjuk kiszámítani, ha a potenciális energiát a C-H kötés mentén meghatározzuk. Ezt a következőképpen tettem meg: minden atomot az egyensúlyi helyén lerögzítettem kivéve a H atomot, amelyet a C-H kötés mentén mozgattam lépésről lépésre feltérképezve a potenciális energiát a C-H kötés mentén. A H atomot -0,4 bohr és +0,65 bohr határok között léptettem 0,05 bohr rögzített lépésközökkel a C-H kötés mentén, ahol az origó az egyensúlyi helyet jelenti. Az így kapott teljesenergiákat egy nyolcadfokú polinomhoz illesztettem. A polinom együtthatóit (a_i) a 3.3 táblázatban listáztam ki. A polinomban a konstans érték (a_0) a referencia-energia értékével egyezik meg. Az a_1 együttható értéke nagyon közel van a nullához, amely azt jelzi, hogy valóban jól optimáltuk a geometriát. Az oszcillátor redukált tömegét így fejezhetjük ki:

$$M = M_H M_C \chi / (\chi M_C + M_H). \quad (3.2)$$

A (3.2) egyenletben $\chi=1,405$ helyettesítettem be, mert a C atomot lerögzítettem az illesztés során. Alkalmazva ezt a redukált tömeget és potenciális energiát numerikusan megoldottam az egydimenziós SCHRÖDINGER-egyenletet. Ezen SCHRÖDINGER-egyenlet számított sajátértékeinek ($E_0, E_1, E_2, \dots$) különbsége megadja az anharmonikus oszcillátor frekvenciáit. E_0 felel meg a zérusponti energiának. A harmónikus frekvenciát úgy definiálhatjuk, mint $\nu^2 = 2 \cdot a_2 / M$. Ha az anharmonikus hozzájárulás elhanyagolható, akkor $\Delta E_{n,n-1} = E_n - E_{n-1}$ különbség egyenlő lenne minden n egészre, és mindegyik számított frekvencia egyenlő lenne a harmónikkal. A 3.4 táblázatban mutatom be a számított és mért C-H rezgési frekvenciákat. Ahogy látható, a számított értékek 5,5%-on belül megegyeznek a mért értékekkel, beleértve az anharmonicitást is! Ez valamivel rosszabb, mint a számított $\Delta E_{1,0}$ átmenet a kvázi-harmónikus közelítésben (ld. 3.5 táblázat), de itt nem az abszolútértékekre koncentráltunk, hanem a rezgés anharmonicitását vizsgáltuk. Az anharmonicitási paraméter, amelyet $(\Delta E_{2,1} - \Delta E_{1,0})$ -ként definiáltam, éppen 14,4 meV összevetve a kísérleti 14,9 és 15,6 meV értékekkel (rendre H_2 -re és H_3 -ra). Figyelembe véve a politípusok közötti

3.5. táblázat. A számított izotópeltolódás és a C-H/C-D nyújtó módusok aránya a kvázi-harmónikus, harmónikus és anharmonikus közelítésben összehasonlítva a kísérleti értékkel [118] meV egységben megadva a frekvenciákat.

Izotóp	kvázi-harmónikus	harmónikus	anharmonikus	H ₃ /D ₃
H	366,5	366,7	348,3	369,1
D	268,6	266,5	256,7	273,7
eltolódás	97,9	100,2	91,6	95,4
arány	1,364	1,375	1,357	1,349

különbséget és a DFT-LDA közelítést, a kapott eredmény nagyon jól egyezik a kísérleti értékekkel. Megvizsgáltam az izotópeltolódást is (ld. 3.5 táblázat). A kvázi-harmónikus közelítésben véletlenül nagyon pontosan visszakaptam a kísérleti értéket az eltolódásra, de az arányra már nincs olyan jó egyezés. Ugyanakkor a C-H és C-D nyújtó rezgési frekvenciák számított aránya jobban egyezik a kísérleti értékkel, ha az anharmonicitást explicite figyelembe veszem.

3.1.2. Az eredmények rövid elemzése

A V_{Si-H} hibára elvégzett számításokból a következőket szűrtem le: 1) a semleges hiba gyengén p-adalékolt SiC mintában fordul elő, 2) a hajlító C-H módusok nem, míg a nyújtó módus jól észlelhető a fonon alsávokban, 3) a C-H nyújtó módus erős anharmonicitást (~ 14 meV) és tipikus izotópeltolódást mutat. A számításokkal egyidőben új méréseket végeztek a „C-H” PL centrumra 6H SiC-ben. Azt találták, hogy a centrumot csak gyengén p-adalékolt mintákban észlelik, és a tipikus C-H nyújtó rezgésnek a felharmónikus tagjait is kimérték a harmadik felharmónikusig [118]. A mérésben kapott anharmonicitás (~ 15 meV) jól egyezik a *semleges* V_{Si-H} hibában számított értékkel. Feltételezve azt, hogy a PL folyamat csak a semleges V_{Si-H} hibára játszódik le, számításaink magyarázzák, miért csak gyengén p-típusú mintában észlelik a PL centrumot: az erősen p-típusú mintában pozitívan, míg az n-típusú mintában negatívan töltött lesz a hiba, így nem kapunk „C-H” PL jelet. A számított és mért rezgések kiváló egyezése alapján a „C-H” PL centrumot a semleges V_{Si-H} hibával azonosítottam, amelyet az akkori legfrissebb kísérleti eredmények alátámasztottak. Az irodalomban máig nem tudtak olyan modellt felmutatni, ahol a „C-H” PL centrumban mért anharmonicitást meg tudták volna magyarázni, emiatt máig ezt tekintik a „C-H” PL centrum legelfogadottabb modelljének.

3.2. Elektron-besugárzással kezelt szilíciumkarbid vizsgálata

A bevezetőben említettük, hogy az SiC-ben az egyik adalékolási technika az implantáció. Az implantálás ronsolja a rácsot, vakanciákat, intersticiális és antisite hibákat hoz létre. Hőkezeléssel elvben ki lehet gyógyítani ezeket a hibákat, de elképzelhető, hogy a hőkezelés hatására mozgékonyá váló hibák egymással olyan termikusan stabil hibákat, kis klasztereket vagy aggregátumokat hoznak létre, amelyek még a magas hőmérsékletű hőkezelés hatására sem tűnnek el a kristályból. Amennyiben ezek a hátramaradt hibák elektromosan aktívak, akkor azok károsan befolyásolhatják az anyag vezetőképességét, ezért

nagy fontosságú megvizsgálni ezt a problémakört. Az elektron-besugárzásos technika lehetővé teszi, hogy a fenti folyamatokat szabályozottan lehessen vizsgálni a kísérletekben. Az elektron besugárzásban a dózist és az energiát szabályozni tudjuk. STEEDS és munkatársai azt találták, hogy 90-150 keV energiájú elektron besugárzás esetén csak a C atomok mozdulnak el a rácshelyükről, míg a Si atom elmozdításához tipikusan 300 keV feletti energiájú besugárzás szükséges [120]. Így viszonylag alacsony energiájú besugárzás esetén várhatóan csak szén intersticiálisokat keltünk, amely megkönnyíti az ily módon kezelt mintában kapott spektroszkópai centrumok analízisét. Itt meg szeretném jegyezni, hogy az elektron besugárzás gyakran használt módszer arra, hogy a vakancia-jellegű és/vagy intersticiális hibák koncentrációját megnöveljék abból a célból, hogy kevésbé érzékeny spektroszkópai módszerekkel elég nagy pontossággal észlelni tudják a jelüket. Tipikusan az elektron paramágneses rezonancia (EPR) méréseknél szoktak élni ezzel a módszerrel, mert legalább $10^{16}/\text{cm}^3$ koncentráció szükséges ahhoz, hogy a szatellit hiperfinom jeleket is megbízhatóan ki tudják mérni.

A besugárzott vagy ionokkal bombázott SiC-ben a szén- és szilíciumvakanciákat már korábban sikerült azonosítani különböző politípusokban [121–124]. Ugyanakkor *a számításaim megkezdése előtt* szinte semmilyen kísérleti információ nem állt rendelkezésre az (ön)intersticiális hibákra. A számítás kezdetekor egy friss kísérleti eredmény jelent meg alacsony energián besugárzott és ^{13}C izotóppal dúsított 6H SiC mintákban. Ezekben a mintákban új PL centrumokat fedeztek fel, amelyek közül hat darab intersticiális szénhez volt rendelhető, ezeket *P*, *Q*, *R*, *S*, *T*, *U* centrumoknak nevezték el [125]. A hozzárendelés alapja az volt, hogy ezekben a centrumokban a fonon kontinuum feletti rezgéseket kaptak a fonon alsávokban, amelyek C-C kötésekből származhattak, másrészt a ^{13}C izotóppal dúsított mintákban ezek a rezgések eltolódtak [125]. A *P-T* centrumokban a rezgések nagyon hasonlóak voltak. Várhatóan ezek ugyanahhoz a hibához tartoznak a 6H SiC inekvivalens konfigurációiban. Ez később beigazolódott [126]. Az *U* centrum eltérő spektrumot mutatott ezektől. Itt megjegyezzük, hogy egy jóval korábban, ion bombázott SiC mintában kimért Raman centrum olyan rezgéseket mutatott [127], amelyeket a *P-T* centrumban is észleltek. Nagyon valószínű, hogy a két centrumnak azonos az eredete. EVANS és munkatársai azt feltételezték az izotóptolódás kísérleti eredményeiből, hogy a *P-T* centrum eredete az intersticiális szén hibához köthető, amely egy rácsbeli szénatomhoz kapcsolódik egy súlyzó alakot formálva (ld. 3.2a ábrát) [125]. A *P-T* centrum az n-adalékolt SiC-ban 1300°C-os hőkezelés hatására tűnik csak el, tehát termikusan stabil hiba. Ugyanakkor korábbi számítások alapján lehetett tudni, hogy bár az intersticiális szén (C_i) valóban súlyzó alakot formál a 3C SiC-ben, de nagyon alacsony a diffúziós gátenergiája: DFT-LDA számítások szerint 1,7 eV (2+) ill. 0,9 eV (1+) töltésállapotban [128]. Ez arra utal, hogy a C_i nagyon mozgékony az SiC kristályban, egyben ellentmond EVANSÉK modelljének. Fontossá vált, hogy tisztázzuk a fenti ellentmondást, ami egyben hozzájárulhat ahhoz, hogy megértsük a besugárzott mintákban lejátszódó atomi folyamatokat.

Mindezek alapján a számításaim előtt a következőket feltételeztem: a korábbi számítások alapján a C_i mozgékony hiba az SiC-ben, amelyet bizonyosan létrehoznak elektronnal besugárzott mintákban. Alacsony hőmérsékletű hőkezelés hatására ezek a C_i -k elkezdenek gyorsan mozogni a rácspan. Korábbi számításokból az is köztudott volt, hogy az elektromosan inaktív szén antisite hibának (C_{Si}) alacsony a képző-

dési energiája (ld. [129] hivatkozást és 3.8 táblázatot). Így azt feltételeztem, hogy a C_{Si} már *eleve jelen van a mintában még a besugárzás megkezdése előtt*. Emiatt hipotézisem szerint a mozgékony C_i -k egymással illetve a C_{Si} hibákkal hozhatnak létre bonyolult komplexumokat, kisebb klasztereket. Szisztematikusan megvizsgáltam az intersticiális és antisite szén hibák egymással való kölcsönhatását *ab initio* számítási módszerekkel. A módszerem az volt, hogy először az egyszerűbb 3C SiC-ben megvizsgálom milyen típusú hibák jöhetnek létre, majd a legfontosabb hibák tulajdonságait a 4H SiC-ben is kiszámítom, hogy azt közvetlenül össze lehessen vetni a hexagonális politípusokban kapott eredményekkel. Feltételeztem azt, hogy a PL centrumban *semleges* hibához köt hozzá az exciton, emiatt a rezgési frekvenciákat a semleges hibákra határoztam meg.

A következő alfejezetekben ismertetem a számítási módszereket és eredményeket. *Az itt felsorolt eredmények öt év kutatómunkáját ölelik fel. A számítási kapacitás növekedésével nagyobb szupercellákban lehetett számításokat végezni újfajta módszerekkel. Ennek köszönhető, hogy viszonylag sok számítási paramétert fogok felsorolni, amelyek majd referenciaként szolgálnak a disszertáció többi részéhez is. Itt szeretném hangsúlyozni, hogy a világon elsőként alkalmaztam a standard sűrűségfüggvényen túlmutató hibridfüggvényeket félvezetőkben szereplő hibák elektronszerkezetszámításában, amellyel pontosan lehetett ionizációs energiákat számítani [130]. A számítási módszerek pontos hivatkozásai (pl. DFT-LDA függvény) megtalálhatóak a 2. fejezet megfelelő alfejezeteiben.*

Az eredményeket először az antisite és intersticiális hibákkal kapcsolatban írom le. Elsőnek a 3C SiC-beli számítások eredményét ismertetem, ahol sikerült olyan alapvető atomi folyamatokat tisztázni, amelyek a besugárzott SiC mintákban zajlanak. Utána a 4H SiC-ben modellezett klasztereket vizsgálom meg közelebbről, ahol a helyfüggést is lehetett tanulmányozni, valamint több hiba jelenlétét előrejelezni, amelyeket később kísérletileg igazoltak. Végül egy külön alfejezetben írom le egy speciális hiba azonosítását, amely a legstabilabbnak bizonyult besugárzott SiC mintákban és több mint három évtizedig ismeretlen volt az eredete. Ehhez az alfejezethez külön bevezetést írtam.

3.2.1. Alkalmazott számítási módszerek és paraméterek

A hiba modellezése

A hibákat szupercellában modelleztem. 3C SiC esetén 64 atomos egyszerű köbös szupercellát használtam az alább leírt számításokban, amely a kristály 8-atomos Bravais-rácsának nyolcszorosa, ahol a Bravais rácsvektort minden irányban megkettőzttem. Így kapjuk meg a $8 \times 2 \times 2 \times 2 = 64$ atomot. A 4H SiC primitív rácsában 8 bázisatom van, amely egy hexagonális rács. Alapvetően két 4H SiC szupercellában számoltam: $2\sqrt{3}R30 \times 2\sqrt{3}R30 \times 1$ ill. $6 \times 6 \times 2$ cellákban, ahol 'R30' a primitív rácsvektorok 30° -os elforgatását jelenti a síkban. Az előbbi egy kompakt 96 atomos, az utóbbi pedig egy 576 atomos szupercellát eredményez. Ezenkívül használtam még $4 \times 4 \times 1$ szupercellát is, amely 128 atomot tartalmaz.

A hiba geometria, energetika és rezgési frekvencia számítása

A számításokat tipikusan PERDEW és ZUNGER által paraméterezett Ceperely-Alder DFT-LDA funkcionállal hajtottam végre. Először a primitív rácsokat optimáltam a rácsvektorokat is beleértve konvergens MONKHORST–PACK-séma (MP) mellett, ami tipikusan 8^3 MP K-halmazt jelentett. Utána az optimált primitív rácsvektorokat használva előállítottam a fent említett szupercellákat. Ezután a hibákat belehelyeztem a szupercellába, és utána optimáltam a hibát tartalmazó szupercellát fixen tartva a rácsvektorokat. Akkor tekintettem optimálisnak a geometriát, ha az atomokra ható erők kisebbek voltak, mint $\sim 0,5$ millihartree/bohr. A 64 és 96 atomos 3C és 4H SiC szupercellákban tipikusan 2^3 MP-sémát, míg a nagy 576 atomos 4H SiC szupercellában Γ -pontos közelítést használtam. Amennyiben ettől eltérő szupercellát alkalmaztam, azt külön jelzem. A hibákra megkapott teljesenergiák segítségével kiszámoltam a hibák közötti kötési energiákat és rezgési frekvenciákat a kvázi-harmónikus közelítésben (ld. 3.1.1 alfejezetet). A hiperfinomállandókat szintén DFT-LDA módszeren belül határoztam meg.

A hiba ionizációs energiájának számítása

Az ionizációs energiák kiszámításánál problémát jelent az, hogy a DFT-LDA a módszer közelítéseiből adódóan alulbecsüli a tiltottsávot (ún. „gap”-hiba), valamint a töltött szupercellák teljesenergiái a jellium-közelítés miatt (ld. a 2.4.4. és 2.6.2. fejezeteket) pontosan nem hasonlíthatók össze. Az utóbbi probléma kellően nagy szupercellában elvileg megszűnik. Bár még az 576 atomos szupercella sem tekinthető ebben az értelemben teljesen konvergens méretűnek, ennek ellenére mégsem alkalmaztunk erre semmilyen töltéskorrekciót, egyrészt nem áll rendelkezésre olyan elmélet, amely ezt a hibát konzekvensen korrigálni tudta volna, másrészt mert az így adódó hiba nagysága (legalábbis az egyszeres töltésű hibák esetén) nagyjából az alkalmazott módszer közelítéseiből származó egyéb hibák nagyságrendjébe esik (kb. 0,1-0,2 eV).

A DFT-LDA módszer „gap”-hibája a széles tiltottsávú SiC-ben jelentős problémát jelent, amelyet ki szerettem volna küszöbölni. A DFT-LDA a Si, 3C SiC és 4H SiC kristály tiltottsávjára rendre 0,5, 1,2 és 2,0 eV-ot ad szemben a mért 1,1, 2,4 és 3,2 eV-tal. Ha a DFT-LDA geometriánál rögzített kristályokra a DFT-LDA funkcionálhoz 20%-ban egy egzakt kicserélődési funkcionált keverek hozzá, abban az esetben a számított tiltottsávokra rendre 1,0, 2,4 és 3,3 eV-ot kapok, amely jól egyezik a kísérleti értékekkel. Ez egy egyparaméteres, Becke-féle, hibridfunkcionál (ld. 2.4.5. fejezetet). Későbbi számításaimban bebizonyosodott, hogy nemcsak a tökéletes kristályok sávszerkezetére kapott eredmény javult meg a hibridfunkcionálok hatására, hanem a kristályban levő hibákra is pontosabb értéket kaphatunk [131, 132]. Azt találtam, hogy egy közelítő GW korrekció [133] a DFT-LDA-n ugyanazokat a kvázi-részecske energiákat adja a betöltött hibaszintekre az SiC-ben [131, 134–136] és Si-ben [136, 137], mint az alkalmazott hibridfunkcionál. A 3.6 táblázatban foglalom össze az eredményeket néhány hibára az SiC-ben. Ahogy látható az LDA+GW és hibridfunkcionál eredményeinek összehasonlításában, a számított hibaszintek 0,06 eV-on belül meg egyeznek. A DFT-LDA-ban kapott teljesenergiákat a következő módon korrigáltam: a tiltottsávba eső hibaszintet kiszámítottam mind hibridfunkcionállal, mind LDA-val. Az energiakülönbséget beszoroztam

3.6. táblázat. A legmagasabb betöltött energiaszintek LDA+GW módszerrel és hibridfunkcionálokkal számítva néhány hibára a SiC-ben. A hibaszinteket a vegyértéksáv tetejéhez képest adjuk meg eV egységben. $B_{Si}(C_i)_2^+$ és $B_{Si}(C_i)_2^-$ hibák a 3C SiC-ben [134], $l=4c$ polarizációs szuperrács (részleteiben ld. a [135] hivatkozásban) 4H SiC-ben.

komplexum	LDA+GW	hibrid
$B_{Si}(C_i)_2^+$	+0,04	+0,10
$B_{Si}(C_i)_2^-$	+0,26	+0,29
$l=4c$	+1,07	+1,05

a megfelelő hibaszint betöltési számával, és az így kapott számot hozzáadtam az LDA teljesenergiához. Másképpen szólva, az LDA teljesenergiát a sávenergián keresztül nem-önkonzisztensen korrigáltam. A betöltési szinteket (adiabatikus ionizációs energiákat) a korrigált LDA teljesenergiákat használva számítottam ki. A hiba betöltési szintje a FERMI-szint (elektronok kémiai potenciálja) azon helyzete, amikor a hiba a töltésállapotát adiabatikusan megváltoztatja (termikus ionizáció). Ha a hiba töltése q_1 -ről q_2 -re változik, akkor a (q_1/q_2) betöltési szint a $E_{tot}^{(q_1)} = E_{tot}^{(q_2)} + E_F(q_1 - q_2)$ egyenletből számítható, ahol $E_{tot}^{(q_1)}$ a q_1 töltésű hiba korrigált teljesenergiája, míg E_F a FERMI-szint helye. Bár a DFT-LDA teljesenergia ezen korrekciója meglehetősen egyszerű, de az így kapott eredmények sokkal pontosabbak lesznek, mintha a nem-korrigált KOHN–SHAM-szinteket használnánk. Például, a jól ismert BI és H_i hibák számított betöltési szintjeit összehasonlítva a kísérleti értékekkel szilíciumban nagyon jó egyezést kapunk hibridfunkcionálokat alkalmazva [137], ahogy ezt a 3.7 táblázatban összefoglalom.

A törzs- és vegyértékelektronpályák kezelése a számításokban és a hiperfinomtenzorok számítása

A számításokhoz többfajta módszert illetve számítógépes programot használtam részben a számítógépes kapacitás, részben a számítandó fizikai mennyiség függvényében. Utóbbira jó példa a hiperfinomtenzorok számítása. A hiperfinomkölsönhatás egy relativisztikus kölsönhatás az elektron- és magspinek között, amelyet a következőképpen adhatunk meg:

$$E = \sum_{ij} S_i^e A_{i,j} S_j^N \quad (3.3)$$

3.7. táblázat. A számított DFT (LDA/GGA) és korrigált DFT betöltési szintek hibákra a szilíciumban. A DFT teljesenergia korrekciója a hibridfunkcionál számításra alapszik, amelyet a szövegben lehet követni. A betöltési szinteket a vegyértéksáv tetejéhez képest adjuk meg eV egységben. A hibák és tulajdonságaik leírását a [136, 137] irodalmi hivatkozásban megtalálhatóak.

komplexum	DFT	korrigált	kísérlet
BI (+/0)	+0,66	+0,94	+0,99
BI (0/-)	+0,55	+0,66	+0,75
H_i (+/0)	+0,46	+0,90	+0,96

ahol S_i^e az elektronspin, S_j^N a magspin, míg A a hiperfinomtenzor. A hiperfinomtenzort az alábbi módon kaphatjuk meg SI egységben:

$$A_{i,j} = \frac{|M^e|}{|S_i^e|} \frac{M^N}{|S_j^N|} \left(\frac{2\mu_0}{3} \delta_{i,j} \int d\tau \delta_T(r) n_S(\mathbf{r}) + \frac{\mu_0}{4\pi} \int d\tau \frac{n_S(\mathbf{r})}{r^3} \frac{3r_i r_j - \delta_{i,j} r^2}{r^2} \right), \quad (3.4)$$

ahol az r elektron koordinátát az ionmag helyzetéhez képest értjük, M^e és M^N az elektron és mag mágneses momentuma, míg μ_0 a vákuum permeabilitása. $\delta_T(r)$ egy elkent δ függvény:

$$\delta_T(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \nabla_r \frac{m_e}{M} \approx \frac{1}{4\pi r^2} \frac{2}{r_T} \frac{1}{(1 + 2r/r_T)^2}, \quad (3.5)$$

amely az $r_T = Ze^2/(4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$ THOMSON-sugár környezetébe lokalizált. Itt Z az ionmag rendszáma, míg ϵ_0 a vákuum dielektromos permittivitása, m_e a szabad elektron tömege, c a fénysebesség. $M(r) = m_e + [\epsilon - V(r)]/(2c^2)$ a relativisztikus tömeg, amelyet az ϵ egyrészecske-energiából és a $V(r)$ potenciálból kapunk meg. A közelítő formulához az $(\epsilon - V)$ energia $[Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)]$ helyettesítésével jutunk. Itt megjegyzem, hogy a kristályban felvett koordinátarendszerben a számított hiperfinomtenzor nem feltétlenül diagonális. A főátlóra transzformált hiperfinomtenzor főátlóbeli elemeit hiperfinomállandóknak nevezzük. A hiperfinomtenzor harmadik komponensének irányát általában a kristálytengelyekhez képest szokták megadni két szöggel, (θ, ϕ) , ahol az azimutszög (θ) a komponens és a harmadik rácsvektor által bezárt szöget, míg ϕ az első két rácsvektor által kifeszített síkban a polárszöget jelenti.

A központi mennyiség itt a spinsűrűség, $n_S(\mathbf{r})$, amely egy alapállapothoz tartozó mennyiség, emiatt DFT módszerekkel viszonylag pontosan meghatározható. Az izotróp komponens, vagy más néven a FERMI-KONTAKT-tag, $a = \frac{1}{3} \text{Tr}[A]$, csak az s elektronok sűrűségére érzékeny *közvetlenül* az ionmag környezetében. Ennek oka, hogy a a (3.4) egyenlet első tagját jelenti (közelítőleg egy *delta* függvény az ionmag helyén), míg a második tag szimmetriaokok miatt zérus lesz. Az anizotróp komponens, vagy más néven dipól-dipól tag, $b_{i,j} = A_{i,j} - a\delta_{i,j}$ a p függvényekre érzékeny, hiszen azoknak csomósíkja van az ionmagok helyén, viszont a (3.4) egyenlet második tagjához nagyban hozzájárulhatnak. Emiatt a hiperfinomtenzorok közvetett módon információt adhatnak az elektroneloszlásra vagy állapotfüggvényekre vonatkozóan a megfelelő ($S^N \neq 0$ magspinű) atommagok közelében. A mért és számított hiperfinomtenzorok összevetése az egyik leghatásosabb módszer, amellyel a hibák azonosíthatóak. Itt fontos felhívni a figyelmet, hogy a spinsűrűséget a mag közelében nagy pontossággal kell meghatározni, különben hamis eredményt kapunk a hiperfinomtenzorokra, különösen a FERMI-KONTAKT-tagra. *Emiatt csak teljes-elektronszámításban érdemes hiperfinomtenzorokat számítani.*

A disszertációmban felsorolt esetekre az ún. PAW-módszert alkalmaztam (ld. 2.5.4. alfejezetet) a hiperfinomtenzorok számításánál, amely egy teljes-elektron módszer. Erre a CPPAW kódot használtam, ahol a hiperfinomtenzorszámítást is implementálták. Ebben a módszerben a törzselektronokat a „befagyott mag” közelítésben használom, míg a vegyértékelektronokat síkhullámbázissal fejtettem ki. Szintén PAW-módszert és síkhullámbázist használ a VASP kód, amely sokkal gyorsabban működik a CPPAW

3.8. táblázat. Számított képződési energiák (E_{form}) néhány szerkezeti hibára 3C SiC-ben síkhullámbázisú (PW) kóddal (FHI98MD) 128 atomos szupercellában illetve a SIESTA kóddal 64 atomos szupercellában, amely numerikus atomi bázist (NAO) használ. Mindkét esetben 2^3 MONKHORST–PACK-sémát alkalmaztam a K -pont halmazra.

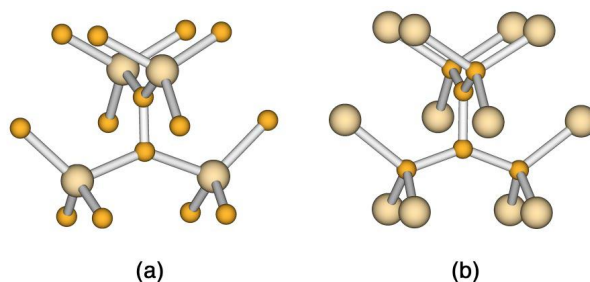
hiba	PW: E_{form} (eV)	NAO: E_{form} (eV)
3C:C _{Si} ⁰	3,7	3,4
3C:V _C ⁰	4,3	4,2
3C:V _{Si} ⁰	7,8	8,1

kódnál a különlegesen optimált rutinoknak köszönhetően. Emiatt a következő eljárást használtam a hiperfinomtenzorok számításánál: 1) a hiba geometriáját a gyors VASP kóddal meghatározom, 2) a VASP kód által használt ekvivalens projektorral és bázisfüggvénnyel a kapott geometriánál kiszámítom a spinsűrűséget a CPPAW kóddal, 3) a konvergált spinsűrűségnél kiszámítom a hiperfinomtenzorokat a CPPAW kóddal. A kódokkal kapcsolatos referenciákat a 2.7. alfejezetben adtam meg a 78. oldalon.

A síkhullámbázis esetén egy lényeges paraméter van, ez az ún. levágási sugár (ld. 2.6.2. alfejezetet). Az SiC számításokban a levágási sugarat ~ 30 Ry-re állítottam, amely a korábbi tesztek szerint konvergens eredményt ad a PAW-módszerrel. Az elektronsűrűség számítására kétszer sűrűbb térhálót használtam, mint a síkhullámokból származtatott térháló.

A síkhullámbázis előnye, hogy garantálható a technikailag abszolút konvergens számítás, de számítási igénye nagy. A számítási igény jelentősen csökkenthető jól megválasztott lokalizált bázisfüggvények használatával. Konkrétan az intersticiális szén aggregátumok számításánál összesen száznál több konfigurációt kellett megvizsgálni, beleértve a különböző töltésállapotokat. Emiatt a viszonylag gyors számítást lehetővé tevő SIESTA kódot használtam, amely lokalizált bázist használ úgy, hogy azt egy térhálóra feszíti ki. Ez az ún. numerikus atomi bázis (ld. 2.6.1. alfejezetet). Bázisfüggvényként kétszeres-zéta + polarizációs pályákat használtam a vegyértékelektronokra, amelyet röviden DZP bázisnak neveznek (ld. 2.6.1. alfejezetet). A kétszeres-zéta a Si és C atomok esetén arra utal, hogy a két különböző exponensű GTO függvénnyel írjuk le a vegyérték s és p pályákat. A polarizációs pályák pedig a d -pályákat jelentik ezekre az atomokra. Ez összesen $2 \times (1 + 3) + 5 = 13$ pályát jelent atomonként. A törzselektronok és ionmagok együttes hatását TROULLIER–MARTINS normatartó pszeudopotenciállal írom le. A C-atomra 1,25 bohr levágási sugarat, míg a Si-atomra 1,89 bohr levágási sugarat használtam a pszeudopotenciál előállításakor (ld. 2.5.1. alfejezetet ill. [97] hivatkozást). Ez lehetővé teszi, hogy a térháló sűrűségét egyenletesre válasszuk az ionmagok közelében is. Ebben konkrét esetben 90 Ry levágási hosszának megfelelő sűrűségű térhálót vettem fel. Néhány 3C SiC-beli hibára bemutatom, hogy a SIESTA számításokkal kapott eredmények jól egyeznek síkhullámbázisú számítások eredményeivel, amelyet a 3.8 táblázatban foglaltam össze.

A 3.2.1 alfejezetben említettem, hogy hibridfunkcionálokat használtam a hibák ionizációs energiájának meghatározására. A számításaim kezdetekor csak a CRYSTAL kód állt rendelkezésre, amely szupercella formalizmusban is képes volt ún. hibridfunkcionálokat használni. Ebben a kódban Gauss-típusú pályákkal fejtették ki az állapotfüggvényeket (GTO). A kóddal lehetséges teljes-elektron rendszer számítás, vala-



3.2. ábra. Intersticiális szén megosztva egy (a) C helyen: $C_i + C_C = (C_2)_C$, (b) Si helyen: $C_i + C_{Si} = (C_2)_{Si}$. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.

mint az ionok és törzselektronok hatását ún. effektív törzspotenciállal (ECP) figyelembe venni (ld. 2.6.1. alfejezetet). Az ionizációs energia számításakor tipikusan ECP-re optimált vegyértékelektron bázist alkalmaztam [138]. Konkrétan a Si és C atomokra az ún. ECP-21G* bázist használtam, amely a DFT-LDA számításokban ugyanazokat a tiltotsávbeli szinteket adta a hibákra, mint amit a SIESTA kóddal kaptam. Itt megjegyzem, hogy sajnos ebben a GTO alapú kódban nem a jellium-formalizmust használták a töltött szupercellák semlegesítésére, emiatt a CRYSTAL kódban kapott teljesenergiák nem voltak alkalmasak a betöltési szintek közvetlen kiszámítására, hanem a 89. oldalon leírt módon számítottam ki azokat a CRYSTAL kódban kapott hibridfunkcionál egyelektronenergiákat és a CRYSTAL kódban kapott DFT-LDA egyelektronenergiákat felhasználva.

3.2.2. Eredmények: szénaggregátumok vizsgálata 3C SiC-ben

Alapvetően hétfajta hibát vizsgáltam meg: C_{Si} , C_i , $C_i + C_C = (C_2)_C$, $C_i + C_{Si} = (C_2)_{Si}$, $C_i + C_i$, $2 C_i + 2 C_{Si} = [(C_2)_{Si}]_2$ és $2 C_i + C_{Si} = [(C_2)_C - (C_2)_{Si}]$. A stabil konfigurációkat először semleges töltésállapotban határoztam meg a 3C SiC-ben. A képződési és kötési energiákat a hibák teljesenergiáiból számítottam ki. A képződési energiák számításánál sztöchiometrikus szilíciumkarbidot feltételeztem. Az optimális geometriát megkapva kiszámítottam a rezgési frekvenciákat. Az eredményeket előrebecsátva azt találtam, hogy a $(C_2)_C$, $[(C_2)_{Si}]_2$ és $[(C_2)_C]_2$ hibák szerkezete és relatív stabilitása lényegesen különbözhet a 4H módosulatban, ezért azokat 4H SiC-ben is megvizsgáltam. Itt külön megjegyzem, hogy a töltött állapotokban a $(C_2)_{Si}$ helyfüggése is mérhetően jelentőssé válik, emiatt azt is megvizsgáltam 4H SiC-ben. A 3C SiC-beli számításokat 64 atomos szupercellában, a 4H SiC-beli számításokat 96-atomos szupercellában végeztem el 2^3 MP-sémát alkalmazva. Ha ettől eltérő módon modelleztem, azt külön jelzem. Most rátérek a 3C SiC-ben elért eredmények részletes ismertetésére.

Mint azt korábban említettem, a C_{Si} hibának nincs hibaszintje a tiltotsávban és lokális rezgési módusa (LVM="local vibration mode") sincs a fonon kontínium felett. Az izolált intersticiális szén legstabilabb konfigurációja egy súlyzóhoz hasonlítható (ld. 3.2a ábrát) [139]. Azt találtam, hogy a semleges állapotban ez egy D_{2d} nagyszimmetriájú konfiguráció. Egy kétszeres hibaszint (e) jelenik meg a tiltotsávban, amelyet összesen két elektron tölt be, amely a központi szénatomok degenerált p -pályáiból származnak. A hibaszint $E_V + 1,4$ eV-nál van, ahol E_V -vel jelölöm a vegyértéksáv tetejét. A magas szimmetriájú kon-

figuráció az $S=1$ spinállapotban stabil semleges esetben (szemben a JAHN–TELLER-torzulást szenvedett szingulett esettel). A többdeterminánsú és egyben magas szimmetriájú biradikál-szingulett állapot elvileg alacsonyabb energiájú lehet, mint a triplett állapot, de ezt DFT-alapú számítással nem tudjuk eldönteni. A számítások alapján feltételezhető, hogy az $S=1$ spinállapot jellemző erre a hibára, amelyet esetleg EPR méréssel ki lehet mutatni. Egyelőre nem találtak egyértelmű bizonyítékot arra, hogy az izolált C_i -hez tartozna EPR centrum. Az intersticiális szén viszonylag nagy relaxációt okoz a környezetében: a szénatomok kötéstávolsága az első szomszéd Si-atomokhoz (1NN) mindössze $1,82 \text{ \AA}$ összehasonlítva az ideális $1,89 \text{ \AA}$ -mel. A számított képződési energia viszonylag nagy lett ennek köszönhetően (ld. 3.10 táblázatot). Ennek oka, hogy két szénatomot kell „bezúfolni” egy helyére.

Több helye van két szénatomnak, ha a szilícium helyére rakjuk be, hiszen ott rövid C-C kötések alakulhatnak ki. Így jön létre a $(C_2)_{Si}$ hiba (ld. 3.2b ábrát). Korábban vitatták a ponthiba alapállapotát semleges esetben [140, 141], emiatt ezt a komplexumot alaposan megvizsgáltam. Az $\langle 100 \rangle$ ún. osztott (angolul „split”) konfigurációban a hibának D_{2d} a szimmetriája, és ugyancsak egy kétszeresen elfajult hibaszintje van a tiltotsávban (ugyancsak a szén p -pályák miatt), amelyet két elektron tölt be. Háromféle módon lehet stabilizálni ezt a ponthibát: 1) $S=0$ szingulett állapotban, amely JAHN–TELLER-torzulást szenved C_{2v} vagy D_2 alacsonyabb szimmetriára, 2) $S=1$ triplett állapotban magas szimmetriával (D_{2d}), 3) többdeterminánsú biradikál szingulett állapotban magas szimmetriával. A legutolsó eset nem vizsgálható a módszerünkkel, emiatt az 1)-2) eseteket tanulmányoztam Γ -pontos közelítés mellett ill. 2^3 MP-sémával. Itt megjegyzem, hogy BOCKSTEDTE és munkatársai Γ -pontos közelítést használtak a magas és alacsony szimmetriájú ponthibák vizsgálatában [128]. Én azt találtam, hogy Γ -pontos közelítésben a szimmetria valóban lecsökken C_{2v} -re, amely felhasítja $0,1 \text{ eV}$ -tal az elfajult szinteket. A szénatomok elsőszomszéd (1NN) kötéstávolságai $1,47 \text{ \AA}$ and $1,51 \text{ \AA}$ lesznek. Az $S=1$ számításban a kötéstávolságok azonosak lesznek ($1,51 \text{ \AA}$) D_{2d} szimmetriát eredményezve. A teljesenergia különbsége csak $0,06 \text{ eV}$ az $S=1$ konfiguráció javára, amely azonban közel van a számítási hibahatárhoz. Ugyanakkor ez a kép alaposan megváltozik, ha a konvergensenek tekinthető 2^3 MP-sémát használom. Ebben az esetben az $S=1$ állapot $0,2 \text{ eV}$ -tal kedvezőbb, mint az alacsony szimmetriájú szingulett. Emiatt $3C$ SiC-ben az $S=1$ lesz az alapállapot semleges esetben. A kétszeresen elfajult betöltött hibaszint $E_V+1,1 \text{ eV}$ -nál.

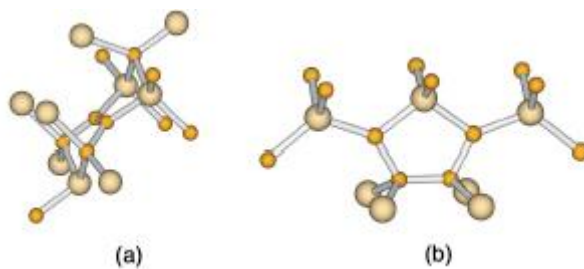
A 3.10 táblázatból kiolvasható, hogy a $(C_2)_{Si}$ komplexum képződési energiája $0,5 \text{ eV}$ -tal kisebb, mint a $(C_2)_C$ -jé, és lényegesen kevesebb, mint a Si-vakanciájé (ld. 3.8 táblázat). A viszonylag alacsony képződési energia oka az, hogy nagyon erős C-C kötések jönnek létre majdnem ideális kötéshosszakkal alig torzítva a rácsot. Feltételezve, hogy antisite szén az SiC növesztése közben létrejött, a besugárzás után keletkező vándorló intersticiális szénatomokat befogja a C_{Si} :



Az általam használt definícióban a pozitív szám a végtermék stabilitását jelzi, azaz minél nagyobb a kötési energia, annál erősebb a kötés a kiinduló termékek között. Ez a számított kötési energia jó közelítéssel olyan SiC mintákban érvényes, ahol a FERMI-szint nagyjából a tiltotsáv közepe táján helyezkedik el,

amely esetben a $(C_2)_{Si}$ és $(C_2)_C$ is semleges. Ez a közvetlen besugárzott SiC mintákban az SiC adalékolástól függetlenül is igaz maradhat, hiszen a besugárzás során létrejövő rácshibák erősen kompenzálják a mintát. A számítási eredményem alapján nagyon valószínű, hogy a $(C_2)_{Si}$ hiba létrejön besugárzott SiC mintákban, és létrejötte után termikusan stabil marad. A fonon kontinuum felett számított LVM-k erre a hibára: 1464 cm^{-1} (182 meV), 1157 cm^{-1} (143 meV), and 998 cm^{-1} (124 meV). A legmagasabb LVM egy a_1 C-C nyújtó módus, a második egy kétszeresen degenerált e módus (két aszimmetrikus nyújtó módus egymásra merőleges elmozdulással), valamint egy harmadik b_2 módus². Mindegyik módus RAMAN-aktív, és az a_1 módustól eltekintve mindegyik észlelhető infravörös abszorpcióval (IR) is. Kiszámítottam az alacsony szimmetriájú esetre is a rezgési módusokat, amelyekre 1455 , 1119 , 1115 és 992 cm^{-1} -t kaptam. Ebben az esetben két módus majdnem degenerált 1117 cm^{-1} körül, de ez az érték jóval lejjebb van a magas szimmetriájú e módushoz képest. *Ezt a hibát később alaposabban is megvizsgáltam 4H SiC-ben, amit majd a következő alfejezetben mutatok be.*

Megvizsgáltam azt az esetet is, amikor két diffundáló intersticiális szén alkot egy komplexumot (ld. 3.3 ábrát). Egy magától értetődő elrendezés az, amikor két szomszédos $(C_2)_C$ kerül egymás mellé az (110) síkban: $[(C_2)_C]_2$, amelyet másképp pentagon-szerkezetnek is nevezek (ld. 3.3b ábrát). A hiba egy betöltött és



3.3. ábra. (a) stabil, (b) a metastabil $[(C_2)_C]_2$ a 3C SiC-ben. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.

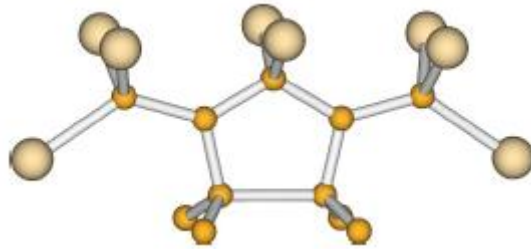
egy üres szintet hoz létre a tiltotsávban $E_V+1,4\text{ eV}$ és $E_V+1,7\text{ eV}$ -nál. Ez a „párhuzamos” súlyzó konfiguráció azonban metastabil $1,0\text{ eV}$ -tal egy „ortogonális” konfigurációhoz képest, ahol a szén atomok egy gyűrűt formáznak (hasonlatosan a 3.5 ábrán mutatott képhez). Az (111) síkban elhelyezkedő C_i pár még ennél is stabilabb $2,4\text{ eV}$ -tal, amelyet a 3.3a ábrán mutatok. Ebben az esetben a C_i atomok párhuzamos C-C kötések metszenek el és majdnem teljesen tökéletes sp^2 kötési konfigurációba kerülnek. Ez kettős hajlított kötéscentrumú (BC=„bond centered”) konfigurációnak is tekinthető. A két C_i atom egymáshoz szorosan köt $1,37\text{ Å}$ kötéstávolsággal és közel 120° -os kötésszöggel. A hiba egy teljesen betöltött szintet ad $E_V+0,3\text{ eV}$ -nál. A kötési energia:



²A D_{2d} pontcsoportban az a_1 rezgési módus teljesen szimmetrikus: a mozgó atomok meghagyják a hiba eredeti szimmetriáját. Az e és b_2 rezgési módusokon úgy rezegnek az atomok, hogy közben eltorzítják a hiba eredeti szimmetriáját; bizonyos tükrözési műveletekre előjelet váltanak.

Ez azt jelenti, hogy az intersticiális szénatomok aggregációja energetikailag nagyon kedvező. A számított képződési energia ugyanakkor rendkívül nagy (ld. 3.10 táblázatot), emiatt nem várható, hogy ezek az aggregátumok feltűnének növesztett mintákban. A fonon kontinuum felett a számított LVM-k 1536 cm^{-1} (190 meV), 1385 cm^{-1} (172 meV), 1342 cm^{-1} (166 meV), 1086 cm^{-1} (135 meV) és 1070 cm^{-1} (133 meV) a $(\text{C}_{\text{BC}})_2$ hibára, valamint 1404 cm^{-1} (174 meV), 1334 cm^{-1} (165 meV), 1011 cm^{-1} (125 meV), 1008 cm^{-1} (125 meV), 1007 cm^{-1} (125 meV) és 991 cm^{-1} (123 meV) a $[(\text{C}_2)_\text{C}]_2$ hibára.

Egy másik lehetséges klaszter két $(\text{C}_2)_\text{Si}$ hiba kombinációja: $[(\text{C}_2)_\text{Si}]_2$. A 3C SiC-beli legstabilabb szerkezet a 3.4 ábrán látható. A távolság a két alacsonyabban fekvő C atomra a pentagon szerkezetben



3.4. ábra. A $[(\text{C}_2)_\text{Si}]_2$ hiba optimált geometriája 3C SiC-ben. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.

kb. 1.9 Å , amely jóval hosszabb, mint egy szokványos C-C kötéshossz. Ez a hiba is elektromosan aktív, amelynek a betöltött hibaszintje kb. 0.3 eV -tal van a $(\text{C}_2)_\text{Si}$ -é alatt, és egyben stabilabb, mint az izolált $(\text{C}_2)_\text{Si}$ hibák:

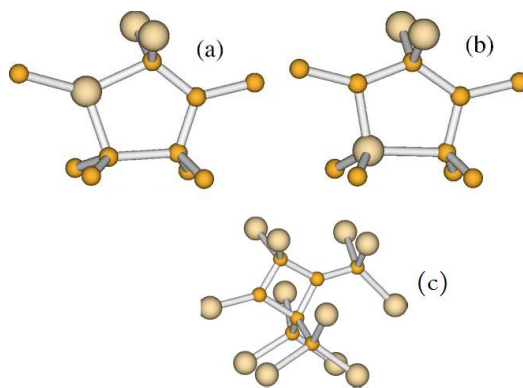


A $[(\text{C}_2)_\text{Si}]_2$ számított képződési energiája a legnagyobb a vizsgált hibák között (ld. 3.10 táblázatot), így nem várható, hogy növesztett mintákban előfordul. Ugyanakkor számításaink alapján a $(\text{C}_\text{Si})_2$ létrejöhet besugárzott SiC-ben, amikor vándorló Si-vakancia egy szén antisite mellé kerül [142]. Ezekután a gyors intersticiális szén atomokat a fenti hiba csapdába ejtheti $[(\text{C}_2)_\text{Si}]_2$ aggregátumot létrehozva:



A számításaim alapján a fenti hiba erősen besugárzott SiC mintákban létrejöhet különösen szénatomok többlete esetén. A számított LVM-k a fonon kontinuum felett: 1330 cm^{-1} (165 meV), 1313 cm^{-1} (163 meV), 1187 cm^{-1} (147 meV), 1064 cm^{-1} (132 meV), 976 cm^{-1} (121 meV) és 969 cm^{-1} (120 meV).

Végül megvizsgáltam a $(\text{C}_2)_\text{C}$ és a $(\text{C}_2)_\text{Si}$ által létrehozott komplexumot, azaz amikor egy új vándorló intersticiális szén fog be egy $(\text{C}_2)_\text{Si}$ hiba: $[(\text{C}_2)_\text{C}-(\text{C}_2)_\text{Si}]$. A legstabilabb formáját ennek a komplexumnak MATTAUSCH és munkatársai találták meg, amelyben meglepő módon három szénatom osztozik egyetlen Si helyén [143, 144], amelyet másképp $(\text{C}_3)_\text{Si}$ -nek rövidíthetünk. A rendkívül rövid C-C kötéseknek köszönhetően nagyon magas LVM-eket kaptam erre a hibára: $2088, 1493, 1291, 1094, 1075\text{ cm}^{-1}$.



3.5. ábra. A két pentagon (a,b) és a gyűrű szerkezetű (c) $[(C_2)_C-(C_2)_{Si}]$ hiba a 3C SiC-ben. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.

3.9. táblázat. A $[(C_2)_C-(C_2)_{Si}]$ hiba három izomerjének lokális rezgési módusai. Az izomerek szerkezete a 3.5 ábrán található. A lokális rezgési módusokat megadom cm^{-1} és zárójelben meV egységben is.

pentagon-a	pentagon-b	gyűrű
1272 (158)	1274 (158)	1529 (190)
1206 (150)	1155 (143)	1486 (184)
1087 (135)	1133 (140)	1231 (153)
994 (123)	1043 (129)	1110 (138)
943 (117)	962 (119)	1103 (137)
	957 (119)	

MATTAUSCH és munkatársai sikeresen azonosították a 6H SiC-beli U PL centrumot a fenti hibával. Ez a hiba természetes magyarázatot adott a rendkívül magas rezgési módusokra, amelyet az U PL centrumban találtak. Én a vizsgálataimban metastabil konfigurációkat találtam: kétfajta pentagon struktúrát ill. a négyszöges szerkezetet (3.5 ábra). A C_i mozgásától függően kétfajta pentagon szerkezet jöhet létre. A pentagon-a és pentagon-b szerkezeteknek rendre 0,6 és 1,4 eV a számított kötési energiája (3.5a,b) ábrák). Az első alig stabil és feltehetően csak kicsi a jelentősége. A teljesség kedvéért mindkettőnek megadom a számított rezgési módusait a 3.9 táblázatban. Meglehetősen alacsony LVM-eket adnak a gyenge C-C kötéseknek köszönhetően. A gyűrű szerkezetnek sokkal nagyobb a kötési energiája: 4,0 eV a 3C SiC-ben. A legstabilabb $(C_3)_{Si}$ -re pedig 5,1 eV-ot kaptam. Várhatóan viszonylag alacsony hőmérsékletű hőkezelés mellett a fenti pentagon-szerkezetű metastabil $[(C_2)_C-(C_2)_{Si}]$ hibák keletkezhetnek, amelyek aztán vagy disszociálnak izolált és mozgékony C_i -re és a nem mozgékony $(C_2)_{Si}$ -re, vagy átalakulnak a legstabilabb $(C_3)_{Si}$ -re vagy a kevésbé stabil gyűrű szerkezetre. Ez azt jelentené, hogy új PL centrumokat lehetne látni alacsony hőmérsékletű hőkezelés mellett, amelyek magasabb hőmérsékletű hőkezelések során eltűnnének, és helyettük nagy lokális rezgési módusú PL centrumokat észlelnénk. Számításaim szerint a legstabilabb $(C_3)_{Si}$ szerkezetnek egy teljesen betöltött hibaszintje van $E_V+0,4$ eV-nál. Ez egy nagyon hatásos lyukcsapda. A számított $(2+/+)$ betöltési szint nagyon közel van a vegyértéksáv tetejéhez, míg a $(+/0)$ betöltési szint nagyjából $E_V+0,4$ eV-nél található. Ez a hiba lehet felelős a termikusan nagyon stabil DLTS és kisebbségi töltéshordozó-csapda centrumokért besugárzott SiC-ben [145], amelyet kísérletileg lehet korrelálni az

3.10. táblázat. A szénhibák számított képződési energiája 3C SiC-ben.

ponthiba	képződési energia (eV)
C _{Si}	3,4
(C ₂) _C	6,9
(C ₂) _{Si}	6,4
(C _{BC}) ₂	8,5
[(C ₂) _{Si}] ₂	11,5
[(C ₂) _C -(C ₂) _{Si}]	9,3

U PL centrummal [125]. A gyűrű szerkezetet a 4H SiC-ben külön megvizsgáltam meghatározva annak betöltési szintjeit. Erre a következő alfejezetben térek ki.

A 3C SiC-beli eredmények következményei

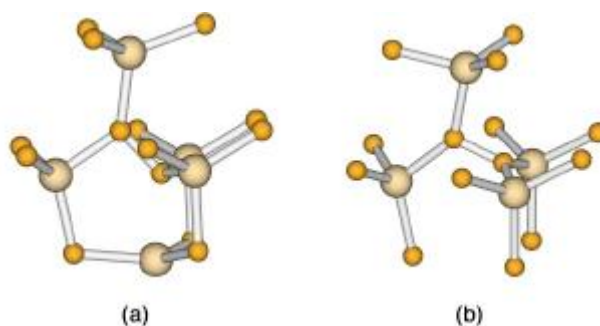
Számításaim segítségével egy alapvető folyamatra hívtam fel a figyelmet a besugárzott SiC mintákban: a szén intersticiális és antisite hibák egymással stabil illetve metastabil komplexumokat alakítanak ki. Legstabilabb egységnek a két intersticiális szén alkotta komplexum bizonyult az antisite-intersticiális komplexum mellett. Ez arra utal, hogy a besugárzott SiC-ben a hőkezelés után létrejönnek ezek az *elektromosan aktív* hibák. Ezeket a szén klasztereket tekinthetjük úgy is, mint a mozgékony izolált intersticiális szén „nyelőit”. Nagyon magas hőkezelési hőmérsékleten ezen szén klaszterek disszociálhatnak, így magas hőmérsékleten újra megjelenhetnek a gyors intersticiális szénatomok, amely klaszterek ilyenkor szén „forrásként” viselkednek. Az így felszabaduló szénatomok a még létező vakanciákkal gyorsan rekombinálhatnak hozzájárulva a vakanciák koncentrációjának csökkentéséhez, egyben folytonosan átmeneti, gyorsan összeálló majd disszociáló, szén klasztereket hozhatnak létre egymással, amíg véglegesen ki nem diffundáltak a mintából. Eredményeimet tölem független későbbi számítások [143, 144, 146, 147] valamint új kísérleti eredmények is alátámasztották [148–151]. A különböző szén klaszterek frekvenciáit kiszámítottam 3C SiC-ben. A számítási eredményekből már következtetni lehetett szén jelenlétéhez köthető PL centrumok eredetére, amelyet később igazoltak [144, 148, 149]. Ezeket részletesen a következő fejezetben fejtem ki. Előrebocsátva, a 3.11 táblázatban foglalom össze saját eredményeimet 3C SiC-ben összehasonlítva a kísérleti eredményekkel. A táblázat megfelelő sorait összevetve arra a következtetésre jutottam, hogy a *P-T* centrumok és a Raman centrum a (C₂)_{Si} hibához, a *D*_{II} centrum a [(C₂)_{Si}]₂ hibához tartozhat. A 4H SiC-ben ezeket a hibákat külön megvizsgálom a következő fejezetben ebből a szempontból is.

3.2.3. Egyes szénhibák vizsgálata 4H SiC-ben

Szeretném hangsúlyozni, hogy a szén klaszterek azonosítása fontos lépés ahhoz, hogy az általam felvett hipotézist, mely szerint szén klaszterek jönnek létre, amelyek a hőkezelési hőmérséklet függvényében nyelői illetve forrásai lehetnek mozgékony intersticiális szén hibáknak, kísérletileg is igazolni lehessen. Ebben a fejezetben részletesebben is megvizsgálom néhány hibát a 4H SiC-ben ebben az összefüggésben,

3.11. táblázat. A mért lokális rezgési módusok a P és U centrumokra [125] $6H$ SiC-ben, a Raman centrum [127] $6H$ SiC-ben, és a D_{II} centrum [152] $3C$ SiC-ben összehasonlítva a számított LVM-ekkel $3C$ SiC-ben meV egységet használva. A $(C_2)_{Si}$ esetén az alacsonyabb szimmetriához tartozó rezgési módusokat mutatom, amely a hexagonális SiC-re jellemző. Megjegyzem, hogy a P , Q , R , S , T centrumoknak nagyon hasonló rezgései vannak [125], emiatt csak a P centrumét mutatom a táblázatban.

P centrum	U centrum	Raman centrum	D_{II} centrum	$(C_2)_C$	$(C_2)_{Si}$	$(C_{BC})_2$	$[(C_2)_{Si}]_2$	$[(C_2)_C-(C_2)_{Si}]$
	246,6							
179.5		178	164,7	197	180	190	165	190
			152,2				163	184
			146,3				147	
133.0		134	130,9		138	133	132	153
			127,8		123		121	138
						117	120	137



3.6. ábra. A semleges $(C_2)_C$ geometriája a) k -helyen, b) h -helyen a $4H$ SiC-ben. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.

különösen kitérve a lehetséges helyfüggés szerepére hexagonális politípusokban. Konkrétan az izolált C_i -t, a C_i párt, a $(C_2)_{Si}$ -t, a gyűrű szerkezetű $[(C_2)_{Si}-(C_2)_C]$ -t, valamint a $(C_2)_{Si}$ párt tanulmányoztam $4H$ SiC-ben.

Az izolált C_i hiba

A $3C$ SiC-beli számításom alapján a C_i ponthiba egy szén atommal osztozik a szénatom rácsbeli helyén: röviden $(C_2)_C$. Egy izolált helyettesítéses ponthibára (mint a $(C_2)_C$ -re) két inekvivalens hely létezik a $4H$ SiC-ben: a h és k hely. Amennyiben a C_i a k helyre kerül (röviden: $(C_2)_C(k)$), akkor erős kölcsönhatás lép fel a szénatom és a szomszédos h helyű szilíciumatom között (ld. 3.6a) ábrát). Semleges állapotban ez a D_{2d} jellegű szimmetria csökkenését hozza: a központi szénatom közelebb húzódik a szomszédos Si atomhoz. Szemben a $3C$ SiC-beli degenerált hibaszintekkel, itt egy teljesen betöltött és egy üres hibaszint jelenik meg, amelyek 0,7 eV-tal felhasadnak. A $C_i(k)$ -Si(h) kölcsönhatás egyre erősödik, minél több elektron tölti be a hibapályákat: pl. a $C_i(k)$ -Si(h) távolság rendre 2,6, 2,2 és 2,0 Å a (+), (0) és (-) töltésállapotokban. A (2+) töltésállapotban gyakorlatilag nincs kölcsönhatás a $C_i(k)$ és Si(h) között, és visszaáll

a D_{2d} jellegű geometria. A betöltött hibaszint kiürítésével megkapjuk a mély donorszinteket. A számított $(2+/+)$ és $(+/0)$ betöltési szintek $E_V + \sim 1,3-1,4$ eV-nél jelennek meg. Az üres szint betöltésével akceptor állapotokat is kapunk. A $(0/-)$ és $(-/2-)$ betöltési szinteket $E_V + \sim 2,0$ eV-nél és $E_V + \sim 3,1$ eV-nél kaptam meg.

A h helyen vett $(C_2)_C$ esetén az optimált geometria nagyon hasonlít a $3C$ SiC-beli szituációhoz (ld. 3.6b) ábrát). Ebben az esetben nincsen olyan közeleső Si atom, amely kölcsönhatásba tudna lépni a központi szénatomokkal. Ebben a geometriában közel degenerált hibaszinteket kapok két elektronnal betöltve semleges töltésállapotban $E_V + 1,6$ eV-nál, amelyhez az $S=1$ spinű alapállapot tartozik. Ennek ellenére a k és h helybeli intersticiális szén teljesenergia-különbsége csak $0,04$ eV semleges töltésállapotban. A hibaszintek betöltését változtatva a szimmetrikus súlyzóformájú geometria lesz jellemző $(2+)$ és $(1-)$ közötti töltésállapotokban. A $(2-)$ töltésállapotban azonban a geometria lényegesen megváltozik; a súlyzóforma megcsuklik. A töltésállapotváltoztatás következtében fellépő erős rekonstrukció miatt a termikus ionizáció során kedvező egyszerre két elektront felvennie a semleges $(C_2)_C-(h)$ hibának. Ez egy tipikus negatív-U hiba, mert termodinamikai egyensúlyban a FERMI-szint egyetlen helyzetében sem lesz a $(-)$ töltésállapot stabil, hanem a $(2-)$ és (0) állapotok fogják egymást váltani, ahogy a FERMI-szint lefelé csúszik a tiltott-sávban a hőmérséklet növelése következtében egy n -típusú SiC mintában. A hiba számított donorszintjei $\sim E_V + 1,3-1,4$ eV körül vannak, csakúgy, mint a $(C_2)_C-(k)$ esetén, de csak egy $(0/2-)$ akceptorszint tartozik hozzá $E_V + 2,5$ eV-nál.

Az eredmények rövid diszkussziója

A $4H$ SiC-ben részletesen feltártam a C_i hiba viselkedését. Megmutattam, hogy a C_i ponthibák a h és k helyen, bár egyformán stabilak, de mégis eltérő fizikai tulajdonságokat mutatnak. A $(C_2)_C-(k)$ hibának két, míg a $(C_2)_C-(h)$ hibának egy mérhető akceptor szintje van. BOCKSTEDTE és munkatársai eredménye szerint a C_i hiba gyorsan diffundál a SiC rácsban [153], emiatt feltételezhető, hogy a C_i hibák által okozott lyuk- vagy elektroncsapdák alacsony hőmérsékletű hőkezelés hatására eltűnnek. A lyuk- és elektroncsapdák mélynívó tranziens spektroszkópiával (DLTS) vagy admittancia spektroszkópiával (AS) észlelhetőek. Az irodalomban felkutattam alacsony hőmérsékleten eltűnő DLTS és AS centrumokat besugárzott SiC mintákban. Ezeket szinte kizárólag n -típusú mintákban vizsgálták a számításaim elvégzése idején, illetve csak ott találtak alacsony hőmérsékleten eltűnő centrumokat [154–156]. Elektronnal besugárzott $6H$ SiC-ben (tiltotsávja $\sim 3,0$ eV) találtak egy E_i -nek elnevezett DLTS centrumot, amelynek $\sim E_V + 2,5$ eV-nél mérték ki a szintjét [155], míg a $4H$ SiC-ben (tiltotsávja $\sim 3,3$ eV) $\sim E_V + 2,6$ eV és $3,0$ eV-nél találtak olyan szinteket [154], amelyek egyszerre tűntek el alacsony hőmérsékletű hőkezeléssel. A $4H$ SiC-ben számított $(C_2)_C-(h):(0/2-)$ szint $E_V + 2,5$ eV-nél és a $(C_2)_C-(k):(-/2-)$ szint $E_V + 3,1$ eV-nél megfeleltethető a fenti DLTS centrumoknak. A $(C_2)_C-(k):(0/-)$ szintje ($E_V + 2,0$ eV) nagyon mélyen van a vezetési sávlehez képest, ezért n -típusú mintában olyan nagy mérési hőmérsékleten (~ 400 °C) lehetne csak kimérni DLTS vagy AS módszerrel, ahol a hiba már diffundálni kezdene. Ez magyarázhatja, hogy miért csak a $(C_2)_C-(h):(0/2-)$ és a $(C_2)_C-(k):(-/2-)$ akceptorszinteket tudták kimérni $4H$ SiC-ben.

A C_i pár vizsgálata $4H$ SiC-ben

A C_i hiba példáján látszott, hogy az inekvivalens helyek a hexagonális SiC-ben eltérő tulajdonságokhoz vezethetnek ugyanarra a típusú hibára. A $4H$ SiC-ben két ekvivalens hely van, amely egyszerű hibák esetén két különböző esethez vezethet. A $3C$ -beli eredmények alapján látszott, hogy két közeli C_i hiba nagy valószínűséggel fog egymáshoz kötni. Ez elvileg még bonyolultabb esetekhez vezethet, mint az egyszerű ponthibák esetén, hiszen két összetevő esetén kialakulhat tisztán köbös (kk), tisztán hexagonális (hh) illetve a köbös és hexagonális helyek kombinációi: (hk) és (kh). Ráadásul az intersticiális hibák esetén figyelembe kell venni, hogy nem csak a rácshelyek közelében, hanem inekvivalens rácsközi helyeken is kialakíthat stabil komplexumokat.

A $3C$ SiC-beli számítások alapján két C_i egymással pentagon, gyűrű vagy hajlított kötescentrumú, létra-szerkezetű hibaként jöhet létre. A fenti strukturák a 3.7 ábrán láthatóak $4H$ SiC-ben. A leginkább kedvezőtlen szerkezet a pentagon-szerkezet (3.7a) ábra), amelynek elektronszerkezetét a $3C$ SiC-ben már ismertettem. A számítások alapján az akceptor állapotokban a hiba már nem is stabil. Valószínűleg marginális a szerepe, ezért áttérek a jóval stabilabb gyűrű- és létra-szerkezetek ismertetésére.

A gyűrű szerkezet (3.7(b) ábra) rövid C-C kötések tartalmaz sp^2 és sp^3 konfigurációjú szénatomokkal. Ebben a gyűrűs szerkezetben a két C_i atom egy közös C atommal szomszédos, amely lehet a h vagy a k helyen $4H$ SiC-ben. A számított geometria és teljesenergia a két helyen majdnem teljesen egyformának adódott, ezért erre a hibára a helyfüggés a számítási hibahatáron belül esik. A $4H$ SiC-ben három hibaszintet találtam a tiltotsávban. Két hibaszint teljesen betöltött $E_V+0,4$ eV és $+1,7$ eV-nél. Az első szint egy olyan állapotból származik, amely az egyik C_i és a közvetlen szén szomszédjára lokalizált, valamint kissé a gyűrűt tartalmazó Si atomra is. A második betöltött szint állapotfüggvénye a C_i atomok azon p -pályáira lokalizált, amelyek a gyűrű síkjára merőlegesen állnak. A harmadik üres szint állapotfüggvénye szintén erősen a C_i atomok p -pályáira lokalizált. A gyűrű szerkezetet elvileg lehetne ($4+$) vagy ($3+$) töltésállapotba ionizálni, de a számított betöltési szintek beleesnek a vegyértéksávba. A hiba azonban tartalmaz két donorszintet $E_V+1,2$ és $+2,0$ eV-nél, valamint egy akceptorszintet $E_V+2,7$ eV-nél.

A közeli C_i párból a hajlított kötescentrumú létra-szerkezet a legstabilabb a $3C$ SiC-beli számítások alapján. A $4H$ SiC-ben a létra-szerkezet síkja vagy párhuzamos a c-tengellyel (3.7(c) ábra) a k és h helyen, vagy avval nem párhuzamos (3.7(d) ábra) a k és h helyen, vagy egy hidat hoz létre a k és h hely között (3.7(e) ábra). A különbség az első két létra-szerkezet esetén a k és h hely között elhanyagolható, emiatt csak a k helyet vettem figyelembe. Azt találtam, hogy a teljesenergia-különbség a különböző létra-szerkezetek között lényeges, és ezek között a hidat képező létra-szerkezet a legstabilabb $5,6$ eV kötési energiával. A különbség oka a különböző relaxációból származik ezekben a konfigurációkban. Ennek ellenére mindegyik létra-szerkezetnek hasonló elektronszerkezete van: egy teljesen betöltött szintjük van $E_V+0,3$ eV-nél, amely a C_i atomok sp^2 pályáiból származik. A létra-szerkezet nagyon hatásos lyukcsapda, mert a számított ($2+/+$) és ($+/0$) betöltési szintjei $\sim E_V+0,35$ eV-nél vannak.

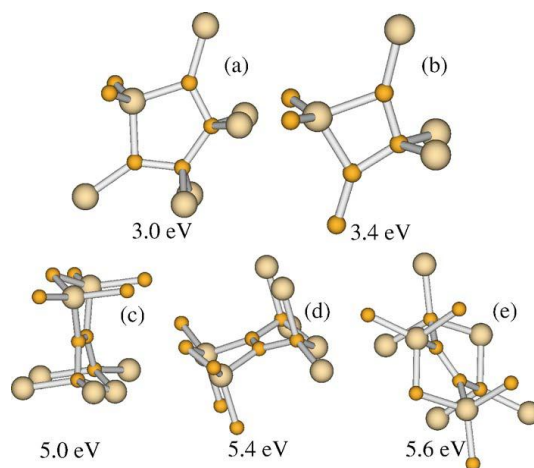
Az eredmények rövid diszkussziója

A mozgékony C_i hibák $(C_i)_2$ párokba aggregálhatnak, kialakítva metastabil és stabil komplexumokat. A metastabil gyűrű komplexum mély akceptor és donor szinteket is ad, míg a stabil létra-szerkezet hipermély donorszintet ad. Ezen hibák ujjenyomatai megjelenhetnek a DLTS spektrumban besugárzott és hőkezelt SiC-ben, amikor a létrehozott C_i hibák elkezdenek mozogni. DOYLE és munkatársai két akceptorszintet találtak $E_V+2.7$ eV körül besugárzott n-típusú 4H SiC-ben hőkezelés után, miközben az új jel feltűnésével szinkronban a $\sim E_V+2,6$ eV és $\sim E_V+3,0$ eV szintek eltűntek a DLTS spektrumban. Utóbbiakat a C_i hibának tulajdonítottam. A számítások alapján az új DLTS centrum a metastabil $(C_i)_2$ gyűrű akceptor szintjének tulajdonítható, amely hiba a C_i hibák aggregációjából származik, megmagyarázva az eltűnő és felbukkanó DLTS centrumokat a hőkezelés függvényében.

A létra-szerkezet hipermély donorszintjét p-típusú mintában lehet kimérni DLTS módszerrel. Nemrég találtak alumíniummal adalékolt p-típusú mintában egy új DLTS centrumot (KR1), amely H^+ vagy He^+ implantáció során jött létre 6H SiC-ben [157]. A KR1 centrum koncentrációja folyamatosan nőtt a hőkezelési hőmérséklet emelésével és egészen 1700 °C-ig stabil volt. A KR1 centrum donor szintjét $\sim E_V+0,3$ eV-nél mérték. A $(C_i)_2$ létra-szerkezet nagy kötési energiájából arra következtettek, hogy nagyon magas hőkezelési hőmérsékleten is stabil maradhat, és nagy valószínűséggel a kimért KR1 DLTS centrum a $(C_i)_2$ hibához köthető.

A $(C_2)_{Si}$ hiba

A $(C_2)_{Si}$ ponthiba úgy jön létre, hogy az elektromosan inaktív nem-mozgó C_{Si} hiba befogja a mozgékony C_i hibát. Így egy rendkívül kompakt ponthiba jön létre, erős C-C kötésekkel. Semleges esetben azt tapasztaltam, hogy a k és h helyen a geometria és elektronszerkezet gyakorlatilag azonos a 4H SiC-



3.7. ábra. Stabil és metastabil $(C_i)_2$ hibák a 4H SiC-ben. A számított kötési energiákat a hibák ábrái alatt mutatom. (a) pentagon-szerkezet, (b) gyűrű szerkezet, (c) létra-szerkezet a c-tengellyel párhuzamosan, (d) létra-szerkezet a hexagonális síkban, (e) létra-szerkezet a k és h hely között. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.

ben $S=1$ alapállapottal. Az $S=0$ állapot számításaim szerint 0,2 eV-tal magasabb energiájú, de ott sem találtam a h és k helyek között lényeges különbséget. Emiatt a 3C SiC-ben számított lokális rezgési módusokat jól fel lehet használni hexagonális SiC-ben mért módusokkal való összehasonlításra. A hiba a 3C SiC-ben elmondottak szerint elvileg kétszeresen pozitívan és negatívan is ionizálható. A donorszintek $\sim E_V+1,3$ eV-nél vannak. Azt találtam, hogy a negatívan töltött állapotban a hiba a szimmetrikus (D_{2d}) jellegű pozíciójából kimozdul, és a súlyzó-forma elcsuklik. Ennek oka, hogy az egyik központi szénatom gyenge kölcsönhatásba tud lépni a hozzá legközelebb eső harmadik szomszéd Si atommal (ld. a 3.8 ábrán a Si_{back} atomot 106. oldalon), amely a k és h helyre centrált $(C_2)_{Si}$ hibában a rács szerkezetéből adódóan eltérő pozícióban van a központi szénatomtól. Ennek következtében a hiba spinsűrűségeloszlása az *inequivalens helyeken eltérő lesz*. A $(2-)$ töltésállapotban a hiba geometriája még sokkal erősebben torzul, mint az $(1-)$ állapotban. Ennek következtében a számított $(-2-)$ szint $E_V+2,9$ eV-nél lesz, míg a $(0/-)$ szint jóval mélyebben, $E_V+1,9$ eV-nél.

Az eredmények rövid diszkussziója

A számításaim alapján arra következtettem, hogy a $(C_2)_{Si}$ ponthiba nagyon elterjedt lehet a besugárzott és hőkezelt SiC-ben, hiszen a spektroszkópiai módszerekkel „láthatatlan” C_{Si} hiba elég nagy koncentrációban fordulhat elő a SiC-ben az alacsony képződési energiája miatt, míg a mozgékony intersticiális szénatomok automatikusan létrejönnek a besugárzás következtében. A $(C_2)_{Si}$ hiba elektromosan aktív, jellemző C-C rezgésekkel, és paramágnesesen aktív állapotai is vannak a FERMI-szint függvényében. Emiatt rendkívül nagy annak a valószínűsége, hogy a hiba nyomot hagy maga után, amelyet ki lehet mérni különböző spektroszkópiai módszerekkel. A 3C SiC-beli rezgésszámításokból arra következtettem a 3.11 táblázat adataiból, hogy a 6H SiC-beli $P-T$ centrumok [125] a $(C_2)_{Si}$ hibából származnak. Célszerűnek tűnt ezt a hipotézist alaposabban megvizsgálni. A lehetséges azonosítást megkönnyítette, hogy izotópfelvettesítéses mintából is álltak rendelkezésre eredmények, így azt is megvizsgáltam számításokkal.

A $P-T$ PL centrumokat ^{13}C izotóppal dúsított tömbi 6H SiC-ban mérték, amelyet alacsony energiájú (90-300 keV) elektronokkal sugároztak be és nagyjából 30%-nyi volt a ^{13}C izotópok aránya [125]. Az alumíniummal adalékolt p-típusú mintákban a hiba 900 °C-ig volt stabil, míg a nitrogénnel adalékolt n-típusú mintákban 1300 °C-ig is észlelték a PL centrumokat. Az adalékolási szint viszonylag alacsony, $5 \times 10^{15}/cm^3$ volt. A mérésben tapasztalt izotóptelódást a 3.12 táblázat mutatja. A kísérletezők felállítottak egy modellt a $P-T$ centrumokra a mért frekvenciák alapján. A modelljük szerint a súlyzó formájú $(C_2)_C$ jó magyarázná a mért izotóptelódást a magasabb (LVM1 a 3.12 táblázatban) és az alacsonyabb (LVM2 a 3.12 táblázatban) rezgési módusokra a következő módon: az LVM1-et a $(C_2)_C$ -ben a központi C-atomok nyújtó módusa adná, amely nyilvánvalóan három frekvenciára hasadna ^{13}C izotóppal dúsított mintában. Ennek oka, hogy lenne olyan eset, ahol mindkét szénatom 12-es izotópú (Iso (12) oszlop a 3.12 táblázatban), mindkét szénatom 13-as izotópú (Iso (13) oszlop a 3.12 táblázatban), illetve ha az egyik 12-es, a másik 13-as izotópú (Iso (12/13) oszlop a 3.12 táblázatban). Utóbbiban a súlyzó alak magas szimmetriája miatt ugyanazt a frekvenciát kapjuk függetlenül attól, hogy a két központi szénatom közül melyiket

3.12. táblázat. A mért lokális rezgési módusok a P centrumra (ld. [125] hivatkozást) összevetve a $(C_2)_{Si}$ és C_i hibák számított rezgési módusaival meV egységben. Szintén megadom az izotópeltolódást és arányt a ^{12}C - ^{12}C és ^{12}C - ^{13}C , ^{12}C - ^{12}C és ^{13}C - ^{13}C izotópok között. A $(C_2)_{Si}$ esetén az LVM2 nagyon picit felhasad a szimmetriacsökkenés miatt, de a felhasadás mértéke 0,5 meV alatt maradt, emiatt oda egy átlagértéket írtam be. Részletesebb magyarázatot a szövegben lehet megtalálni.

hiba	eltolódás				arány	
	Iso (12)	Iso (12/13)	Iso (13)	12-12/12-13	12-12/13-13	12-12/12-13
P -LVM1	1448(179,5)	1419(175,9)	1389(172,2)	29(3,6)	57(7,3)	1,020
P -LVM2	1073(133,0)		1038(128,7)		35(4,3)	1,034
$(C_2)_{Si}$:LVM1	1455(180)	1428(177)	1399(173)	27(3)	56(7)	1,019
$(C_2)_{Si}$:LVM2	1117(138)		1091(135)		26(3)	1,024
C_i : h	1589(197)	1559(193)	1527(189)	30(4)	62(8)	1,019
C_i : k	1477(183)	1448(180)	1409(176)	29(3)	58(7)	1,020

helyettesítjük ^{13}C izotóppal. Az LVM2 viszont egy Si-C-Si nyújtó módusnak felelne meg, amelyben csak egyetlenegy szénatom vesz részt, emiatt összesen csak két frekvenciát lehetne kimérni rá. Bár ez a modell meglehetősen ésszerűnek tűnik, de a számításokból már korábban ismert ténynek ellentmondott, nevezetesen, a C_i hiba mozgékony, emiatt semmiképp sem maradna stabil 1300 °C-os hőkezelés mellett.

Másrészt látható, hogy a $(C_2)_C$ hiba a hexagonális SiC-ben az inekvivalens helyeken egy frekvenciát ad, és az is a súlyzó alakot mutató h helyen jóval magasabb, mint a mért érték (ld. 3.12 táblázatot). A $(C_2)_{Si}$ hiba viszont valóban két olyan frekvenciát ad magas szimmetria esetén, amelyek nagyon közel esnek a mért frekvenciákhoz a tiszta 12-es izotópú esetben. A hiba központi része hat szénatomot tartalmaz (ld. 3.2(b) ábrát): kettő szénatom a C-rácshelyen osztozik, és azt négy elsőszomszéd szénatom (1NN) veszi körül. 30%-nyi ^{13}C izotóparányt feltételezve a kristályban, a megtalálási valószínűsége egy, kettő vagy három izotópnak a hat szénatom között elég nagy ahhoz, hogy észlelhessék a PL spektrumban. A magas szimmetriájú esetben a két központi szénatom (jelöljük C(1)-gyel és C(2)-vel) valamint azok négy szén szomszédja (jelöljük C(3-6)-tal) ekvivalensek. A szimmetrikusan inekvivalens lehetséges ^{13}C helyettesítések a következők: 1) nincs helyettesítés (tiszta ^{12}C), 2) egy helyettesítés C(1)-ra vagy C(3)-ra, 3) két helyettesítés C(1)-C(2)-re, C(1)-C(3)-ra, vagy C(3)-C(4)-re, 4) három helyettesítés C(1)-C(2)-C(3)-ra, C(1)-C(3)-C(4)-re vagy C(3)-C(4)-C(5)-re. Ezek közül mindegyiket kiszámítottam, de a 3.12 táblázatban csak a legfontosabb eredményt mutatom az átláthatóság kedvéért, amikor kizárólag C(1)-t és/vagy C(2)-t helyettesítettem.

A legmagasabb LVM háromfelé bomlik, amelynek a számított izotópeltolódása (aránya) 27 cm^{-1} (1,019) és 56 cm^{-1} (1,040) összehasonlítva a kísérleti 29 cm^{-1} (1,020) és 57 cm^{-1} (1,040) értékekkel. Az első eltolódás felel meg annak, amikor csak a C(1)-t helyettesítettem, de C(2)-t nem, *függetlenül attól, hogy az 1NN atomokban további helyettesítések voltak*, míg a második eltolódás annak felel meg, amikor C(1)-t és C(2)-t is helyettesítettem. Elvileg előfordulhatnak további magas LVM1 jellegű frekvenciák az 1NN atomok valamely izotóphelyettesítésével, de a számítások szerint azok nem befolyásolják a fenti végeredményt. Ennek oka az, hogy az LVM1 szinte kizárólag a C(1) és C(2) atomok *szimmetrikus* nyújtó módusát jelenti, amikor a szomszédos C(3-6) atomok gyakorlatilag nem mozognak. Emiatt az LVM1 frekvenciára nagyon kis hatást jelent az, hogyha a C(3-6) atomok közül történik izotóphelyettesítés. Az

LVM2 esetén már bonyultabb a helyzet. Az LVM2 rezgésállapotban már részt vesznek a C(3-6) atomok is, ezért az LVM2 érzékenyebb azok helyettesítésére is. Ha egyelőre csak a C(1) és C(2) atomok lehetséges helyettesítését nézzük, akkor meg kell jegyeznünk, hogy az LVM2 rezgésállapot (közel) degenerált hexagonális SiC-ben (*e* módus 3C SiC-ben). Emiatt a vegyes helyettesítés esetén (Iso (12/13)-as oszlop a 3.12 táblázatban) a szimmetria miatt kétfelé felbomló rezgési módus olyan frekvenciákat eredményez, amelyek egyeznek a tiszta 12-es izotóp és tiszta 13-as izotóp frekvenciáival. A végeredmény tehát az lesz, hogy csak kétfelé fog hasadni az LVM2 az izotóphelyettesítés után, szemben az LVM1-gyel. A számított izotóptolódás (arány) 26 cm^{-1} (1,024) közel van a mért kísérleti 35 cm^{-1} (1,034) értékekhez. Ugyanakkor hozzá kell tennem, hogy az LVM2 izotóptolódása függ a konkrét 1NN szomszédok izotóphelyettesítésétől is. A C(1)-C(3)-C(4) helyettesítésnél például ezek a mennyiségek 35 cm^{-1} -nek (1,034-nek) adódnak. Ennek alapján feltételeztem, hogy az (1NN) helyettesítéséből adódó összes lehetséges frekvenciát nem lehet pontosan kimérni, hanem egy elkenődött jelet lehet észlelni a spektrumban. Itt megjegyzem, hogy a számításom alapján ehhez a hibához tartozik még egy módus 992 cm^{-1} -nél (123 meV), amely nagyon közel van a fonon kontínuumhoz (120,5 meV), és nehézkes kimérni.

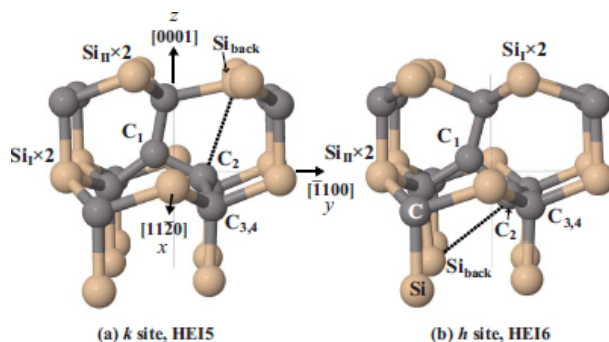
A fent elmondottak alapján a semleges $(C_2)_{Si}$ ponthiba számított rezgési módusai jól visszaadják a mért értékeket a *P-T* PL spektrumokban, és kiválóan reprodukálják a mért izotóptolódásokat is. Emellett a hiba disszociációs energiája $<4 \text{ eV}$, ami magyarázza a *P-T* centrumok termikus stabilitását. Számításaim alapján a FERMI-szint (E_F) $\sim E_V + 1,3 \text{ eV} < E_F < \sim E_V + 1,9 \text{ eV}$ helyzeténél lesz a hiba semleges. A besugárzott SiC-ben rengeteg hiba keletkezik, ami kompenzálja az adalékok hatását és a FERMI-szintet feltehetően a tiltottsáv közepe környékére állítja, amely a 6H SiC-ben nagyjából $E_V + 1,5 \text{ eV}$ -nél³, a 4H SiC-ben pedig $E_V + 1,7 \text{ eV}$ -nél van. Így valóban a semleges $(C_2)_{Si}$ hiba fordul elő besugárzott hexagonális SiC politípusokban. A magasabb hőmérsékletű hőkezelések során azonban a kompenzációt okozó hibák egy része eltűnik, így a p-típusú és n-típusú mintában kimért eltérő „termikus” stabilitás avval magyarázható, hogy a p-típusú mintában a FERMI-szint $E_V + 1,3 \text{ eV}$ alá süllyedt 900°C felett, és a pozitívan töltött $(C_2)_{Si}$ ponthibát már nem lehetett PL módszerrel észlelni. Mindezek alapján a *P-T* PL centrumot a 6H SiC-ben a semleges $(C_2)_{Si}$ hibával korreláltam [158]. Ezt a korrelációt néhány évvel később 4H SiC mintában kísérletileg is bebizonyították PL módszerrel [148, 149], illetve tölem független számítások is alátámasztották [143, 146]. Itt főként arra az újdonságra hívom fel a figyelmet, hogy azt figyelték meg 4H SiC mintákban, hogy $3,8 \text{ eV}$ energiájú, erős intenzitású lézerfényvel megvilágítva a mintát új $(C_2)_{Si}$ hibákat lehet létrehozni [148]. Mivel a $(C_2)_{Si}$ ponthiba számított képződési energiája ennél jóval nagyobb, ezt csak úgy lehet értelmezni, hogy a fenti energia a mozgékony C_i atomokat el tudta mozdítani, amelyet a mintában jelenlevő közeli C_{Si} hiba befogott. Ez alátámasztja azt a hipotézisemet, hogy a $(C_2)_{Si}$ hiba a mintában jelenlevő C_{Si} és a besugárzás miatt létrejövő C_i kölcsönhatásából származik.

576 atomos 4H SiC szupercellában Γ -pontos közelítésben megvizsgáltam a paramágneses egyszerűen negatívan töltött $(C_2)_{Si}$ ponthibát, különösen a spinsűrűségeloszlásra és a hiperfinom aktív ^{13}C és ^{29}Si izotópok hiperfinomállandóira fókuszálva. Számításaim alapján az n-típusú hexagonális SiC mintákban a

³A 6H SiC politípusban mérték először a *P-T* centrumokat.

$(C_2)_{Si}$ ponthiba alapállapotban egyszerűen negatívan töltött, így várható, hogy megfelelően adalékolt és besugárzott mintákban mérhető. Ez amiatt is fontos jelentőségű, mert SiC-ben még nem sikerült egyértelműen olyan EPR centrumot azonosítani, amely intersticiálisokhoz tartozott volna.

Azt találtam, hogy bár a képződési energiája a $(C_2)_{Si}-(h)$ és $(C_2)_{Si}-(k)$ hibáknak 0,1 eV-on belül azonos (-1) töltésállapotban, de a geometriájuk mégis eltérő (ld. 3.8 ábrát). A következőképpen lehet megérteni,



3.8. ábra. A $(C_2)_{Si}$ ponthiba geometriája a (a) k és (b) h helyen $4H$ SiC-ben egyszerűen negatívan töltött állapotban. A hibának $S=1/2$ a spinállapota és C_{1h} a szimmetriája. A konkrét koordinátarendszerben a szimmetriasík az $(11\bar{2}0)$ sík, amely egyben az (yz) sík. Az egyes atomokat külön megjelöltem, közte a központi szénatomokat, illetve az egyik központi szénatomhoz gyengén kötő harmadik szomszéd Si_{back} atomot. Érdekes megfigyelni a Si_I és Si_{II} atomok ellentétes helyzetét a központi C_1 és C_2 atomokhoz képest. Az aktuális koordinátarendszert is feltüntettem.

mi történik ezzel a ponthibával miközben elektronnal töltjük. Semleges állapotban a központi C_1 és C_2 atomok sp^2 (grafit-jellegű) elektronkonfigurációban vannak, amelyben a C_1 és C_2 atomok egy-egy p -pályája éppen egy elektronnal van betöltve, és a p -pályák merőlegesen állnak ki abból a síkból, amelyet a C_1 , C_2 és közvetlen szén szomszédjaik feszítenek ki. Ez ideális helyzet mindkét központi szénatomnak. A negatívan töltött állapotban C_2 atom p -pályája már két elektronnal töltődik. Ez már „frusztráló” a rendszer számára, mert ezt a p -pályát így el kezdi taszítani a C_1 atom p -pályája, emiatt a C_2 atom szeretne magának találni egy partner atomot, amellyel az sp^2 elektronkonfigurációból sp^3 elektronkonfigurációba tud átmenni. Ez úgy válik lehetségessé a $4H$ SiC rácsában, hogy a C_2 egy gyenge „kötést” hoz létre egy harmadik szomszéd Si atommal, amelyet Si_{back} -nek neveztem el. Ezen Si atom helyzete más a k és h helyen, ami eltérő geometriához vezet.

Ebben a geometriában kiszámítottam a megfelelő atomok hiperfinomtenzorait. A hiperfinomállandók mellett az A_{zz} komponens azimut (θ) és polár (ϕ) szögeit is megadom a 3.13 táblázatban. A hiperfinomállandók közvetlen kapcsolatban vannak a spinsűrűség lokalizációjával. A legnagyobb hiperfinomállandó a C_1 atomon van, amely konzisztens az elektronszerkezet analízisével. A C_2 atom p -pályája teljesen betöltött, emiatt az nem ad járulékot spinsűrűséghez. A C_1 atom közvetlen Si szomszédain szintén mérhető spinsűrűség található. Itt érdemes megfigyelni, hogy a k helyen a $Si_{I,II}$ atomokon mérhetően kisebb a spinsűrűség, mint a h helyen. A $C_{3,4}$ atomokon is elvileg mérhető a spinsűrűség, de a hiperfinomállandók nagyon közel vannak a $Si_{I,II}$ atomok hiperfinomállandóihoz. Természetes SiC-ben a ^{13}C izotópok aránya mindössze 1,1% , amely kb. 0,5%-nyi intenzitást ad a szatellit hiperfinomjelben. Ezzel szemben a ^{29}Si izotópok aránya kb. 4,5% . Mindezt figyelembe véve várhatóan a $C_{3,4}$ atomok hiperfinomállandóit nehézkes

3.13. táblázat. A negatívan töltött $(C_2)_{Si}$ ponthiba számított hiperfinomállandói illetve az ún. HEI5/6 EPR centrumokban mért hiperfinomállandók (ld. [159] hivatkozást). A számított és mért hiperfinomállandók abszolútértékeit adom meg mT egységben. A harmadik komponens főtengelyének irányát a polár és azimut szögekkel adom meg a 3.8 ábrán mutatott koordináta-rendszerben. Az atomok címkéit szintén a 3.8 ábrán láthatóak. A HEI5 centrumban a $Si_{I,II}$ atomokra a polárszöget nem tudták meghatározni.

Atom	Számítás				EPR mérés		
	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ, ϕ	$A_{\perp} (A_{xx}, A_{yy})$	$A_{\parallel} (A_{zz})$	θ, ϕ
$(C_2)_{Si}^-(k)$					HEI5		
C_1	1,47	1,50	6,88	$90^\circ, 0^\circ$	1,21	7,15	$90^\circ, 0^\circ$
$C_{3,4}$	1,51	1,52	1,91	$52^\circ, -64^\circ/-116^\circ$		nem észlelt	
$Si_I \times 2$	2,12	2,13	2,54	$127^\circ, 23^\circ/157^\circ$	1,92	2,24	$125^\circ, -$
$Si_{II} \times 2$	1,46	1,47	1,95	$82^\circ, 40^\circ/140^\circ$	1,78	2,00	$88^\circ, -$
$(C_2)_{Si}^-(h)$					HEI6		
C_1	1,45	1,47	6,84	$90^\circ, 0^\circ$	1,20	7,02	$90^\circ, 0^\circ$
$C_{3,4}$	1,89	1,90	2,22	$55^\circ, -63^\circ/-117^\circ$		nem észlelt	
$Si_I \times 2$	3,38	3,39	4,03	$109^\circ, -36^\circ/-144^\circ$	2,75	3,26	$108^\circ, -38^\circ/-142^\circ$
$Si_{II} \times 2$	2,51	2,53	2,93	$118^\circ, 22^\circ/158^\circ$	2,30	2,63	$118^\circ, 24^\circ/156^\circ$

lenne kimérni. Összességében azt jeleztem előre számításaimban, hogy n-típusú besugárzott mintákban remény van a negatívan töltött $(C_2)_{Si}$ ponthibát kimérni EPR módszerrel, ahol egy karakterisztikus szén és két pár Si jelét lehetne észlelni.

Korábban n-típusú, elektronnal besugárzott 4H SiC mintákban észlelték az ún. HEI5/6 EPR centrumokat [159], amelyeknek akkor ismeretlen volt az eredete. Részben számítási eredményeimnek is köszönhetően a HEI5/6 EPR centrumokat pontosabban is megvizsgálták, optimalva a mérési körülményeket és a mintaelőkészítést, hogy a HEI5 és HEI6 hiperfinom spektrumát is meg tudják határozni [159]. Itt azt emelem ki, hogy szemben a PL mérésekben használt viszonylag alacsony energiájú besugárzással (90-300 keV) az EPR méréskor 3 MeV energiájú elektronbesugárzást használtak. Ennek fő célja az volt, hogy a ponthibákat elég nagy koncentrációban elő tudják állítani, amelyet EPR-rel is ki lehet mérni. Végeredményben a HEI5/6 EPR centrumokat úgy jellemezték, hogy C_{1h} szimmetriájú, $S=1/2$ spinű hibákról van szó, amelyben nagy hiperfinomállandót látnak egy szénatomon, és sokkal kisebb hiperfinomállandókat két pár Si atomon. A HEI6 hiperfinomtenzorait teljesen ki tudták mérni az összes atomra, míg a HEI5 esetén a $Si_{I,II}$ atomokra csak részlegesen sikerült. A hiba keletkezésének körülményei és a mért hiperfinomállandók arra utaltak, hogy a HEI5/6 centrumok eredete a negatívan töltött $(C_2)_{Si}$ ponthiba. Erre való tekintettel a kísérleti EPR csoport a számításaimban kapott $Si_{I,II}$ ϕ szögeit felhasználta az EPR jel szimulációjában, és a hiperfinomjel így kapott szögfüggése pontosan illeszkedett a mért adatokra. Ráadásul azt is észlelték, hogy a HEI5 EPR centrumban a $Si_{I,II}$ hiperfinomállandói konzekvensen kisebbek, mint a HEI6 EPR centrumban, amellyel a (k) és (h) helyű hibát is be lehetett egyértelműen azonosítani! Érdeemes a 3.13 táblázatban megfigyelni, hogy nemcsak a számított és mért hiperfinomállandók vannak egymáshoz közel, hanem a hiperfinomtenzorok orientációja is kiválóan egyezik. Az azonosítást még jobban alátámasztja az, hogy a mért $g_{\parallel}$ tengely a HEI6 EPR centrumban nagyobb szöget zár be a c-tengellyel, mint a HEI5 EPR

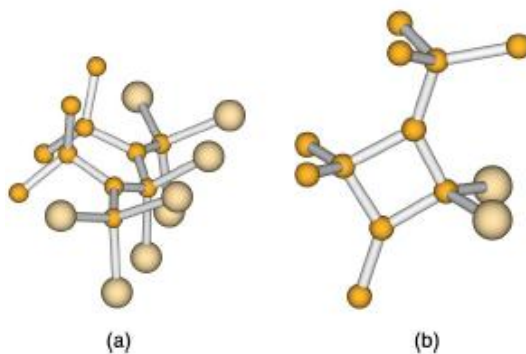
centrumban [159]; és valóban a h helyen a C_1 és C_2 atomok tengelye jobban elhajlik a c -tengelytől, mint a k helyen. Számításaim így jelentősen hozzájárultak ahhoz, hogy egyértelműen azonosítani lehessen egy szén intersticiális hibát a SiC-ben, amelyet korábban nem sikerült másnak.

A sikeres azonosítás után meg lehetett vizsgálni a kísérletekben, hogy a hőkezelés függvényében hogyan viselkedik a $(C_2)_{Si}$ ponthiba és hogyan lép kölcsönhatásba más, ismert ponthibákkal [159]. Azt tapasztalták, hogy a besugárzás után a $(C_2)_{Si}$ hiba *azonnal* létrejön, minimális ($2 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$) dózis esetén. Ez szintén arra utal, hogy már a besugárzás *előtt* is volt C_{Si} a mintában, amellyel azonnal komplexumot képzett a besugárzás után keletkező intersticiális szén. Emellett viszonylag magas besugárzási hőmérsékleten (450°C) történő mintakezelés esetén azt is megfigyelték, hogy 1000°C hőmérsékletű hőkezelés után mind a szénvakancia, mind a $(C_2)_{Si}$ hiba egyszerre tűnik el, ami arra utal, hogy a $(C_2)_{Si}$ hibából felszabaduló C_i rekobinál a szénvakanciával [159]. Ezzel egy másik, számítási eredményeken alapuló előrejelzésemet is sikerült kísérletileg alátámasztani.

A gyűrű szerkezetű $[(C_2)_{Si}-(C_2)_C]$ hiba és az eredmények rövid diszkussziója

Az előző részben látható, hogy a $(C_2)_{Si}$ ponthiba az egyik legfontosabb ponthiba besugárzott SiC-ben. Ehhez egy újabb mozgékony $(C_2)_C$ társulhat a hőkezelési hőmérséklet függvényében [148, 159]. Számításaim alapján a gyűrű metastabil szerkezetnek viszonylag nagy, $4,2 \text{ eV}$ a kötési energiája $4H$ SiC-ben. Ebben az esetben a $4H$ SiC-beli különböző konfigurációk között $0,1 \text{ eV}$ -on belül esik a képződési energia különbség. Ennek a struktúrának lesz egy teljesen betöltött és egy üres szintje is a tiltottsávban, amely az intersticiális szénatomok p pályáihoz tartozik. A hiba $(2+/+)$ és $(+/0)$ donorszintjei rendre $E_V+0,9 \text{ eV}$ és $+1,1 \text{ eV}$ körül vannak. A gyűrű-szerkezetnek vannak akceptorszintjei is. A hiba lényegesen megváltoztatja a geometriáját, ha az intersticiális szénatomok p -pályáját el kezdjük betölteni elektronnal. Az egyik szénatom sp^2 konfigurációból sp^3 konfigurációba szeretne átmenni, és emiatt egy második szomszéd Si atommal hoz létre gyenge kötést. A nagy geometriai változás hatására kedvezőbb lesz egyszerre két elektronnal ionizálni a semleges hibát, mint egyesével. Egy negatív- U hibát kapunk, amelynek a számított $(0/2-)$ szintje $E_V+2,7 \text{ eV}$ -nél van.

Az $E_V+2,7 \text{ eV}$ betöltési szint nagyon közel van a termikusan stabil negatív- U $Z1/Z2$ DLTS szintekhez a $4H$ SiC-ben [160, 161]. Itt szeretném megjegyezni, hogy a $Z1/Z2$ hiba a legfontosabb parazita elektron-csapda az SiC félvezető eszközökben, amelynek azonosítása kulcsfontosságú megbízható SiC félvezető eszközök előállításában. Azt állítom, hogy ez a ponthiba megfelelő modell a $Z1/Z2$ centrumra. Ez egy intrinszik hiba, aminek intrinszik természetét számításaimmal egyidőben kísérletileg is sikerült bizonyítani [162]. A hibának viszonylag magas a disszociációs energiája ($>4,2 \text{ eV}$), ami nagy stabilitást jelent, és egyben megmagyarázza azt a kísérleti tényt, hogy a $Z1/Z2$ centrum miért képződik messze a besugárzás helyétől [163]. Ugyanakkor viszonylag nemrég fedezték fel, hogy a $Z1/Z2$ DLTS centrum koncentrációja bár csökken, de mégis mérhető marad még 2000°C -os hőkezelés után is. Ez olyan nagy termikus stabilitást feltételez, amelyet nem tudunk a hiba disszociációs energiájával magyarázni. Ugyanakkor a még



3.9. ábra. A semleges $[(C_2)_{Si}]_2$ geometriája a 4H SiC-ben (a) *kk*, (b) *kh* konfigurációban.

stabilabb $(C_i)_2$ létra-szerkezet és a $(C_3)_{Si}$ hiba ekörül a hőmérséklet körül disszociálhat folytonosan mozgékony C_i -ket kibocsátva, amelyek a rácsba „befagyott” C_{Si} hibákkal újra előállíthatják a Z1/Z2 hibát megmagyarázva annak jelenlétét a rendkívül magas hőkezelési hőmérséklet mellett.

Egy adat önmagában ugyan nem elég a hiba azonosításához, azonban a Z1/Z2 DLTS centrumra általam felállított modell a mai napig az egyik legelfogadottabb [150]. Egy nagyon friss kombinált PL és DLTS mérés azt mutatja, hogy a Z1/Z2 centrumnak valóban intersticiális szén az eredete [151], amely még jobban alátámasztja a modelleket.

A $(C_2)_{Si}$ pár vizsgálata 4H SiC-ben

A $[(C_2)_{Si}]_2$ hiba feltételezi, hogy két C_{Si} egymáshoz közel van a rácsban, ami viszonylag nagyenergiájú besugárzott mintában képzelhető el, mert a növesztett mintában kicsi annak a valószínűsége, hogy egymás mellé kerüljenek. Érdekes mégis alaposabban megvizsgálni ezt a hibát, hiszen a 3.11 táblázat alapján ez a hiba lehet a D_{II} PL centrum eredete, amelyet születésemmel egyidőben fedeztek fel [152], és számításaimig nem állt rendelkezésre plauzibilis modell, mi hozhatja azt létre. A D_{II} PL centrum termikusan rendkívül stabil (több, mint 1800 °C hőkezelésnek is ellenáll) és elektromosan aktív.

A $[(C_2)_{Si}]_2$ hibát megvizsgáltam több konfigurációban is a 4H SiC-ben. A $[(C_2)_{Si}]_2$ -(*kk*) és $[(C_2)_{Si}]_2$ -(*hh*) geometriája nagyon hasonlít a 3C SiC-beli esethez (ld. 3.9(a) ábrát). A $[(C_2)_{Si}]_2$ -(*kh*) szerkezete azonban jelentősen eltér a (*kk*) és (*hh*) szerkezetektől, amennyiben itt erős széngyűrű szerkezet alakul ki (ld. 3.9(b) ábrát). Annak ellenére, hogy a szerkezetek erősen eltérnek, az energiakülönbség a (*kk*) és (*kh*) konfigurációk között csak 0,03 eV, ami gyakorlatilag elhanyagolható. A (*kh*) szerkezet számított rezgési frekvenciái a fonon kontínuum felett 1571 cm^{-1} (195 meV), 1465 cm^{-1} (182 meV), 1223 cm^{-1} (152 meV), 1195 cm^{-1} (148 meV) és 1075 cm^{-1} (133 meV). A gyűrűszerkezet erős és rövid C-C kötése miatt a jellemző LVM-ek sokkal nagyobbak, mint a (*kk*) és (*hh*) szerkezeteké 4H SiC-ben vagy a 3C SiC-beli hibáé.

3.14. táblázat. A $[(C_2)_{Si}]_2-(kk)$ hiba számított lokális rezgési módusai $4H$ SiC-ben. A módusok szimmetriája, az izotópeltolódás és arány szintén szerepel az Iso-LVM, eltolódás és arány oszlopokban. Az izotóphelyettesítés esetén négy szénatom helyettesítését vettem figyelembe (a hiba központjában levő antisite és az intersticiális szén atomokét). Az LVM-eket cm^{-1} és meV egységben adom meg (utóbbit zárójelben).

LVM	szimmetria	Iso-LVM	eltolódás	arány
1323(164)	a''	1274(158)	49(6)	1,038
1312(163)	a'	1264(157)	48(6)	1,038
1177(146)	a''	1150(143)	27(3)	1,023
1094(136)	a'	1072(133)	22(3)	1,021
1033(128)	a''	1011(125)	22(3)	1,022
1009(125)	a'	991(122)	18(3)	1,018
975(121)	a'	957(118)	18(3)	1,019

Az eredmények rövid diszkussziója

A $3C$ SiC-ben öt LVM-et találtak a fonon kontínium felett [152], azonban az egyik spektrumbeli vonal két, alig különböző, rezgési módust jelenthet [164]. A két legalacsonyabb LVM közel van a fonon kontíniumhoz. Nemrég a D_{II} PL centrumot felülvizsgálták hexagonális $4H$ és $6H$ SiC-ben [165, 166]. Egy zéró-fonon vonalat (ZPL)⁴ észleltek ugyan a $4H$ SiC-ben, de a PL jel lecsengése arra utalt, hogy két közeli, fel nem oldott jelről van szó [166]. A $6H$ SiC-ben négy ZPL vonalat egyértelműen sikerült észlelni. 16-18 LVM-et találtak a $4H$ SiC-ben a fonon kontínium felett 1007 cm^{-1} ($124,9\text{ meV}$)-től egészen 1328 cm^{-1} ($164,6\text{ meV}$)-ig [166]. A $6H$ SiC-ben 8 LVM-et találtak minden egyes ZPL-hez [166]. Fontos új kísérleti eredmény volt, hogy tapasztalatuk szerint az LVM-ek egy része $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ polarizációjú fénnel észlelhető, míg mások $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ polarizációval. A legtöbb LVM-re a $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ polarizáció jellemző. Egytengelyű mechanikai feszültséget alkalmazva az $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ irány mentén azt tapasztalták, hogy a $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ -vel észlelt LVM-ek intenzitása nem változott míg a $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ -vel észleltéké növekedett [166]. Az LVM vonalak nem hasadtak fel a feszültség hatására, ami alacsony (C_1 vagy C_{1h}) szimmetriára utal.

A $3C$ SiC-beli eredmény alapján hipotézisem szerint a $[(C_2)_{Si}]_2$ hiba lehet a felelős a D_{II} PL centrumért. A hibának valóban az elvárt alacsony, C_{1h} szimmetriája van. A $4H$ SiC-beli (kk) konfiguráció számított LVM-jei a 3.14 táblázatban találhatóak (érdekes összevetni a 99. oldalon található a 3.11 táblázattal). A $4H$ SiC-beli $[(C_2)_{Si}]_2-(kk)$ geometriája nagyon hasonló a $3C$ SiC-beli $[(C_2)_{Si}]_2$ -hez. Ezen konfigurációk legmagasabb LVM-jei nagyon közel vannak egymásához, mint ahogy az várható. A rezgések kitéréseit összehasonlítva azt találtam, hogy a négy legfelső rezgési módushoz ugyanazon atomok mozgása tartozik a $3C$ és $4H$ SiC-ben. Ezzel szemben a fonon kontíniumhoz közeli tartományban (kisebb, mint 1100 cm^{-1}) a helyzet megváltozik: új LVM-ek tűnnek fel a fonon kontínium felett a $4H$ SiC-ben a $3C$ SiC-beliéhez képest. Összesen hét LVM-et találtam a fonon kontínium felett a $4H$ SiC-ben, valamint egy nyolcadikat 956 cm^{-1} -nél, amely a számolási bizonytalanság miatt vagy felette van vagy beleesik a fonon kontíniumba.

A hibának van egy teljesen betöltött hibaszintje a tiltotsávban, amely a' szimmetriájú (teljesen szim-

⁴Olyan PL átmenet, amelyben a rezgések nem vesznek részt.

metrikus a C_{1h} szimmetriában (ld. a Függelék A.2. fejezetét!). A PL átmenetben egy exciton (lyuk-elektron pár) „köt” a hibához, amelyet gyakran kötöt excitonnak nevez az irodalom. Ebben a modellben egy négy-részecskés rendszert kapunk: két elektron a hibaszinten, valamint egy oda kötött lyuk-elektron párt. A mély, teljesen betöltött hibanívó esetén feltételezhetjük, hogy a lyuk köt „erősen” a hibához, az elektron pedig gyengén egy effektív tömeges pályára kerülve. Ez a kiinduló állapot a gerjesztés után, mielőtt a PL folyamat lejátszódna. A fenti képből a lyuk szimmetriája nem ismert, lehet a' vagy a'' . Az exciton sugárzásos rekombinációjában a végállapot a teljesen betöltött a' hibaszint. Az $(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$ polarizációjú foton szimmetriája a' . Összesen három lehetséges orientációja lehet egy C_{1h} szimmetriájú hibának a $4H$ SiC-ben. Ez azt jelenti, hogy az alapsíkban levő $\mathbf{E}_x$ csak az egyik orientációjú hibával eshet közös tükörsíkba (pl. az $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ irányban), míg a másik orientációjú hiba nincs benne az x által kijelölt tükörsíkban. Az $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ polarizációnak ezért túlnyomóan a'' a szimmetriája, míg a' csak gyengébb intenzitással fordulhat elő. A csoportelméletet használva (ld. például [167] cikket és a Függelék A.2. fejezetét) az alábbiakat találtam: ha a kezdeti állapot A' szimmetriájú volt, akkor az a'' rezgések $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ foton kibocsátásánál megengedettek, míg $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ polarizációval az a' rezgéseket lehet csak mérni. Feltételezve, hogy a kezdeti állapotnak A' a szimmetriája, a fentiek alapján meg lehet magyarázni, hogy a legmagasabb LVM-et miért $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ polarizációjú fénnel tudták észlelni. A 3.14 táblázatból nyilvánvaló, hogy a megfelelő LVM-eket kizárólag vagy $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ vagy $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ polarizációjú fénnel lehet észlelni, egyezve a kísérleti eredményekkel. A $[(C_2)_{Si}]_2(hk)$ konfigurációnak eltérő szerkezete és rezgési frekvenciái vannak, mint a (kk) és (hh) konfigurációknak, így csak két ZPL vonalat várhatunk a $4H$ SiC-ben. A $6H$ SiC-ben elvileg hat különböző konfiguráció léphet fel erre a hibára: hk_1 , k_1k_2 , k_2h , k_1k_1 , k_2k_2 , hh . Összehasonlítva a $4H$ és $6H$ SiC-beli geometriát azt találtam, hogy kettő közülük széngyűrűs szerkezetet ad (hk_1, k_2h) , míg négy $(k_1k_2, k_1k_1, k_2k_2, hh)$ $3C$ SiC-belihez lesz hasonló. Ennek alapján 4 ZPL vonal várható a D_{II} hibára a $6H$ SiC-ben. Ez teljesen összhangban van a kísérleti eredményekkel.

A fentiek alapján kijelenthetem, hogy a $[(C_2)_{Si}]_2$ hiba máig a legjobb modell, amelyet eddig a D_{II} hibára adtak [158]. Ennek az a jelentősége, hogy az általam felvetett tételt, mely szerint a besugárzott SiC-ben a mozgékony intersticiális szén illetve a „kötött” antisite szén egy része magas hőmérsékletű hőkezelésnek is ellenálló, nagyon stabil szénaggregátumokat hoz létre, ezzel a vizsgálattal is sikerült igazolni.

3.2.4. A D_I fotolumineszcencia centrum

A D_I PL centrum, melyet ki tudtak mérni növesztett mintákban is [168–172], de inkább besugárzott SiC-re jellemző, a *legstabilabb és domináns* PL centrummá válik magas hőmérsékletű hőkezelés után [173]. A D_I PL centrumot lassan négy évtizede fedezték fel, de számításaim eredményéig nem tudtak megfelelő modellt adni erre az elektromosan aktív egyben rendkívül stabil hibára [173, 174]. A D_I centrum ismerete nagy jelentőségű, emiatt a számításaim megkezdése előtt rendelkezésre álló, a megfelelő modell felállítását elősegítő kísérleti információkat részletesen ismertetem.

Kísérleti adatok és korábbi modellek a D_I centrumra

A szobahőmérsékleten elektronnal besugárzott SiC mintákban éles PL vonalakat kaptak, amelyeket „abc” vonalaknak nevezték el [175]. Az „abc” vonalak 750 °C-os hőkezelés hatására eltűnnek, és utána csak a D_I centrumot észlelték, amely még az 1700 °C-os hőkezelés után is stabil marad [175]. A D_I PL centrumot minden SiC politípusban észlelték különféle besugárzások után [173, 176–179]. A ZPL foton energiája az exciton tiltottsáv alatt $\sim 0,35\text{--}0,45$ eV-tal helyezkedik el a politípustól függetlenül. Megmutatták, hogy a ZPL átmenetet egy izoelektromos centrum⁵ exciton rekombinációjával lehet megmagyarázni. Ez azt jelenti, hogy legalább egy teljesen betöltött hibaszintjének kell lennie a tiltottsávban. Mivel a különböző politípusok vegyértéksávtetejének egymáshoz képesti eltolódása nagyon kicsi [180], emiatt a ZPL átmenet energiája valószínűleg a semleges hiba hibaszintjét adja meg a vezetési sávéhez (E_C) képest nagyjából 0,1 eV-on belül. Gerjesztett fotolumineszcencia (PLE) mérésekkel azt találták, hogy a lyuk köt szorosan a D_I hibához és az elektron csak gyengén, amelynek effektív tömeges gerjesztési energiát egyértelműen kimérték [181]. A D_I spektrum három ZPL vonalból áll $L_1=2,625$ eV, $L_2=2,600$ eV és $L_3=2,570$ eV-nál a 6H SiC-ben [169]. 4H SiC-ben az L_1 -t 2,901 eV-nál mérik [170, 179], míg a 3C SiC-ben $L_1=1,972$ eV [182]. Ezek a kísérleti eredmények arra utalnak, hogy a semleges ponthiba hibaszintje nagyjából 0,3–0,4 eV-tal fekszik a vegyértéksáv felett a politípustól függetlenül. A lyuk szoros kötése a ponthibához arra utal, hogy a ponthiba egy lyukcsapda, más szóval, pozitívan lehet ionizálni.

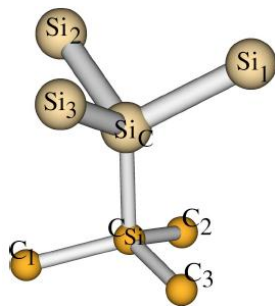
A D_I centrumot mind n-, mind p-típusú SiC mintákban kimérték [173, 181]. Feltételezve, hogy az exciton egy semleges izoelektromos hibához köt, a D_I centrum nem szabad, hogy üres hibaszintet adjon a betöltött hibaszintje fölött, különben negatívan lehetne tölteni, és nem lenne látható n-típusú mintában. A D_I centrum a kísérleti tapasztalatok alapján valószínűleg szerkezeti hiba, amelyet növesztett mintákban is megfigyeltek [172, 183].

Az éles L_i vonalak mellett megfigyeltek fononok által segített módusokat is a spektrumban [169]. A fonon tiltottsávban egy lokális rezgési módust találtak 83 meV-nél (669.4 cm^{-1}). A 4H és 6H SiC-ben azt figyelték meg, hogy ez a rezgési módus legalább kettő módusra hasad [169, 181].

Számításaim megkezdése előtt számos modellt javasoltak a D_I centrumra. A legtöbben azt feltételezték, hogy az L_i vonalak a divakanciából⁶ vagy talán a szén divakanciából származnak [184]. Ezt egy későbbi számítás nem támasztotta alá, mert a divakanciának voltak akceptor szintjei is [185], és a számított ionizációs energiái sem feleltek meg a D_I centruménak. Egy EPR vizsgálat a $V_{Si}\text{--}N_C$ komplexumot a D_I centrumnak tulajdonította [186], de semmilyen korrelációt sem mutattak ki a D_I centrum és a fenti EPR centrum között, és ráadásul nem is szerkezeti hibáról van szó. Később azt feltételezték, hogy a D_I hibában van Si-vakancia, mert a számított (+/0) betöltési szint közel volt az L_i vonalak energiájához [172]. A számításaim megkezdésekor frissnek számító elméleti számítás szerint az 4H SiC-beli „abc” vonalakat egymáshoz közeli, különböző konfigurációjú antisite szén és szilícium hibáknak tulajdonították [187].

⁵Izoelektromos centrumnak nevezzük az olyan, tipikusan helyettesítéses, hibákat, amelynek ugyanannyi vegyértékelektronja van, mint a rácsbeli atomnak.

⁶A divakancia két vakancia közvetlenül egymás mellett a rácsban.



3.10. ábra. Az antisite pár geometriája a $4H$ SiC-ben a (kk) helyen.

3.15. táblázat. A fonon tiltottsávba eső módusok a D_1 PL centrumban $3C$, $4H$ és $6H$ SiC-ben. Az inekvivalens ZPL-hez tartozó módusokat is megadtuk a hexagonális politípusokban.

ZPL	fonon tiltottsávba eső módus meV-ban (cm^{-1})-ben	
$3C$ SiC: L_1	82,0 (661,3)	82,9 (668,7)
$4H$ SiC: L_1	82,7 (667,0)	83,4 (672,7)
$6H$ SiC: L_1	82,8 (667,8)	83,7 (675,1)
L_2	82,3 (663,8)	83,2 (671,1)
L_3	82,1 (662,2)	82,9 (668,7)

Ezeket a számításokat kicsi, 72-atomos szupercellában végezték el. A vizsgálataikban a közvetlenül szomszédos antisite szén-szilícium párra (ld. 3.10 ábrát) számított $(+0)$ betöltési szint $E_C - 2.66$ eV-nál jól egyezett az „abc” vonalak mért ZPL energiájával. Emellett arra gondoltak, hogy esetleg távolabbi antisite párok megfeleltethetőek a D_1 centrumnak, de az ott számolt egyetlen Si-hoz köthető LVM $624,9 \text{ cm}^{-1}$ -nél ($77,5 \text{ meV}$) nem egyezett a kísérleti eredménnyel [187].

A számításaimmal egyidőben a D_1 centrumhoz köthető rezgési módusokat még alaposabban megvizsgálták a $3C$, $4H$ és $6H$ kristályokban [174]. $4H$ és $6H$ SiC-ben két erős LVM-t találtak egymáshoz közel, míg a $3C$ SiC-ben a 661.3 cm^{-1} (82.0 meV) LVM-t gyengének, a 668.7 cm^{-1} (82.9 meV) LVM-t erősnek mérték ki (ld. 3.15 táblázatot). A vonalak kiszélesedése arra utalhatott, hogy az alacsonyabb rezgési módus kétszeresen degenerált vagy több módust is tartalmaz, amelyet a mérési módszerrel nem tudtak felbontani a hexagonális politípusokban. Az új kísérleti eredményeknek is köszönhetően a közeli antisite pár lett a munkamodellem a D_1 centrum eredetére, amelyet *ab initio* módszerrel vizsgáltam meg szupercella módszerrel.

Számítási módszerek és paraméterek röviden

Az antisite pár tulajdonságainak számításával kapcsolatban az alábbiakat szeretném megjegyezni. Korábban bebizonyították, hogy a 72 atomos $4H$ SiC szupercella, amellyel ezt a hibát korábban mások vizsgálták [187], még 2^3 MP-sémában sem ad konvergens eredményt [188]. Emiatt a nagyobb 96-atomos szupercellát használtam, amely más hibákon elvégzett konvergenciatesztek alapján megfelelő eredményeket ad. Ebben az esetben a geometriát a síkhullámbázist használó FHI98MD kóddal [111] számítottam ki 36 Ry levágási sugarat és TROULLIER–MARTINS- pszeudopotenciált [97] alkalmazva. A DFT-LDA

egyelektronszintet úgy korrigáltam, ahogyan azt korábban megadtam a 3.2.1 alfejezetben. A rezgésszámítást ebben az esetben a 3.1.1 alfejezetben leírt módon hajtottam végre a 3C SiC-ben. A 3.15 táblázatban látható, hogy a politípusfüggés a rezgési módusok tekintetében elhanyagolható. Ebben az esetben a 3C SiC-beli hibát 128 atomos fcc szupercellában modelleztem.

Eredmények és azok rövid értékelése

Először a semleges antisite pár képződési energiáját számítottam ki 3C és 4H SiC-ben. A 3C SiC-ben az antisite pár szimmetriája C_{3v} ⁷. Egy a_1 és egy kétszeresen elfajult e teljesen betöltött szintet ad rendre $E_V+0,19$ eV-nél és $E_V+0,44$ eV-nél. A hibaszintek az összenyomott Si-Si kötések miatt alakulnak ki a hiba SiC részén. A Si-Si kötéstávolság kb. 2,2 Å. Ez nagyon hasonló az izolált SiC esetére, ahol egy háromszorosan degenerált t_2 szint fekszik közel a vegyértéksáv tetejéhez [129]. Az antisite pár számított képződési energiája 6,1 eV, amely Si-vakanciáé (8,2 eV) és a C-vakanciáé (5,3 eV) közé esik. Ezek a hibridfunkcionál-módszerrel korrigált számok. A 4H SiC-ben az összes konfigurációt kiszámítottam. A számítások alapján a (kh) és (hk) konfigurációk valamivel stabilabbak, mint a (hh) és (kk) konfigurációk, de csak 0,08 eV energiakülönbséggel, ami elhanyagolható. Emellett a legfelső betöltött egyelektronszintjük a tiltotsávban 0,02 eV-on belül azonosnak adódott. A (kk) helyen kapott képződési energia 5,9 eV. Ebben az esetben C_{3v} a szimmetria. Az a_1 és e szintek rendre $E_V+0,16$ eV és $E_V+0,38$ eV. A számított (+/0) betöltési szintet $E_V+0,3$ eV-nél kaptam. A pozitívan töltött esetben a hiba JAHN–TELLER-torzulást szenved és C_{1h} lesz a szimmetriája.

A 3C SiC-ben az antisite pár összes számított LVM-je a fonon kontínuumba esik kivéve négy rezgési módust. Az a_2 módust 698 cm^{-1} -nél a C_{Si} körül az első szomszéd C-atomok csavarodó mozgása adja. Az a_2 módus tiltott bármely PL átmenetben és nem várható, hogy ez a módus megjelenjen a kísérletekben. Egy elfajult e módus 627 cm^{-1} -nél és egy a_1 módus 641 cm^{-1} -nél a nyomott Si-Si kötések nyújtó módusainak felelnek meg. Ezeket az értékeket érdemes összevetni a 3C SiC-ben mért 661 cm^{-1} és 669 cm^{-1} módusokkal. Az intenzitáskülönbséget a két módus között a C_{3v} szimmetriának megfelelő kiválasztási szabállyal lehet magyarázni⁸, amely az a_1 módust sokkal erősebbé teszi. Azonban a hexagonális SiC-ben a (hk) és (kh) konfigurációk esetén C_{1h} szimmetriával rendelkeznek, ahol az e módus gyengén felhasad és abból az egyik bizonyosan megengedetté válik. Így két, közel egyformán erős módus várható a 4H és 6H SiC-ben az antisite párra. Az izolált C_{Si} számított LVM-je a fonon kontínuumba esik, míg az izolált SiC-nek egy háromszorosan elfajult t_2 módus (671 cm^{-1} -nél) és egy a_1 módus (644 cm^{-1} -nél) jelenik meg a fonon tiltotsávban a 3C SiC-ben. Ez azt mutatja, hogy az LVM-ek száma a fonon tiltotsávban a nyomott Si-Si kötések számától függ. Az antisite párban három nyomott Si-Si kötés három rezgési módust eredményez. A ^{13}C izotópeltolódás ugyancsak minimális (0,4 cm^{-1} az a_1 módusra) az antisite párra, ami szintén azt mutatja, hogy az LVM a nyomott Si-Si kötéseknek köszönhető.

⁷A C_{3v} duplacsoport karaktertáblája a Függelék A.2. fejezetében megtalálható.

⁸Lásd a Függelék A.2. fejezetét!

Az antisite pár számított képződési energiája alacsonyabb, mint a Si-vakanciáé, így várhatóan ez a ponthiba növesztés közben előfordul. A számított egyelektron hibaszint $E_V+0,38$ eV = $E_C-2,88$ eV-nél van a 4H SiC-ben, ami nagyon közel van a mért ZPL átmenet energiájához (2,901 eV). Az ennek megfelelő számított és mért értékek rendre 1,97 és 1,972 eV a 3C SiC-ben. Az antisite pár egy izoelektromos hiba: a legfelső betöltött szint egy teljesen betöltött kétszeresen elfajult e szint (amely a 4H SiC-ben egy kicsit felhasad a (hk) és (kh) konfigurációkban), ahonnan egy elektront lehet gerjeszteni és egy pozitívan töltött hiba marad vissza. Ez konzisztens a gerjesztett PL (PLE) kísérletekkel [181]. A számított (+/0) betöltési szint $E_V+0,3$ eV-nél van a 4H SiC-ben. Ez azt jelenti, hogy az antisite pár semleges az n-típusú és a nem erősen adalékolt p-típusú SiC-ben. Feltételezve, hogy az exciton a semleges hibához köt, ez megmagyarázza, hogy miért észlelik a D_I spektrumot n-típusú és p-típusú mintákban. Számításaimmal azt is megjósoltam, hogy erősen Al adalékolt esetben az antisite pár pozitívvá válik, és akkor a D_I jel eltűnik. A D_I PL spektrumban a fonon alsávok a nyomott Si-Si kötéseknek köszönhetőek. A számított elfajult és egyszeri lokális rezgési módusok jól egyeznek a mért PL csúcsokkal a 3C SiC-ben.

Mindezek alapján kijelentettem, hogy az antisite pár egy ígéretes mikroszkópikus modellje a D_I centrumnak [174].

Számításaim eredménye számos kísérleti és elméleti csoportot inspirált, hogy megvizsgálja feltételezésemet. Későbbi tight-binding [189] ill. *ab initio* számítások [190, 191] szerint az antisite pár stabilitása nincs összhangban a kísérleti tapasztalatokkal, amit úgy vizsgáltak meg, hogy kiszámították az antisite pár rekombinációs gátenergiáját, amellyel az antisite pár átalakulna tökéletes kristállyá. THOMAS EBERLEIN és munkatársai végül az antisite párt az „abc” spektrumok első négy tagjával asszociálták [191], de ezt később kísérletileg megcáfoltak [148], míg a D_I centrum eredetének az izolált SiC-t javasolták [191]. A mért rezgési módusok száma azonban nincs összhangban a SiC-beli rezgések számával. Egy másik elméleti csoport pedig az antisite-ok képződésének szimulációjából arra következtetett, hogy SiC(C_{Si})₂ felel meg a D_I centrumnak és a megengedett rezgések száma is egyezést mutathat a kísérleti eredményekkel [192].

Sajnos, nem született olyan új kísérleti eredmény, amellyel egyértelműen el lehetne dönteni, hogy melyik a helyes modell. Azt azonban szeretném kiemelni, hogy *számítási eredményeimmel és a javasolt modellemmel sikerült a korábbi, vakancián alapuló elképzelések helytelen voltát bebizonyítani, illetve megérteni, hogy a fonon tiltotsávba eső módusok és a megfelelő hibaszintek az SiC-ből származnak.* Jelenleg csak az kérdéses, hogy a SiC-t mennyi C_{Si} veszi körül. Ezt már minden lényeges kísérleti vagy elméleti csoport elfogadja, és a legfrissebb kísérleti eredmények is ezt látszanak alátámasztani [193]. Ez az eredmény azért is érdekes, mert a kationjellegű antisite tipikusan nagyon magas képződési energiájú más, erősen polarizált vegyületfélvezetőkben [194], és gyakran marginális a szerepük. Ezzel szemben a szilíciumkarbidban fontos hibát jelent.

3.3. A félvezetelő szilíciumkarbidban fellépő hibák vizsgálata

A félvezetőiparban fontos, hogy a félvezető-szeleteket gazdaságosan elő lehessen állítani. Egyik lehetséges módszer a magas hőmérsékletű kémiai gőzleválasztás (HTCVD: „high temperature chemical vapor deposition”) [195] vagy fizikai gőztranszport (PVT: „physical vapor transport”) [196]. Ezekben a mintákban azonban kimutatták szekunder ion tömegspektroszkópiával (SIMS: „secondary ion mass spectrometry”), hogy szennyezők is visszamaradnak jelentős koncentrációban (N). Konkrétan N (nitrogén) $\sim 7,6 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, N (bór) $\sim 1,2 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, N (alumínium) $\sim 6,6 \times 10^{13}/\text{cm}^3$, illetve N (vanádium) $\sim 8,0 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ koncentrációkat mértek ezekben a mintákban [195], amelyek közül a nitrogén donorként, míg a bór és alumínium akzeptorként viselkedik. A vanádium kompenzáló hibának tekinthető, de koncentrációja lényegesen kisebb más szennyezőkéhez képest. Ezen HTCVD szeletek vezetőképessége nem elhanyagolható szobahőmérsékleten, ezért nem használható jó szubsztrátként magasfrekvencián működő félvezető eszközökben, mert a szivárgási áram nem lesz elhanyagolható. A fenti HTCVD szeletekben magas ellenállást akkor lehet elérni (pl. szobahőmérsékleten $> 10^9 \Omega\text{cm}$), ha szerkezeti hibákat keltenek a mintában, amelyek kompenzálják a donorok és akceptorok hatását. Az így kapott SiC mintákat nevezik félvezetelő („semi-insulating: *SI*) mintáknak.

A félvezetelő tulajdonságért felelős szerkezeti hibák eredete ismeretlen volt [197–199]. Ugyan a szén-vakanciához és szilíciumvakanciához köthető EPR centrumokat megfigyelték a már korábban is ismert P6/P7 EPR centrum mellett, de új – ismeretlen eredetű – EPR centrumokat is találtak, amelyek dominálták a spektrumot [197]. Ezeket NGYEN TIEN SON és munkatársai elnevezték *SI1-SI11* centrumoknak. Ezek közül az *SI5* EPR centrum volt a legfontosabb [197, 200]. Nagy jelentőségű volt a P6/P7 EPR centrum és az *SI5* EPR centrum azonosítása, hiszen ezáltal érthetjük meg, hogy mely hibák felelősek a szennyezett SiC minták kompenzációjáért, ami segíthet félvezetőtechnológia optimalásában. Amint azt később megmutatom, mindkét hiba alapvető a vegyületfélvezetőkben, amelyeknek fundamentális jelentősége van a hibafizikában.

3.3.1. A szén antisite-vakancia pár vizsgálata

A vakanciák a legegyszerűbb és fundamentális ponthibák a kristályokban. Azonban összetett anyagokban, mint pl. vegyületfélvezetőkben, a vakanciák már korántsem olyan egyszerű hibák, mint gondolnánk. Például, egy XY összetételű vegyületfélvezetőben, az X vakancia diffúziója során az X vakancia egyik szomszédos atomja, egy Y atom, az X vakancia *helyére* mozoghat ezzel létrehozva egy Y antisite - Y vakancia hibapárt. Az antisite-vakancia (AV) párok az izolált vakanciák ellenpéldányai vegyületfélvezetőkben. Az AV párok energetikailag stabilok vagy metastabilak lehetnek az izolált vakanciákhoz képest. Számításaim megkezdése előtt az AV komplexumokat már vizsgálták III-V félvezetőkben. Elméleti számítások azt jósolták [201–203], hogy az arzén AV komplexum stabilabb, mint a Ga-vakancia p-típusú galliumarzenidben. Ugyanakkor ezt egyelőre nem sikerült kísérletileg kimutatni [204]. Galliumnitridben számítások szintén azt jósolták, hogy a nitrogén AV komplexum p-típusú mintákban [205], de egyelőre

ezt sem támasztotta alá semmilyen mérési eredmény. Ezekben az anyagokban a kation vakanciák és az anion AV ellenpéldányok stabilitási sorrendje a FERMI-szint (E_F) helyzetétől függ: a p-típusú anyagban az anion AV komplexum stabilabb, mint a kation vakancia, míg az n-típusú anyagban a kation vakancia a stabilabb. Egy bizonyos E_F esetén mindkét konfiguráció egyformán stabil. Ilyen helyzetben az anion AV komplexumok és kation vakanciák kölcsönös transzformációját lehet előidézni, mikor például az elektron besugárzással létrejött kompenzációs centrumok eltűnnek a hőkezelés következtében és emiatt az E_F megváltozik, ami végül valamelyik konfigurációt stabilabbá teszi. Így láthatóan a kation vakancia és az anion AV komplexum ellenpéldánya ún. bistabil hibapárt alkotnak.

Számításaimat megelőzően már megjósolták más elméleti csoportok, hogy a szén AV komplexum és az izolált Si-vakancia között hasonló bistabilitás áll fenn, mint a megfelelő hibákra III-V félvezetőkben [146, 153, 206]: az n-típusú SiC-ben a Si-vakancia a stabilabb, míg a p-típusú ill. félszigetelő mintákban inkább a szén AV komplexum a stabil [146, 153]. Tévesen a P6/P7 EPR centrumokat a kétszeresen pozitívan töltött szén AV pár triplett gerjesztett állapotával hozták összefüggésbe kombinált EPR mérések és számítások alapján [207, 208]. Azonban későbbi mérések bebizonyították, hogy a P6/P7 centrum nem gerjesztett állapotához, hanem alapállapothoz tartozik, amely így nem lehetett a szén AV pár helyes modellje [209]. A P6/P7 centrum eredetére a 3.3.2 alfejezetben részletesen is kitérek.

A számításaim megkezdése előtt tehát legjobb tudomásom szerint nem volt egyértelmű bizonyíték arra, hogy a fundamentális AV komplexum létezne vegyületfélvezetőkben. Alább megmutatom, hogy számításaim segítségével a világon először sikerült a szén AV komplexum létét bebizonyítani a SiC-ben. Egyben sikerült az egyik legfontosabb kompenzáló hibát (SI5 EPR centrum) azonosítani, amely a félszigetelő SiC szeletekben döntő szerepet játszik.

A következőkben kitérek a szén AV komplexum azonosítására besugárzott n-típusú és p-típusú mintákban. Ez lényegében a mért EPR centrumok hiperfinomeloszlásából származó információ és a számított hiperfinomtenzorok összevetése útján történt. Az eredményeket közösen publikáltam a kísérleti csoportokkal [210, 211].

Az SI5 EPR centrum vizsgálatával kezdem, amelyben leírom részletesen a kísérleti előzményeket, utána röviden ismertetem a számítási paramétereket, majd rátérek az eredményekre és azok rövid diszkussziójára. Utána a p-típusú mintában talált ún. HEI9/10 EPR centrumok ismertetésével folytatom, szintén röviden ismertetve az ott használt számítási paramétereket, majd az eredményeket a diszkusszióval együtt.

Az SI5 EPR centrum

Az SI5 EPR centrumot részletesen n-típusú, nitrogénnel adalékolt ($10^{17}/\text{cm}^3$), 3 MeV energiájú elektronokkal besugárzott 4H SiC mintában vizsgálták meg [210]. Az elektronbesugárzással tudták annyira megnövelni az SI5 EPR centrum koncentrációját, hogy a szatellit hiperfinomjeleket is kellő intenzitással észleljék. Megvilágítás közben szintén növelni lehetett a jelek intenzitását. Az SI5 EPR centrum érdekes tulajdonsága a hőmérsékletfüggés. Alacsony hőmérsékleten (LT-spektrum 30 K-en) C_{1h} szimmetriát, míg

magasabb hőmérsékleten (HT-spektrum 100 K-en) C_{3v} szimmetriát mutatott. Az LT és HT spektrum közti átmenet ~ 50 K-en lép fel. Ilyen hatást már megfigyeltek az általam azonosított negatív szénvakanciára is [212], ahol az alacsony C_{1h} szimmetriájú alacsony hőmérsékleten mért jel magasabb hőmérsékleten a három különböző orientációjú C_{1h} konfiguráció termikus átlagát mutatja, ami egy effektív C_{3v} szimmetriájú jel lesz. Az LT-spektrumban egy erős hiperfinomjelet (HF1) és négy gyengét találtak (HF2-5). A HF1 két ^{29}Si izotóptól ered, míg elektron-mag kettős rezonancia (ENDOR: „electron-nuclear double resonance”) technikával megállapították, hogy a maradék négy hiperfinomjel esetén kettő ^{13}C , kettő ^{29}Si izotóptól ered [210]. Ez azt jelenti, hogy az LT-konfigurációban a spinsűrűség erősen két Si atomra lokalizált. A HT-spektrumban négy hiperfinomjelet észleltek (HF1'-HF4'). Ebből HF1'-t és HF3'-t tudták egyértelműen megfeleltetni egy ^{29}Si és egy ^{13}C izotópnak. A HF2' pedig egy vagy két ^{13}C izotópot jelenthet a mért jelintenzitások összehasonlítása alapján. A mért hiperfinomállandók nagyon hasonlóak voltak a negatív szénvakanciára kapott értékekhez [212]. Ennek is köszönhetően a negatívan töltött, szén AV komplexum (hh) és (kk) konfigurációi váltak munkamoddellé, amelyet számításokkal megvizsgáltam.

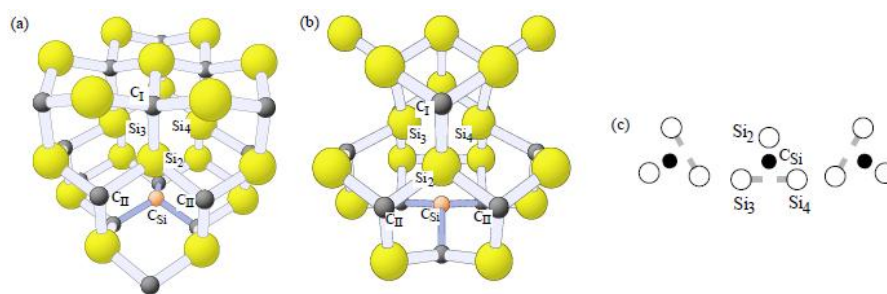
Az Si_5 EPR centrum vizsgálatánál használt számítási paraméterek

A $4H$ SiC modellezésére ezúttal $4 \times 4 \times 1$ -es 128 atomos szupercellát ill. $4 \times 4 \times 1$ -es 288 atomos szupercellát alkalmaztam, előbbi 2^3 MP-sémával, utóbbit Γ -pontos közelítésben. A geometriaoptimalásra ugyanazt a módszert használtam, mint a D_1 centrum vizsgálatában (3.2.4 alfejezet): síkhullámbázist 36 Ry levágási sugárral és TROULLIER–MARTINS- pszeudopotenciált alkalmaztam [97] az FHI98MD kódot [111] használva. A véggeometriát a CPPAW kódba [109] betáplálva kiszámítottam a hiperfinomtenzorokat.

Az eredmények és azok diszkussziója

A $4H$ SiC-ben mind a (hh), mind a (kk) konfigurációt megvizsgáltam a szén AV komplexumra, amelyet másképp $C_{Si}-V_C$ -vel jelölünk. Semleges töltésállapotban a hiba létrehoz egy teljesen betöltött a_1 szintet nagyjából $E_V+1,2$ eV-nál, illetve egy teljesen üres kétszeresen elfajult e szintet a tiltotsáv felső részén. A hibának ilyenkor C_{3v} a szimmetriája⁹. Az a_1 szint állapota a C_{Si} azon nem-kötő p -pályájára lokalizált, amely a vakancia felé mutat. Az e szint állapotait pedig a V_C elsőszomszéd Si atomjainak (Si_{2-4} a 3.11 ábrán) lógó kötése adják, tehát azok vakancia-jellegű pályák. Az egyszerűen negatívan töltött esetben az a_1 szint továbbra is teljesen betöltött marad, míg az e szintet egy elektronnal töltjük be. A részlegesen betöltött elfajult állapot tipikusan JAHN–TELLER-instabil rendszer, azaz a rendszer úgy változtatja meg a geometriáját, hogy a részleges betöltés megszűnjön, amit szimmetriacsökkentéssel tud elérni. A mi esetünkben ez a C_{1h} szimmetriát jelenti. Elvileg kétfajta konfiguráció jöhet létre C_{1h} szimmetriát feltételezve: LT-konfiguráció, amikor két hosszú kötés jön létre Si_2 és Si_3 , illetve Si_2 és Si_4 között, ilyen módon két lógó kötés marad Si_3 -on és Si_4 -en; HT-konfiguráció, amikor egy hosszú kötés jön létre Si_3 és Si_4 között,

⁹Lásd a Függelék A.2. fejezetét.



3.11. ábra. A c-tengely irányába álló V_C-C_{Si} komplexum (a) (kk) és (b) (hh) helyen; (c) ekvivalens orientációk a JAHN–TELLER-torzult alapállapotban a c-tengely mentén mutatva.

és a lógó kötés a Si_2 atomon marad. Számításaim alapján a LT-konfiguráció képződési energiája 0,02 eV-tal alacsonyabb, mint a HT-konfigurációjé. Ez a különbség ugyan a számítási hibahatárba esik, de mégis azt jelzi, hogy a két konfiguráció nagyon közel van egymáshoz energetikailag, és az LT-konfiguráció tűnik kedvezőbbnek. Valóban, az LT-konfigurációra számított hiperfinomállandók a (kk) és (hh) helyeken is nagyon közel esnek a mért LT-spektrumhoz (ld. 3.16 táblázatot). Különösen az $Si_{3,4}$ -re számított hiperfinomállandók és szögek jól egyeznek HF1 értékkel. A második legnagyobb hiperfinomállandót a C_{II} atomokon találtam, amelyek Si_2 atom első szomszédjai, amely szintén jól egyezik HF2-vel. További mérhető hiperfinomkölsönhatást találtam a $Si_{3,4}$ atomok első szomszéd C és második szomszéd Si atomjain, amely a nem teljesen kiértékelhető HF3-5 hiperfinomjelekkel asszociálható. Számításaim szerint a többi hiperfinomállandó elhanyagolható, különösen a C_{Si} atomon. Utóbbi érthető, hiszen a C_{Si} pályája a teljesen betöltött a_1 állapot, tehát nem spin-polarizált, illetve szimmetriaokokból csak gyengén keveredik a széthasadó e pályával. A HT-konfigurációban egy nagy hiperfinomkölsönhatást jeleznek előre a számításaim a Si_2 atomon, amely jól egyezik a HT-spektrummal. Itt is a C_{Si} hiperfinomállandója elhanyagolható. A mért HF2' kölsönhatás nagy valószínűséggel C_I -ből ered, amely a Si_2 atomhoz köt. A HT-spektrumon mért C_{3v} szimmetria a három ekvivalens orientáció közötti mozgás átlagából kell származzon (ld. 3.11c ábrát). Úgy szimuláltam ezt az átlagot, hogy a C_{3v} szimmetriában ekvivalens Si_{2-4} atomok hiperfinomtenzorainak vettem a térbeli átlagát. Az átlagos Si hiperfinomtenzor értékét a 3.16 táblázatban a HT-konfiguráció esetén a „kacsacsőrbe” tett sorokban adtam meg. Végülis a kapott értékek jól visszaadják a 100 K-en mért átlagértékeket figyelembe véve a fenti közelítés határait is. Mind az LT, mind a HT konfigurációra igaz, hogy a (hh) és (kk) helyeken számított hiperfinomállandók közötti különbség viszonylag kicsi. A számításaim során azt találtam, hogy csak a harmadik és negyedik szomszéd izotópok hiperfinomtenzorai különböznek kvalitatívan egymástól, azonban ezeket nem tudták kimérni az EPR spektrumban. A fentiek miatt nagyon valószínű, hogy mindkét hely hozzájárul a kimért Si_5 EPR centrumhoz. Számításaim alapján a (hk) és (kh) konfigurációknak is mérhető hiperfinomállandói vannak, de a kísérletekben ezeket nem találták meg. Itt fontos megjegyezni, hogy az Si_5 EPR jel intenzitását nagyon meg lehet növelni megvilágítás hatására (tipikusan 1,1 eV vagy afeletti energiánál) [210], ami az eleve alacsony szimmetriájú a (hk) és (kh) konfigurációk esetére hatástalan lehet, és valószínűleg túl alacsony marad az intenzitása ahhoz, hogy ki lehessen mutatni a spektrumban. Ilyen effektust megfigyeltek már más hibákra is hexagonális

3.16. táblázat. A $V_C-C_{Si}^-$ ponthiba számított hiperfinomállandói összehasonlítva az *SI5* centrumével. Az atomokat a 3.11 ábrán címkéztük meg. A „kacsacsőrök” közé tett értékek konfigurációs átlagra utalnak (ld. a szöveget).

V_C -C _{Si} (<i>kk</i>), LT				V_C -C _{Si} (<i>hh</i>), LT			<i>SI5</i> 30K, [210] hivatkozás				
$A_{\perp}, A_{\parallel}$ [mT]				$A_{\perp}, A_{\parallel}$ [mT]			$A_{\perp}, A_{\parallel}$ [mT]				ϕ, θ
Si ₂	0,8	0,8	0,3	0,8	0,8	0,3	Si (2×)	10,16	10,04	12,9	111
Si _{3,4}	10,7	10,7	13,7	9,0	9,0	11,9					±55
C _{Si}	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	C (2×)	1,3	1,3	1,8	
C _{II}	1,3	1,3	1,7	1,4	1,4	1,7					
V_C -C _{Si} (<i>kk</i>), HT				V_C -C _{Si} (<i>hh</i>), HT			<i>SI5</i> 100K, [210] hivatkozás				
$A_{\perp}, A_{\parallel}$ [mT]				$A_{\perp}, A_{\parallel}$ [mT]			$A_{\perp}, A_{\parallel}$ [mT]				ϕ, θ
Si ₂	13,3	13,3	16,8	12,4	12,4	16,5	Si (1×)	6,38	6,38	8,02	109
Si _{3,4}	2,4	2,4	3,4	2,6	2,6	3,6	C (1×)	1,77	1,77	2,22	0
⟨Si ₂₋₄ ⟩	6,0	6,1	7,7	6,2	5,8	7,5					
C _{Si}	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2					
C _I	0,9	0,9	1,3	1,7	1,8	2,0					

SiC-ben [192].

Összegezve, a *SI5* EPR centrumot azonosítottam a negatívan töltött szén AV komplexummal. A világon elsőként sikerült ezzel fundamentális AV típusú hiba jelenlétét kimutatni egy vegyületfélvezetőben. Később, EPR [210] és foto-EPR [200, 209] mérésekkel összekötött hőkezelési vizsgálatok egyértelműen kimutatták, hogy bizonyos fél-szigetelő SiC szeletekben az egyszerű vakanciák mellett a szén AV komplexum a felelős a minta kompenzációjáért. Kimutatták azt is, hogy az *SI5* EPR centrum bizonyos fél-szigetelő mintákban 1000 °C hőmérsékletű hőkezelés során valóban a Si-vakanciába transzformálódik át, amely újabb bizonyítékot adott arra, hogy a *SI5* valóban az izolált Si-vakancia szén AV komplexum ellenpéldánya, ahogy azt korábban elméletileg megjósolták [209]. A számításaim segítségével azonosított szén AV hibával így nyomon lehetett követni azokat az atomi folyamatokat, amelyek a hőkezelés hatására a fél-szigetelő SiC mintákban lezajlanak. Azt is kimutatták, hogy célszerűbb a szén AV hibát elkerülni és más szerkezeti hibákat alkalmazni a kompenzációra, valamint javaslatot tudtak tenni a fél-szigetelő SiC szeletek technológiájának javítására is [200]. *Mindezek alapján kijelenthetem, hogy a fundamentális hibafizikán túl gyakorlati jelentősége is volt ennek az eredményemnek.*

A HEI9/10 EPR centrum

Amint azt a 3.3.1 fejezetben megemlítettem, a szén AV komplexum a p-típusú SiC-ben biztosan stabilabb, mint az izolált Si-vakancia [146, 153]. Ennek ellenére a szén AV komplexumot először elektronnal besugárzott, gyengén n-típusú mintában sikerült azonosítanom a kísérleti kollégákkal együtt [210]. Jogosan felmerül a kérdés, hogy miért nem a p-típusú SiC-ben találkoztunk a szén AV komplexummal. Például, a p-típusú anyagban a FERMI-szint megfelelő helyzetében a szén AV komplexum egyszerűen pozitívan töltött és $S=1/2$ paramágneses állapotban elvileg EPR méréssel észlelhető lenne. Ezzel kapcsolatban ér-

demés előrebocsátanom, hogy a számításaim alapján a pozitívan töltött szén AV komplexumnak egészen eltérő hiperfinomeloszlása várható, mint a negatívan töltött esetben. A pozitívan töltött esetben várhatóan egy szén atomon kell legyen nagy spinsűrűség, nem pedig a Si atom(ok)on. Ezt az információt megosztva a kísérletező kollégákkal hozzájárult ahhoz, hogy felfedezzenek egy új EPR centrumot $4H$ SiC-ben, amelyet $HEI9/10$ centrumnak neveztek el [211].

A $HEI9/10$ EPR spektrumot csak különleges kísérleti körülmények között észlelték. Nagyon alacsony mikrohullámú teljesítmény ($0,2 \mu W$) mellett szobahőmérsékleten kellett felvenni a spektrumot ahhoz, hogy a $HEI9/10$ jelek észlelhetőek legyenek. Amennyiben alacsony hőmérsékletet vagy szokásos teljesítményt használnak, akkor ezt a spektrumot elfedi az $EI5/6$ EPR spektrum, amely az általam sikeresen azonosított pozitívan töltött C-vakancia jele [212,213]. Ez volt az oka annak, hogy sokáig a $HEI9/10$ EPR spektrum rejtve maradt.

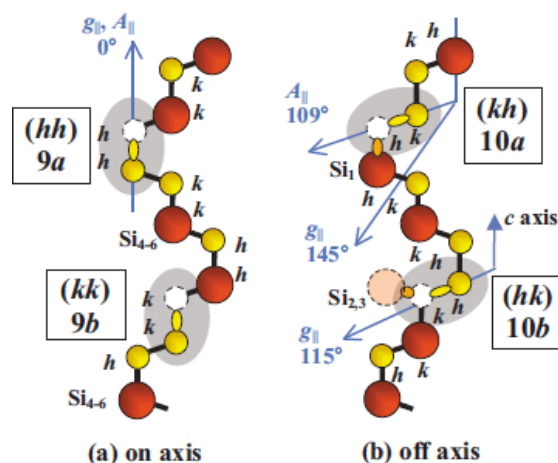
A $HEI9$ és $HEI10$ spektrumok külön-külön két, kissé eltérő spektrumot adnak megfelelő felbontásban, amelyet a/b jelöléssel különböztettek meg [211]. Mindegyik centrum $S=1/2$ spinállapotú. A $HEI9a/b$ centrumoknak C_{3v} , míg a $HEI10a/b$ centrumoknak C_{1h} a mért szimmetriája. Ez olyan hibapárra utal a $4H$ SiC-ben, amelynek a (hh) és (kk) konfigurációi a C_{3v} , míg a (hk) és (kh) konfigurációi a C_{1h} szimmetriát adják. Mindegyik centrumban egy nagy ^{13}C hiperfinomkölsönhatást mértek ki. A számításaim alapján ez a nagy ^{13}C hiperfinomkölsönhatás a pozitívan töltött szén AV komplexumból eredhet, és ez lett a modell, amelyet részletesen megvizsgáltam. A ^{13}C jel mellett még találtak eltérő ^{29}Si hiperfinomjeleket is a különböző EPR centrumokban, amelyek jóslatom szerint a $C_{Si}V_C^+$ négy különböző konfigurációjából eredhetnek. Nagy pontosságú számításokkal vizsgáltam meg a fenti szerkezeteket.

A $HEI9/10$ EPR centrum vizsgálatánál használt számítási paraméterek

A számításokat $4 \times 4 \times 2$ 256 atomos $4H$ SiC szupercellában hajtottam végre 2^3 MP-sémát használva. A geometriát SIESTA kóddal [112] optimáltam a korábban leírt eljárás szerint. Az optimális geometriát bemenő adatként használva a CPPAW kódban [109] kiszámítottam a különböző atomok hiperfinomtenzorait. Mind a négy konfigurációt megvizsgáltam a $4H$ SiC-ben (ld. 3.12 ábrát).

Az eredmények és azok diszkussziója

Itt érdemes részletesen újra megemlíteni a hiba elektronszerkezetét. Az axiális (hh és kk) geometriában egy a_1 hibaszint van $E_V+1,3$ eV-nál, míg a kétszeresen elfajult üres e szint a tiltotsáv felső részében van. A nem-axiális (hk és kh) geometriában az a' hibaszint $E_V+1,2$ eV-nál van, és két közeli (a' , a'') hibaszint a tiltotsáv felső felében. Az a_1 szint pályája erősen a C_{Si} -re lokalizált, míg az e szint pályája a V_C -re. (A nem-axiálisakra hasonló a képlet.) A $C_{Si}V_C^+$ hibában az a_1 szint (alsó a' szint) csak félig betöltött, míg az e (felső a' és a'') üres. Ebből következően a spinsűrűség erősen a C_{Si} -re lesz lokalizált a $C_{Si}V_C^+$ hibában. A félig betöltött a_1 szint az axiális konfigurációkban JAHN–TELLER-stabil, így a geometriai relaxáció során megőrzi a C_{3v} szimmetriáját. Azonban találtam egy érdekes különbséget a két axiális konfiguráció



3.12. ábra. A szén AV komplexum modellje 4H SiC-ben. Az ábrát az $(11\bar{2}0)$ síkban mutatom. A *HEI9a/b* és *HEI10a/b* EPR centrum négy konfigurációnak felel meg, ahogy az ábrán jelölöm. A g -tenzor ($||$) és hiperfinomtenzor főtengelye és a kristály c -tengelye közti szöget külön jelöltem. A szén(szilícium) atomokat kis(nagy) golyókkal, a lógó kötéseket ovális alakokkal, míg a vakancia helyét üres körrel jelzem.

geometriája között: a (hh) konfigurációban a C_{Si} atom erősebben relaxált a szén szomszédjaihoz közelebb, mint a (kk) konfigurációban. Ez gyengébb ^{13}C hiperfinomállandóhoz vezet a (hh) konfigurációban. Ezt a különbséget a *HEI9a/b* spektrumokban is kimérték. A számított és mért hiperfinomállandók jó egyezést mutatnak (ld. 3.17) a DFT-LDA módszer közelítésén belül. Ennek alapján a *HEI9a*-t a (hh) , a *HEI9b*-t a (kk) konfigurációval azonosítottam. A C_{Si} atomon a spinsűrűség annyira erősen lokalizált, hogy a környező Si_{4-6} atomokon mérhető hiperfinomállandókat jeleztem előre. Valóban észleltek ilyen jeleket a *HEI9a/b* spektrumban.

A nem-axiális esetekre mind a számított, mind a mért ^{13}C hiperfinomállandók alig különböztek egymástól a különböző konfigurációkban. A nem-axiális konfigurációkban az alacsony szimmetria miatt a két a' pálya egymással gyengén keveredhet. Ennek következtében a spinsűrűség a V_C melletti Si_1 vagy $Si_{2,3}$ atomokon is megjelenhet (ld. 3.12(b) ábrát). A számításaim azt jelezték, hogy a C_{Si} második szomszéd Si atomjain hasonló nagyságú hiperfinomkölsönhatás lép fel, mint a Si_{1-3} -on. Összességében 4-5 ^{29}Si hiperfinomjelet jósolnak számításaim, amelyeket a *HEI10* spektrumokban valóban kimérték. A (kh) centrumra azt feltételezzük, hogy a Si_1 -en levő spinsűrűség a $g_{||}$ irányát a Si_1 atom felé állíthatja. Mivel a *HEI10a* spektrumra a mért irány $\theta=145^\circ$ (amely Si_1 felé mutat) $[211]$, emiatt a *HEI10a*-t a (kh) konfigurációval lehet azonosítani, míg a *HEI10b*-t (hk) konfigurációval. Ezekre az esetekre a számított és mért ^{13}C hiperfinomtenzorok nem esnek annyira közel egymáshoz, mint az axiális eseteken, de még mindig kellően jól egyeznek. Azt feltételezem, hogy pályakeveredés a C_{Si} és a V_C lógó kötése között nagyobb hibát okoz a DFT-LDA közelítésen belül, mint a magas szimmetriájú axiális esetekre, ahol ez a keveredés nem lép fel.

Összességében számításaimmal igazoltam, hogy a p-típusú SiC-ben a szén AV komplexum valóban létezik, és az egyik legfontosabb fundamentális hiba az SiC-ben. A 4H SiC-ben az egyes konfigurációkat is sikerült azonosítani. Későbbi hőkezelési vizsgálatok igazolták az azonosítás után [211], hogy a szén AV komplexum termikus stabilitása összevethető a C-vakanciájával p-típusú SiC-ben.

3.17. táblázat. A $HEI9/10$ EPR centrum és a $C_{Si}V_C^+$ hiba hiperfinomállandói $4H$ SiC-ben. A θ szög a hiperfinom-tenzor főtengelye és a kristály c-tengelye közti szöget jelöli. A számított és mért hiperfinomállandókat mT egységben adom meg. Az atomok címkéi a 3.12 ábrán találhatóak. A (hk) és (kh) konfigurációkra három további mérhető ^{29}Si hiperfinomkölsönhatás található a C_{Si} mellett, amelyeket a 3.12 ábrán nem jelöltem.

		A ($^{13}\text{C}_{\text{Si}}$)			A (^{29}Si)	
Centrum	szimmetria	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ	$A_{xx,yy,zz}$
EPR mérés						
<i>HEI9a</i>	C_{3v}	2,27	2,27	8,25	0°	1,7-2,9
<i>HEI9b</i>	C_{3v}	3,71	3,71	9,95	0°	1,7-2,9
<i>HEI10a</i>	C_{1h}	2,60	2,65	8,75	109°	1,7-2,9
<i>HEI10b</i>	C_{1h}	2,31	2,45	8,44	109°	1,7-2,9
$\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}^{+}$ -ra számítás						
<i>hh</i>	C_{3v}	1,96	1,96	7,01	0°	2,1-2,9 (Si_{4-6})
<i>kk</i>	C_{3v}	3,12	3,12	8,59	0°	2,1-2,9 (Si_{4-6})
<i>kh</i>	C_{1h}	1,69	1,70	6,14	110°	2,5-3,4 (Si_1)
<i>hk</i>	C_{1h}	1,65	1,67	6,00	108°	2,1-2,7 ($\text{Si}_{2,3}$)

3.3.2. A divakancia vizsgálata

A divakancia az egyik leginkább elterjedt, fundamentális ponthiba a félvezetőkben, amely két szomszédos vakanciából áll. Feltételezték, hogy a divakancia létezik az SiC-ben is. Például, a termikusan nagyon stabil D_I PL centrumról vagy a $Z1/Z2$ DLTS centrumról azt gondolták, hogy a divakancia lehet az eredete [214]. Ugyanakkor egy elméleti csoport eredménye szerint [185], bár a divakancia valóban nagyon stabil az izolált C és Si vakanciákhoz képest, de tulajdonságai nem köthetők össze egyik centrumával sem. A disszertációmban megmutattam a korábbi fejezetekben, hogy valójában egyik feltételezés sem volt helytálló, és a D_I centrum antisite hibához, míg a $Z1/Z2$ DLTS centrum szén antisite - intersticiális hibához köthető. Ezzel összefüggésben említettem meg, hogy az – először $6H$ SiC-ben észlelték fotogerjesztés alatt észlelt – $S=1$ spinállapotú $P6/P7$ EPR centrumot [186] a divakancia gerjesztett állapotának tulajdonítottak. Ugyanakkor ezt a feltételezést semmilyen konkrét méréssel vagy számítással nem támasztották alá. Később a $P6/P7$ EPR centrumokat a kétszeresen pozitívan töltött szén AV komplexumhoz rendelték hozzá n-típusú $6H$ SiC-ben kombinált EPR mérés és *ab initio* számítás alapján [207]. Ez a hozzárendelés azon alapult, hogy egy gyenge hiperfinomjelet mértek a spektrumban, amelyet egy ^{13}C izotópnak tulajdonítottak. Ezt a ^{13}C izotópot vélték azonsítani a szén AV komplexum C_{Si} részével [207]. Pontosabb mérések azonban kimutatták, hogy a $P6$ centrumban nem egy, hanem *három* ^{13}C izotópnak megfelelő intenzitású hiperfinomjelet mutat a spektrum [209]. Továbbá megmutattam, hogy szén AV komplexumot a $SI5$ és $HEI9/10$ EPR centrumokkal lehet azonosítani. Összeségében tehát megállapítható volt, hogy a fundamentális divakancia ponthiba jelenlétét még nem sikerült igazolni számításaim megkezdése idején [209].

Számításaim kezdetekor a mért három ^{13}C izotóp mellett más új kísérleti tények is napvilágra kerültek a $P6/P7$ EPR centrumot illetően, amelyet $4H$ SiC-ben mértek. Azt kapták, hogy erős dózisban ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) besugárzott n-típusú mintában a $P6/P7$ EPR centrumot teljes sötétségben is mérni lehet, amely azt jelenti, hogy az $S=1$ spinállapot a ponthiba *alapállapota*. Bár hőkezelt n-típusú $6H$ SiC-

ben [186], epitaxiálisan növesztett n-típusú SiC-ben [215] a $P6/P7$ EPR centrum egy gyakran előforduló hiba volt, még jelentősebbé vált, amikor felfedezték, hogy bizonyos nagytisztaságú félszigetelő SiC mintákban maga a $P6/P7$ hiba lehet a döntő kompenzációs centrum [197, 199, 216].

A $P6/P7$ centrumot érdemes volt mind kísérletekben, mind elméletileg alaposabban megvizsgálni. Nagytisztaságú $4H$ SiC mintákban sikerült a jel/zaj arányt annyira növelni, hogy a kis intenzitású ^{13}C izotópok hiperfinomjelét megfelelően észlelni tudják az EPR spektrumban [209]. Azt találták, hogy a $P6/P7$ spektrum intenzitásának maximuma $\sim 850^\circ\text{C}$ hőmérsékletű hőkezelés után alakul ki. A p-típusú besugárzott SiC-ben $\geq 1,1$ eV fotonenergia kellett ahhoz, hogy észlelni tudják a jelet, ezzel szemben az erős dózisban besugárzott n-típusú mintákban ezt a centrumot gerjesztés nélkül is észlelték a teljes 4-293 K mérési hőmérsékleten. A $P6/P7$ spektrum négy alspektrumból áll a $4H$ SiC-ben. A $P6b, P6'b$ centrumok C_{3v} , míg a $P7b, P7'b$ centrumok C_{1h} szimmetriájúak. Ez a szén AV komplexumhoz hasonlóan (3.3.1 alfejezet) arra utal, hogy egy hibapárt tartalmazó komplexumról lehet szó, amely két magas szimmetriájú axiális és két alacsonyabb szimmetriájú nem-axiális konfigurációt ad. Az $S=1$ spin állapotban fellép a relativisztikus dipól-dipól jellegű elektron spin-spin kölcsönhatás, amely az ún. nulltérfelhasadáshoz vezethet a különböző – térkoordinátájuk szerint amúgy degenerált – spinállapotok között. A C_{3v} szimmetriájú esetben az $S=1$ alapállapot spinfüggvény szerint háromszorosan elfajult lenne ($M_S = -1; 0; +1$), amely egy szingulettre ($M_S = 0$) és egy dublettre ($M_S = \pm 1$). Az energiakülönbséget nevezzük nulltérfelhasadásnak, amelyet gyakran D -vel jelölünk. Ennek – tipikusan néhány GHz (10^{-6} eV) nagyságrendbe eső – energiáját az EPR spektrumban ki lehet mérni. Az alacsonyabb szimmetria esetén bonyolultabb lesz a felhasadás, amelyet két független D, E nulltérfelhasadási állandóval adhatunk meg. A $P6/P7$ centrumban kimérték a D, E állandókat az egyes konfigurációkra. Fontos információ volt a mérésekből, hogy a D -állandó orientációja az alacsony szimmetriájú esetekben $\sim 71^\circ$ -os szöget zárt be a kristály c-tengelyével, amely szög egy ideális (nem-relaxált) vakanciában a nem-axiálisan elhelyezkedő első szomszéd atom lógó kötésének az orientációjával esik egybe.

A $P6b, P6'b$ spektrumokban egyértelműen kimérték a három ^{13}C izotóp hiperfinomjelét, ahol a spinsűrűség erősen lokalizált. A ^{13}C izotóp hiperfinomállandói erős anizotrópiát mutattak, ami a vakanciákra jellemző a lógó kötések sp^3 hibridizációja miatt: az erős p -jellegű pályák lényeges dipól-dipól hiperfinomkölcsönhatáshoz vezetnek. A ^{13}C izotópok mellett találtak izotróp ^{29}Si hiperfinomállandókat is (egy háromszoros és egy hatszoros csoportban), amelyek feltehetően a vakanciajellegű hiba távolabbi szomszédjaira lokalizált spinsűrűségből eredhetnek.

A $P7b, P7'b$ spektrumokban már nem sikerült nagyon pontosan az összes hiperfinomtenzort kimérni. Az alacsonyabb szimmetria miatt az axiális konfigurációban szimmetrikusan ekvivalens ^{13}C izotópok már nem szimmetrikusak, hanem csak két ^{13}C izotóp lesz egymással ekvivalens, míg harmadik azoktól különbözik. A hiperfinomtenzort néhány orientációban végülis sikerült kimérni ezekre a ^{13}C izotópokra, valamint 9 ^{29}Si izotóp hiperfinomállandóit nagyjából 0,3-0,46 mT azaz 9-13 MHz értékben.

A fenti kísérleti eredmények alapján munkahipotézisem az volt, hogy a divakancia hibát mérték ki az EPR spektrumban, ahol a ^{13}C izotópok a V_{Si} rész szén lógókötéseiből származhatnak. Ezt a sejtést *ab*

initio számításokkal próbáltam igazolni. A következőkben röviden megadom a számítási paramétereket, majd ismertetem az eredményeket.

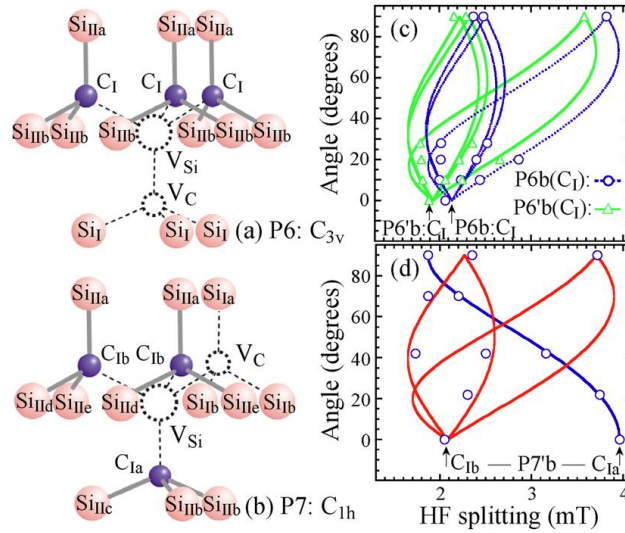
A P6/P7 EPR centrum vizsgálatánál használt számítási paraméterek

A ponthibát $4H$ SiC $4 \times 4 \times 2$ 256 atomos szupercellában modelleztem. A geometria optimalizálására a lokalizált bázisú SIESTA kódot [112] használtam, amelyet konvergens síkhullámbázisú kóddal (FHI98MD [111]) ellenőriztem. Normatartó TROULLIER–MARTINS-pszeudopotenciált [97] alkalmaztam ezekben a számításokban. A kapott geometriát a CPPAW kód [109] bemeneti paramétereként használtam, amely PAW-módszert alkalmaz síkhullámbázissal. Ily módon a hiperfinomállandókat nagy pontossággal ki tudtam számolni. Ebben az esetben 30 Ry levágási sugarat használtam a vegyértékelektronok bázisához.

Az eredmények és azok diszkussziója

Az aktuális számítási eredmények ismertetése előtt érdemes elemezni az ideális, C_{3v} szimmetriájú divakanciát a csoportelmélet segítségével, amelyet a hiba ún. hiba-molekula modelljére alkalmazunk. A 3.13(a) ábrán látható egy ilyen modell konkrétan a (hh) konfigurációra a $4H$ SiC-ben. A V_{Si} részben a három C_I atom ad egy-egy lógó kötést, míg a három Si_I atom a V_C részben. Ezt a hat lógó kötést megvizsgálva a C_{3v} pontcsoportban¹⁰ azt kapjuk, hogy abból két a_1 szimmetriájú pálya lesz és két, kétszeresen elfajult e pálya. A korábbi számításaimból [117] ill. a szakirodalomból [153, 185] is ismert volt, hogy a szén lógó kötéseinek szintjei (V_{Si} rész) megjelennek a tiltotsáv alsó felében, míg a szilícium lógó kötéseinek szintjei (V_C rész) a tiltotsáv felső részében jelennek meg. Valóban, a DFT-LDA számítások szerint a két a_1 szint beleesik a vegyértéksávba, és egy e szint jelenik meg közel a vegyértéksáv tetejéhez, valamint egy e szint a tiltotsáv felső felében. Az elmondottak alapján az alsó e szint pályái a V_{Si} -ben lokalizáltak. A semleges divakanciában hat nem-kötő elektronunk van, amelyekkel ezeket a pályákat be lehet tölteni. Ennek alapján a vegyértéksávba eső a_1 szinteket összesen négy elektronnal tölthetjük be. A maradék két elektront az alsó e szintre helyezhetjük. Ezt kétféleképpen tehetjük meg: párhuzamos spinekkel tesszük rá az elektronokat az atomokra jellemző HUND-szabályt követve. Ekkor az elektronrendszer stabil marad megőrizve a C_{3v} szimmetriát. Egy másik lehetőség, hogy a két elektront ellentétes spinnel rakom az e szintre. Ekkor elfajuló, félig betöltött pályákat kapok, amelyek JAHN–TELLER-torzulást szenvednének, és nem maradna stabil a C_{3v} szimmetria. A DFT-LDA számítások szerint az utóbbi $\sim 0,2$ eV-tal magasabb energiájú, mint a C_{3v} szimmetriájú tripllett állapot. Ennek alapján kijelenthetjük, hogy a semleges divakancia alapállapota a tripllett $S=1$ állapot, amely axiális konfigurációban C_{3v} szimmetriájú. A nem-axiális konfigurációban az e szint ugyan gyengén felhasad az alacsonyabb szimmetria miatt, de ott is az $S=1$ állapot az alapállapot. Ezek az eredmények nagyon jól egybevágnak a P6/P7 EPR centrumok tulajdonságaival. A számított és mért hiperfinomállandókat a 3.18 táblázatban foglaltam össze.

¹⁰Lásd a Függelék A.2. fejezetét.



3.13. ábra. A divakancia (a) (*hh*) axiális és (b) (*hk*) nem-axiális konfigurációi. Az ábra jobb oldalán mutatom a mérésben kapott hiperfinomtenzor szögfüggését, ahogy a **B**-teret forgatjuk az (1120) síkban (c) *P6b*, *P6'b* EPR centrumokban C_I -re és (d) *P7b*, *P7'b* EPR centrumokban C_{Ia} -ra és C_{Ib} -re.

Láthatóan nagyon jó az egyezés a mért és a számított hiperfinomállandók között. Az axiális konfigurációk esetén a *P6b* és a *P6'b* közötti kis eltérést is megfelelően jelezte előre a számításom. Ennek alapján az individuális (*hh*) és (*kk*) konfigurációkat a *P6b* és a *P6'b* EPR centrumokkal lehet azonosítani. A nem-axiális esetekre az individuális konfigurációkat nem lehet egyértelműen azonosítani, mert a *P7b* EPR centrumban nem sikerült a ^{13}C izotópok hiperfinomtenzorait kellően sok orientációban kimérni. A számítások szerint a V_{Si} (*k*)- V_C (*h*) konfigurációban kapott hiperfinomállandók esnek közelebb a *P7'b* EPR centrumban kimért hiperfinomállandókhoz.

Mindezek alapján kijelenthető, hogy a *P6*/*P7* EPR centrumot sikeresen azonosítottam, mint semleges divakanciát. Ezt az azonosítást megerősítette, hogy a számított (+/0) és (0/-) betöltési szintek rendre $E_V+0,5$ eV és $E_V+1,4$ eV környékén vannak, ami alátámasztja azt, hogy a hiba valóban semleges a FERMI-szint kellő helyzeténél. A divakancia mind lyuk-, mind elektroncsapdaként is működhet, emiatt alkalmas

3.18. táblázat. A számított és mért hiperfinomállandók a divakanciára és *P6*/*P7* EPR centrumra 4H SiC-ben MHz mértékegységben. Az atomok címkéit a 3.13 ábrán adom meg.

	<i>P6b</i> , [209] hivatkozás				V_{Si} (<i>h</i>)- V_C (<i>h</i>)				<i>P6'b</i> , [209] hivatkozás				V_{Si} (<i>k</i>)- V_C (<i>k</i>)			
	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ
$C_I(3\times)$	53	50	110	73	55	56	116	73	47	45	104	73	49	49	110	73
$Si_{IIa}(3\times)$	12	12	12		9	9	9		13	13	13		10	10	9	
$Si_{IIb}(6\times)$	9	9	9		9	9	8		10	10	10		10	10	9	
$Si_I(3\times)$	3	3	3		3	4	5		3	3	3		1	1	2	
	<i>P7b</i> , [209] hivatkozás				V_{Si} (<i>h</i>)- V_C (<i>k</i>)				<i>P7'b</i> , [209] hivatkozás				V_{Si} (<i>k</i>)- V_C (<i>h</i>)			
	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	θ
$C_{Ia}(1\times)$	nincs kimérve				51	52	118	2	52	52	110	0	52	52	116	2
$C_{Ib}(2\times)$	nincs kimérve				50	50	109	70	48	45	109	70	43	47	103	70

kompenzáló centrum. Kimutatták [209], hogy azokban a félszigetelő mintákban, amelyekben a szénvakancia koncentrációja magas a szilíciumvakancia és/vagy szén AV komplexum mellett, a divakancia magas koncentrációban jött létre a hőkezelés hatására. Amennyiben a szénvakancia koncentrációja alacsony volt a szilíciumvakancia és/vagy szén AV komplexum mellett, akkor a hőkezelés hatására sem nőtt meg a divakancia koncentrációja [209]. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a divakancia képződéséhez szükség van mindkét típusú vakanciára: $[V_C + V_{Si} \rightarrow V_C V_{Si}]$ vagy $[V_C + V_C C_{Si} \rightarrow V_C V_{Si}]$, azaz a V_{Si} vagy annak AV ellenpéldánya mellett jelen kell lennie V_C -nek is. Továbbiakban azt találták, hogy a divakancia $\sim 1600^\circ\text{C}$ hőmérsékletű hőkezelés hatására tűnik el. Ezt lehet magyarázni disszociációval vagy nagyobb vakancia-aggregátumok létrejöttével. Számításaim alapján az utóbbi folyamat is valószínű [217], amelyet néhány friss kísérlet alátámasztott [218–220].

A félszigetelő SiC mintákban különlegesen nagy jelentősége volt a divakancia hiba azonosításának azon túl, hogy a hibafizikában egy fundamentális ponthibáról van szó. Egyértelművé vált, hogy bizonyos félszigetelő mintában a divakancia a domináns kompenzáló centrum, és egyben ez a legkíváncsabb ponthiba ilyen szempontból, hiszen termikus stabilitása nagy [200]. A szén AV komplexummal kompenzált minták nem mutattak ilyen stabilitást, emiatt technológiai szempontból a divakancia a favorizált kompenzáló centrum [200]. *Mindezek alapján kijelenthetem, hogy a divakancia azonosítása a gyakorlat szempontjából is nagyfontosságú volt, és rávilágított a nagytisztaságú félszigetelő SiC-ben lejátszódó atomi folyamatokra.*

4. fejezet

Az egyfalú szilíciumkarbid nanocsövek adalékolásának vizsgálata

Ebben a fejezetben az egyfalú szilíciumkarbid nanocsövek (SiCNT: „SiC nanotubes”) adalékolásával kapcsolatos eredményeket ismertetem. Szinte semmilyen kísérleti tapasztalat nincs az SiCNT tulajdonságait illetően, hiszen eddig egyetlen cikkben írtak arról, hogy üres cső alakú (többsfalú) SiCNT-t sikerült előállítani [26]. Emiatt túlnyomóan elméleti vizsgálatokat végeztek az egyfalú SiCNT-re, ami több szempontból is ígéretes tulajdonságokkal bír. Az elméleti számítások alapján az egyfalú SiCNT-k a 3C SiC metastabil formája [27, 28, 221–223]. A SiC anyagot használják csontimplantátumokban, emiatt biokompatibilisnek tartják. Így felmerül, hogy szén nanocsövek helyett az SiC nanocsövek alkalmasabbak lehetnek bioszenzornak [224]. Az SiCNT-t más tulajdonságok alapján is jobbnak tartják, mint a szén nanocsöveket [27, 28, 221, 225–232]. SiC nanocső tűket javasoltak atomi erőmikroszkópia és/vagy pásztázó alagútmikroszkóp alkalmazásokba [233]. Az egyfalú SiCNT-k, néhány nagyon kicsi $(n,0):n = 3, 4$ csőtől eltekintve, mind félvezetők függetlenül a kiralitásuktól [27, 28, 221, 225, 226]. Emellett azt találták, hogy az egyfalú SiCNT elektronszerkezete érzékeny a hidrogénes [234, 235] és nitrogénes [236, 237] molekulák jelenlétére a környezetben, emiatt gázszenzorként lehetne hasznosítani azokat. Számítások szerint az egyfalú SiC nanocsövekben térfogategységenként több hidrogént lehetne tárolni, mint az egyfalú szén nanocsövekben [227], ami egy nagyon fontos területe a zöld technológiának. Emellett az egyfalú SiCNT-k erős nemlineáris optikai tulajdonságokat mutatnak [232], amely ígéretessé teheti nanooptikai alkalmazásokban.

A fenti érdekes tulajdonságok miatt érdemes az SiC nanocsöveket előállítani. Felmerül azonban a kérdés, hogy ezt az új típusú félvezetőt lehet-e adalékolni, ami a nanoelektronikai vagy szenzoralkalmazásokban fontos lehet. Ezt vizsgáltam meg *ab initio* számításokkal különböző egyfalú SiCNT-ben.

A következő alfejezetben röviden megadom a számításokban használt paramétereket, amelyek gyakorlatilag megegyeznek a tömbi SiC-ben alkalmazottakkal. Az ismételéseket mellőzve csak a paramétereket adom meg, a módszerleírás a korábbi fejezetekben található. A rákövetkező alfejezetben ismertetem az eredményeim és azok következményeit.

4.1. Számítási paraméterek a szilíciumkarbid nanocsövek vizsgálatában

ZHAO és munkatársait követve a különböző szennyezők hatását egy tipikus karosszék és egy tipikus cikk-cakk egyfalú SiC nanocsőben vizsgáltam. Ezek rendre a (6,6) és (8,0) nanocsövek. A geometriát DFT-LDA módszerrel optimalám a lokalizált bázist alkalmazó SIESTA kódot [112] használva. TROULLIER–MARTINS-pszepodotenciált [97] alkalmaztam, ahol a pszepodotenciálok elkészítésénél a levágási sugarat 1,89, 1,25, 1,24 és 1,78 bohr-ra állítottam be rendre a Si, C, N és B atomokra. A többi beállításra a tömbi SiC futásokra megszokottakat használtam (ld. 3.2.1 alfejezetet).

A SIESTA kód szupercella módszert használ mindhárom dimenzióban. Nagyjából 10 Å vákuumot használtam az SiCNT nem periódikus irányokban, hogy elkerüljem a modellből származó mesterséges nanocső-nanocső kölcsönhatást.

Először a (6,6) és (8,0) SiCNT-k rácsvektorait és bázisatomjainak koordinátáit optimalám. Előbbinek 24, utóbbinak 32 atomból áll a primitívcellája. Konjugens gradiens algoritmust használtam a geometriaoptimalálásban. A leállási feltétel a feszültségtenzor komponenseire 10^{-6} eV/Å³, míg az atomokra ható erőkre 0,02 eV/Å volt. 8 MP speciális **K**-pontot használtam a cső tengelyének mentén a fenti számításokban. A hibaszámításokban egy 96 atomos (6,6) és egy 128 atomos (8,8) szupercellát használtam. Ebben az esetben 4 MP speciális **K**-pontot használtam a számításokban a szupercella rácsvektorait rögzítve, míg az atomokat addig relaxáltattam, amíg az atomokra ható erők 0,02 eV/Å küszöbérték alá nem kerültek.

A pontos elektronszerkezet-számítás érdekében itt is alkalmaztam hibridfunkcionált. Csakúgy, mint a tömbi 3C SiC-ben, 20% keverési arányt használtam az egzakt kicserélődésre. A teljesenergiát ugyanúgy korrigáltam, mint a tömbi SiC esetén (ld. 3.2.1 alfejezetet). Az alábbiakban röviden HIBRID jelöléssel illetem azokat az eredményeket, amelyeket a hibridfunkcionállal kaptam.

4.2. Eredmények és azok diszkussziója

Először a tökéletes SiC nanocsövekkel kapcsolatos eredményeimet ismertetem részletesen. Utána vizsgálom meg az SiC nanocsövek lehetséges adalékolását. Ezzel kapcsolatban érdemes a tömbi SiC-ben nyert tapasztalatokat felidézni. Köztudomású, hogy a nitrogén és bór gyakran szennyezik a kristályos SiC-t. A nitrogén kizárólag a szén helyére ül be és viszonylag sekély donör. Korábbi számítási eredményeim [238] és mások eredményei is azt mutatták [239, 240], hogy a szilíciumot helyettesítő nitrogén (N_{Si}) képződési energiája több, mint 5 eV-tal nagyobb, mint az N_C-jé. Korábbi eredményem [241] ill. mások számításai alapján [242, 243] alapján a bór mind a szént, mind a szilíciumot helyettesítheti a képződési körülmények függvényében. A számítások [242, 244, 245] és a kísérletek [242, 244] megegyeznek abban, hogy B_{Si} egy viszonylag sekély akceptor. Más számítások megmutatták [242, 244], hogy a B_C mélyebb akceptor, mint a B_{Si}, és előbbi lehet a felelős a *D*-nek elnevezett DLTS akceptor szintért [243, 246, 247], amelyet más-képp a mély bór akceptornak nevezünk. Várhatóan a nitrogén és bór szennyezők az SiC nanocsövekben

is fontos szerepet játszanak, amelyet érdemes alaposan megvizsgálni. Tanulmányoztam a hidrogén hatását is a bór és nitrogén szennyezők bejuttatásával kapcsolatban. Korábbi SIMS mérésekben azt kapták, hogy a bór növeli a hidrogén koncentrációját a CVD SiC rétegekben, mert a bór a *hidrogénnel együtt* lép be az SiC-be [248, 249]. ARADI BÁLINT számításai megmutatták, hogy a hidrogén befolyásolhatja a bór hely kiválasztását [250], amelyet egy kapacitás-feszültség mérésből már korábban felvetettek hőkezelt CVD SiC mintákban [251]. Ha a bór a hidrogénnel együtt lép be az SiC-be, akkor a Si-helyet, anélkül pedig inkább a C-helyet választja [250]. Mind kísérletileg [252, 253] mind számításokkal [254] igazolták, hogy a hidrogén passzíválja a bór akzeptort az SiC-ben oly módon, hogy komplexumot képez vele [254]. Saját számításaim alapján [238] a hidrogén nem passzíválja a nitrogén donort, de ettől függetlenül ezt is érdemes megvizsgálni az SiC nanocsőben.

4.2.1. A tökéletes egyfalú (8, 0) és (6, 6) SiC nanocsövek

Először a cikk-cakk (8, 0) egyfalú SiCNT-t optimaltam DFT-LDA-val. A kapott Si-C kötéshossz kb. 1,78 Å, amely jól egyezik egy korábbi konvergens síkhullámbázissal kapott eredménnyel [28], illetve egy másik számítással is [235], amelyet ugyanazzal a módszerrel és szinte azonos paraméterekkel végeztek el, mint én. Ahogy ezt már a bórnitrid nanocsöveknél is megtapasztalták [25], az elektronegatívabb atomok (itt C atomok) a cső tengelyétől kifelé relaxálnak, míg az elektropozitívabb atomok (itt Si atomok) pedig befelé, amely „rűcskös” hengerfelületet hoz létre. A számított átlagos átmérő kb. 7,9 Å, míg az optimalt rácsállandó $\sim 5,32$ Å. A számított sávszerkezet a Γ -X mentén alapvetően egyezik a korábbi eredményekkel, amelyeket hasonló DFT módszerrel kaptak [29, 234]: direkt félvezetőt kaptam, ahol a vezetési sáv minimuma (CBM: „conduction band minimum”) és a vegyértéksáv teteje (VBM: „valence band maximum”) a Γ -pontba esik. Azonban van egy kis különbség az én eredményem és a korábbi munkák eredményei között: a számított DFT-LDA tiltotsáv $\sim 1,21$ eV-nek adódott, míg korábban csak 0,9 eV-t publikáltak [29, 234]. ZHAO és munkatársai [29] általánosított gradiens DFT-t használtak (GGA-DFT) a számításokban, amely elvileg okozhatna különbséget, de tipikusan a GGA tiltotsávok nagyobbak az LDA-énál, és nem kisebbek. Emiatt alaposan leteszteltem a számítási paramétereket. Ha az MP-séma **K**-pontjaira 32-t használok a periódikus irányban, akkor kevesebb, mint 0,01 eV-rel nő a tiltotsáv szélessége. Ha sűrűbb térhálót használok az elektronsűrűsége (90 Ry helyett 180 Ry-et), az is kevesebb, mint 0,02 eV-rel növeli a tiltotsáv szélességét. Megpróbáltam jobban kiterjedt bázisfüggvényeket használni, amely szintén kevesebb, mint 0,01 eV-rel növeli a tiltotsáv szélességét. Ez a konvergenciateszt azt mutatja, hogy az általam használt paraméterek nem adnak abszolút konvergens eredményeket, de azokhoz elég közel van, ráadásul a konvergens DFT-LDA tiltotsáv nagyobb lenne, mint 1,21 eV. A konvergenciateszt alapján a bizonytalanság nagyjából 0,05 eV. A sok atomot tartalmazó szupercellában, amely sok bázisfüggvényt jelent egyben, túl számításigényes abszolút konvergens paraméterekkel dolgozni. Helyette jó kompromisszumnak tűnik az eredeti paraméterekkel továbbdolgozni, és figyelembe venni a fenti bizonytalanságot a további számításokban. Köztudott, hogy a DFT-LDA alábecsli a tiltotsáv szélességét. Az általam jól megválasztott

HIBRID számításban 2,28 eV-t kaptam a tiltottsáv szélességére. Ez nagyjából 1 eV-vel nagyobb, mint a DFT-LDA tiltottsáv, hasonlóan a tömbi SiC politípusokhoz [158].

Az optimált (6,6) SiC nanocső szerkezete hasonló tulajdonságokat mutat, mint a (8,0) nanocsővé. Az optimált Si-C kötéshossz 1,78 Å lett, amely jól egyezik korábbi munkák eredményével [27, 235]. Itt is rücskös felszín kaptam, mint a (8,0) esetén. A számított átlagos átmérő 10,2 Å, míg az optimált rácsállandó 3,08 Å. A számított sávszerkezet a Γ -X mentén jól egyezik korábbi számítások eredményeivel [29, 234]: míg a VBM a Γ -X mentén van nagyjából $0,64\pi/L$ -nél, ahol L a rácsállandó. A számított DFT-LDA és HIBRID tiltottsáv-szélesség rendre 2,03 eV és 3,30 eV. Ebben az esetben is a HIBRID tiltottsáv-szélesség nagyjából 1,3 eV-tal nagyobb, mint a DFT-LDA-é. A korábbi eredmények alapján a HIBRIDÉ közel kell legyen a kísérleti értékhez.

A számított Si-C egységre jutó LDA energiakülönbség a két nanocső között csak 0,09 eV a (6,6) nanocső javára, amelynek nagyobb az átmérője, mint a (8,0) nanocsővé. Ez a korábbi munkák eredményeivel jól egyezik [28, 29]. Ugyanezt az energiakülönbséget kaptam HIBRID módszerrel is. Ellenőriztem, hogy a fenti tulajdonságok egyformán teljesülnek az SiC nanocsövek primitív celláira, illetve a 128 és 96 atomos (8,0) és (6,6) szupercellákra 4 MP K -pontot használva. Itt fontos megjegyezni, hogy a primitív cella Brillouin-zónájában (BZ) levő X -pont beleprojektálódik a szupercella redukált BZ-jének Γ -pontjába. Emiatt a 96 atomos (6,6) SiC nanocső kirajzolt sávszerkeztében a CBM a Γ -pontban látszik, ami valójában a projektált X -pontnak felel meg. A számított Si-C egységre jutó DFT-LDA energiakülönbség a 3C SiC és a (6,6) SiC nanocső között kb. 1,59 eV a 3C SiC javára, amely várható eredmény a korábbi kísérleti [26] és elméleti [27, 29] munkák alapján. Az SiC nanocsövek láthatóan *metastabil* szerkezetek. A nanocsövek képződéshőjét a következőképpen számíthatjuk ki:

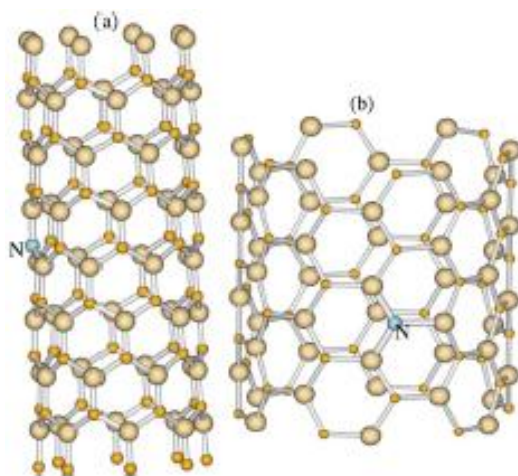
$$\Delta H_f = \mu_{\text{SiC}}^{\text{nanocső}} - (\mu_{\text{Si}}^{\text{tömb}} + \mu_{\text{C}}^{\text{tömb}}), \quad (4.1)$$

ahol $\mu_{\text{SiC}}^{\text{nanocső}}$ az Si-C egységre jutó adott nanocső teljesenergiája, másképpen az SiC nanocső kémiai potenciálja. A szilícium ($\mu_{\text{Si}}^{\text{tömb}}$) és szén ($\mu_{\text{C}}^{\text{tömb}}$) kémiai potenciálját a tömbi szilíciumból és gyémántból nyertem. Ugyan az így számított SiC képződéshőkre pozitív számokat kaptam (kb. 1,2 eV-t és 1,3 eV-t a (6,6) és (8,0) nanocsövekre), de a számított kohéziós energiák még így is messze negatív értékeket adnak, azaz az izolált atomi Si és C atomok energiájához képest sokkal kedvezőbb az SiC nanocső szerkezet. Ez stabilizálhatja az SiC nanocsöveket. Hasonló következtetésre jutott egy korábbi MCM közelítésben elvégzett számítás is [225]. A perfekt SiC nanocsövek a fentiek alapján viszonylag széles tiltottsávval rendelkeznek. A következő alfejezetekben megvizsgálom, hogy nitrogén és bór szennyezők alkalmasak-e donor ill. akceptor adalékoknak.

4.2.2. A szubsztitúciós nitrogén az egyfalú SiC nanocsövekben

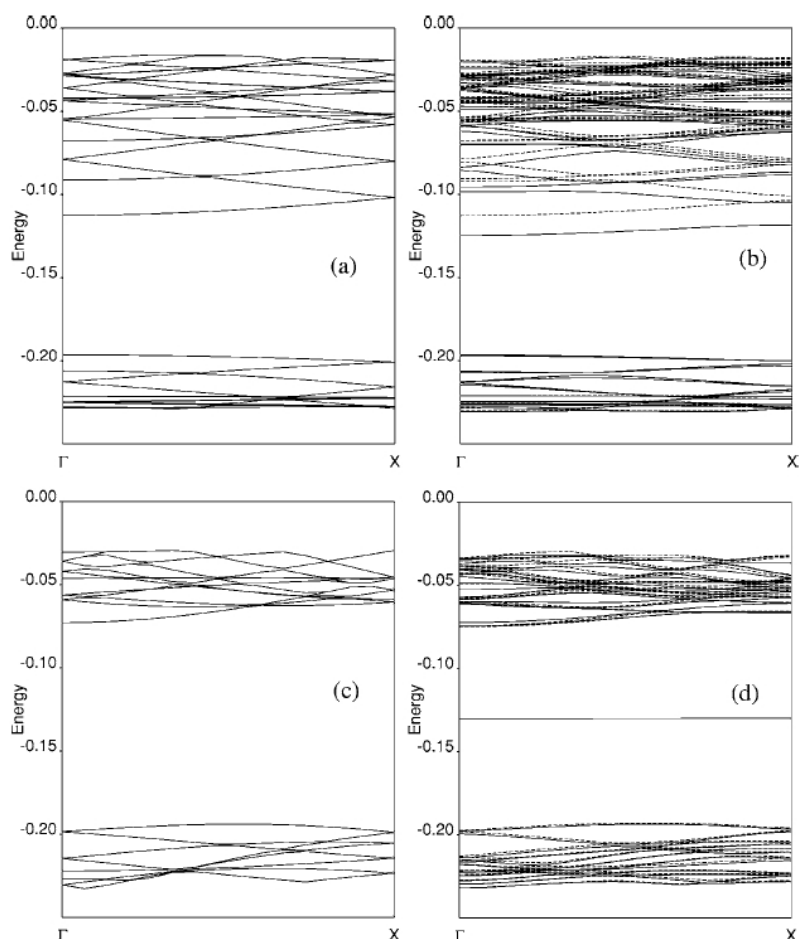
A nitrogén kizárólagosan a szén helyét preferálja a tömbi SiC-ben [238–240]. Az erős preferencia oka egyrészt az, hogy míg a szén helyén kicsi a relaxációs energia, addig a szilícium helyén nagy, másrészt a

nitrogén atom erősen elektronegatív, ezért taszítja a szintén negatívan polarizált szomszédos C-atomokat. Mivel ugyanez a helyzet áll fenn az elektronegativitást illetően az SiC nanocsövekben is [29], emiatt csak az N_C -t vizsgáltam meg. Az optimált geometriákat mindkét nanocsőben a 4.1 ábrán mutatom. A DFT-LDA



4.1. ábra. Az N_C optimált geometriája az (a) (8,0), (b) (6,6) egyfalú SiC nanocsövekben. A nagy golyók a Si atomokat, a kisebbek a C atomokat jelképezik. A nitrogén atomot külön megcímkéztem.

számításban az N_C egy effektív tömeges donor a (8,0) SiC nanocsőben: a páratlan elektron egy delokalizált állapotba kerül, amely a CBM élből vált le. Ahogy várható volt, a relaxáció nagyon kicsi erre a hibára: az atomok kevesebb, mint 0,02 Å-mel mozdulnak el az eredeti rácshelyükről. A MÜLLIKEN-analízis akkora elektronátadást mutat a nitrogén felé, mint a többi C atom felé az SiC nanocsőben. A DFT-LDA tiltotsáv a (8,0) nanocsőre kb. 1,2 eV. A DFT-LDA tiltotsáv-hiba miatt előfordulhat, hogy egy lokalizált hibaszint a számított CBM felett helyezkedik el a DFT-LDA számításban, de valójában ez a lokalizált hibaszint a kísérleti tiltotsávba esne. Ez a hiba állapotfüggvényének rossz leírását eredményezné, amely DFT-LDA-ban egy effektív tömeges donort mutat, de valójában egy lokalizált donorállapot lenne. A HIBRID számítás (ahol a tiltotsáv 2,28 eV) azonban világosan mutatja, hogy az N_C valóban egy effektív tömeges donor, és nem jelenik meg lokalizált hibaszint a tiltotsávban. A betöltött sekély donorszint kb. 0,33 eV-tal a CBM alatt helyezkedik el. A hibaszint diszperziója szorosan követi a tökéletes nanocső CB diszperzióját (ld. 4.2(a) ábrát). Az effektív tömeges donor állapot ebben a relatíve kicsi szupercellában valószínűleg mesterségesen túllokalizált. A donor ionizációs energia vélhetően egy kicsit kisebb egy valódi izolált donorra, mint amit ebben a szupercellában kaptunk. Ettől függetlenül, a hiba jellege egyértelműen látszik a 4.2(a) ábrán: hasonlóképpen a tömbbeli SiC-hez az N_C egy sekély effektív tömeges donor a (8,0) SiC nanocsőben. A donor állapotfüggvény lokalizációja csak 1 %, ami az állapotfüggvények együttthatójából következtettem ki. A donor állapotfüggvény térbeli eloszlását a 4.3(a) ábrán mutatom. Láthatóan a donor állapotfüggvény a teljes szupercellában szétterül. A (6,6) SiC nanocsőben más a helyzet. A DFT-LDA tiltotsáv kb. 2,0 eV. A DFT-LDA számításban a donor szint 0,33 eV-tal a CBM alatt jelenik meg, amely $E_V+1,67$ eV-nek felel meg. Ez a donorszint egyáltalán nem diszperzív, hanem szinte teljesen egyenes. Két rövid (1,75 Å) és egy hosszabb (1,85 Å) kötés alakul ki a N és az első szomszéd Si

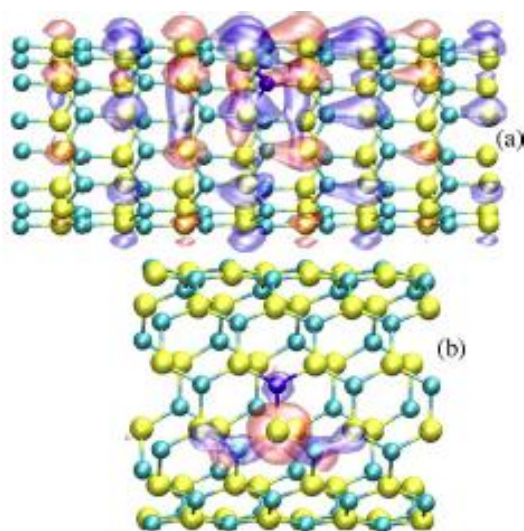


4.2. ábra. A számított HIBRID sávszerkezet a tiltotsáv közelében: (a) tökéletes (8,0) SiC nanocső szupercella, (b) nitrogén donor a (8,0) SiC nanocső szupercellában, (c) tökéletes (6,6) SiC nanocső szupercella, (d) nitrogén donor a (6,6) SiC nanocső szupercellában. A folytonos és szaggatott vonalak a felfelé ill. lefelé álló spinű sávokat mutatják a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszintet egy elektron tölti be. Itt az energiaskálát atomi egységben használom: $0,1 \text{ hartree} \approx 2,7 \text{ eV}$.

atomok között. Az utóbbi Si atom egy kicsit kifelé mozdul el az eredeti rácshelyéhez képest. A HIBRID számításban a donor állapotfüggvénye lokalizált marad és alig „tolódik el” a DFT-LDA értékhez képest, nagyjából $E_V + 1,73 \text{ eV}$ -nek adódik. A betöltött mély donorszint egyáltalán nem mutat diszperziót, amely a lokalizált jellegét mutatja (ld. 4.2(b) ábrát). A donor állapotfüggvény legalább 10 %-ban a nitrogén atom körül lokalizált, az állapotfüggvény együtthatói alapján. Az N_C egy mély donor a (6,6) SiC nanocsőben. A donor állapotfüggvény nagyrészt az első szomszéd Si atomokon lokalizált, ahogy ezt a 4.3(b) ábra mutatja.

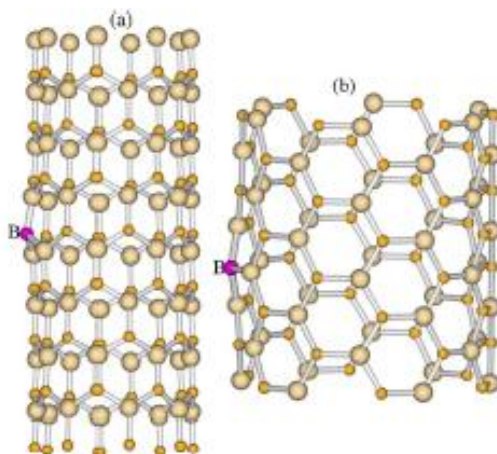
4.2.3. Szubsztitúciós bór az egyfalú SiC nanocsőekben

Először a szén helyén vizsgáltam meg a bórt. Míg a bór a rácshelyen marad a tömbi SiC-ben [242], addig az SiC nanocsőekben azt találtam, hogy a bór erősen rekonstruál a cső falából kiemelkedve (ld. 4.4 ábrát). A B-Si távolság kb. $1,9 \text{ Å}$. Ez jelentősen nagyobb, mint az eredeti $1,78 \text{ Å}$ Si-C kötéshossz. A MÜLLIKEN-analízis szerint a bór erősen negatívan töltötté válik, erősebben, mint a szénatomok az SiC



4.3. ábra. Az N_C számított donor állapotfüggvényének térbeli eloszlása (a) a (8,0), (b) a (6,6) nanocsőben. A piros(kék) átlátszó „lebernyegek” mutatják a pozitív(negatív) értékeit az állapotfüggvénynek. A kicsi(nagy) golyók jelképezik a szén(szilícium) atomokat, a nitrogén atom a kis sötétkeg golyó.

nanocsőben. Ahogy az elektronegatív szénre is az jellemző, hogy a cső falából kifelé relaxál, ugyanez történik a bór atommal is, csak itt jelentősebb ez a hatás. A B_C akceptor mindkét nanocsőben, akárcsak



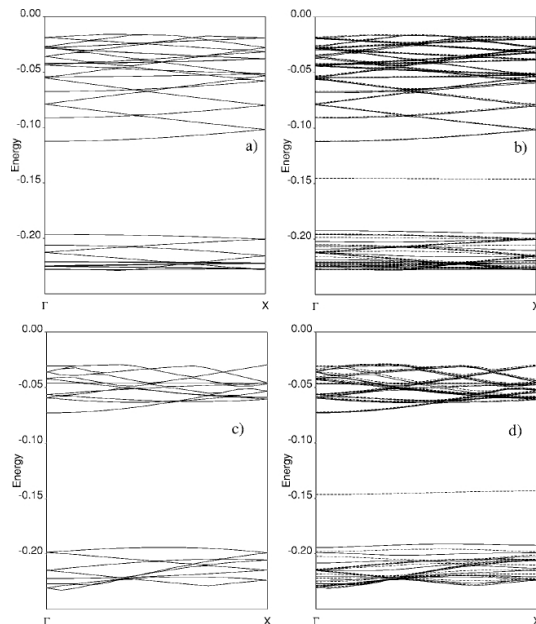
4.4. ábra. A B_C optimált geometriája (a) (8,0), (b) (6,6) egyfalú SiC nanocsőben. A nagy golyók a Si atomokat, a kisebbek a C atomokat jelzik. A bór atomot külön címkéztem.

a tömbi SiC politípusokban. A betöltött hibaszint nagyjából $E_V+0,18$ eV és $E_V+0,12$ eV-nél van rendre a (8,0) és (6,6) SiC nanocsőekben. Ezek az állapotok vegyértéksáv-jellegűek: a megfelelő HIBRID értékek rendre $E_V+0,10$ eV és $E_V+0,08$ eV (ld. 4.5 ábrát). A DFT-LDA tiltotsáv-hiba nagyon kicsi ebben az esetben. Az üres akceptorszint kb. $E_V+0,5$ eV-nél van, ami arra utal, hogy a B_C egy viszonylag mély akceptor. Az akceptor állapot leginkább a bór atom p -pályára lokalizált, amely a nanocső sugarával párhuzamosan áll, ahogy ezt a 4.6 ábra mutatja. Ezután megvizsgáltam a szilícium helyén is a bórt. A bór atom egy kicsit befelé mozdul el a rácshelyéről. A kapott B-C távolságok kb. $1,57 \text{ \AA}$, míg az első szomszéd C és második szomszéd Si atomok közti kötéstávolság kb. $1,80 \text{ \AA}$ (ld. 4.7 ábrát). A MÜLLIKEN-analízis alap-

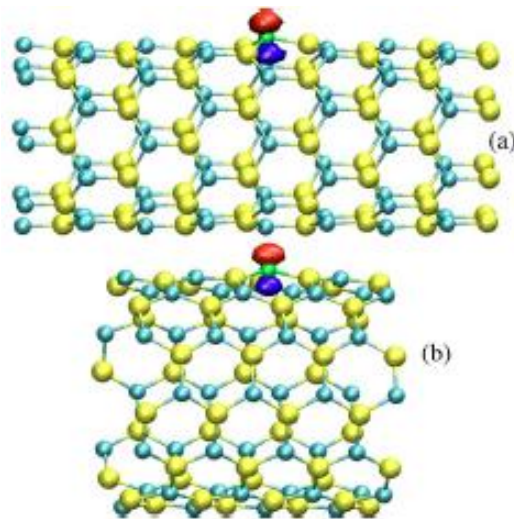
4.1. táblázat. A számított ionizációs energiák a nitrogén donorra és bór akceptorra a (8,0) és (6,6) SiC nanocsövekben. Az ionizációs energiákat a CBM-hez képest adom meg a nitrogén donor esetén, míg a VBM-hez képest a bór akceptorokra. A becsült bizonytalanság a számításokban kb. 0,05 eV a konvergenciatesztek alapján (ld. a szöveget). Az adatokat eV egységben adom meg.

ponthiba	(8,0)	(6,6)
N_C	0,3	1,6
B_C	0,5	0,5
B_{Si}	0,2	0,2

ján a bór atom enyhén pozitívan polarizált, mint ahogy sejthető volt a geometriai helyzetéből. A B_{Si} egy sekély akceptor az SiC nanocsövekben, csakúgy mint a tömbi SiC politípusokban. A betöltött hibaszint kb. $E_V+0,10$ eV-nél van mindkét SiC nanocsőben (ld. 4.8 ábrát). Az üres szint is közel van a VBM-hez $E_V+0,17$ eV-nél, ami szintén arra utal, hogy a B_{Si} egy sekély akceptor. Valóban, a B_{Si} akceptor állapot jobban kiterjedt, mint a B_C -jé, mint ahogy a 4.9 ábrán látszik. Az akceptorállapot leginkább a két – bórhoz közeli – C atom p -pályáin lokalizált a (8,0) nanocsőben, míg a (6,6) nanocsőben egy C atom p -pályájára lokalizált. Az akceptor állapot egyáltalán nem lokalizált a bór atomra, szemben a B_C esetével. Végül, a 4.1 táblázatban foglalom össze az általam vizsgált szennyezések számított ionizációs energiáit. Mind a B_C és B_{Si} egy akceptor állapotot ad az SiC nanocsövekben, de érdemes lenne megtudni, hogy melyik jön létre nagyobb valószínűséggel. NOTHRUP és munkatársai egyenleteit követve kiszámíthatjuk a hibák képződési energiáját [255]. Egy vegyületfélvezetőben a rácsot felépítő atomok kémiai potenciálja függ az anyag sztöchiometriájától; az elméleti határok a $\mu_{Si}=\mu_{Si}^{tömb}$ és $\mu_C=\mu_C^{tömb}$, amelyek a szélsőséges Si-gazdag



4.5. ábra. A számított HIBRID sáv szerkezet a tiltotsáv közelében: (a) tökéletes (8,0) SiC nanocső szupercella, (b) B_C a (8,0) SiC nanocső szupercellában, (c) tökéletes (6,6) SiC nanocső szupercella, (d) B_C a (6,6) SiC nanocső szupercellában. A folytonos és szaggatott vonalak a felfelé és lefelé álló spinű sávokat mutatják a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszintet egy elektron tölti be. Itt az energiaskálát atomi egységben használom: $0,1 \text{ hartree} \approx 2,7 \text{ eV}$.

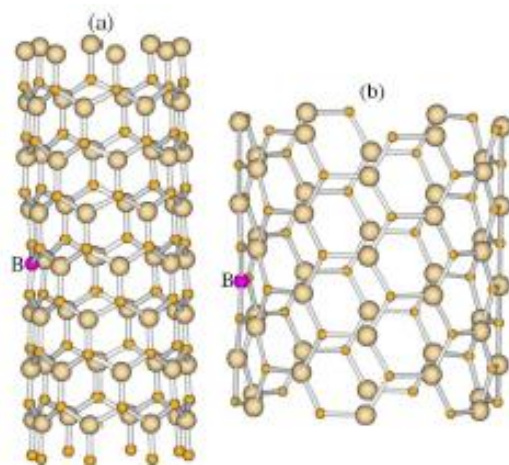


4.6. ábra. A B_C számított akceptor állapotfüggvényének térbeli eloszlása (a) a (8,0), (b) a (6,6) nanocsőben. A piros(kék) átlátszó lebernyegeg mutatják a pozitív(negatív) értékeit az állapotfüggvénynek. A kicsi(nagy) golyók jelképezik a szén(szilícium) atomokat, a bór atom a kis zöld golyó.

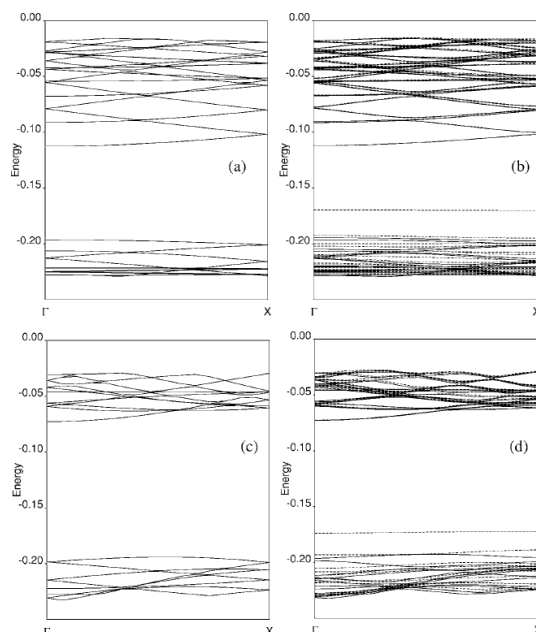
és C-gazdag feltételeknek felelnek meg, ahol $\mu_{Si}^{tömb}$ -t és $\mu_C^{tömb}$ -t a (4.1) egyenletben definiáltam. Például, kiszámíthatjuk a B_{Si} képződési energiakülönbségét (ΔE) a szélsőséges Si-gazdag és C-gazdag esetekben

$$\Delta E = E_{form}^{Si-gazdag}(B_{Si}) - E_{form}^{C-gazdag}(B_{Si}) = \mu_{Si}^{tömb} + \mu_C^{tömb} - \mu_{SiC}^{nanocső} = -\Delta H_f \quad (4.2)$$

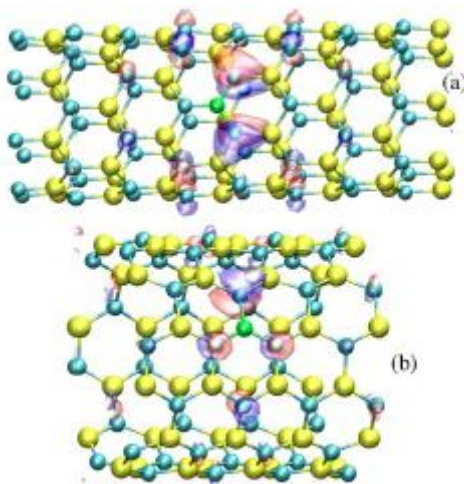
Az SiC kristály képződéshője (ΔH_f) negatív, ezért ΔE pozitív. Ez azt jelenti, hogy a B_{Si} képződése kedvezőbb C-gazdag, mint Si-gazdag környezetben. Ugyanakkor, az SiC nanocsővek metastabil szilárdtestek, és az SiC nanocső számított ΔH_f -je pozitív. Ez azt jelenti, hogy a B_{Si} képződése Si-gazdag feltétel esetén lesz kedvezőbb a C-gazdaghoz képest az SiC nanocsővekben, szemben az SiC kristály politípusaival. Itt említtem meg, hogy a $\mu_{Si} = \mu_{Si}^{tömb}$ és $\mu_C = \mu_C^{tömb}$ csak elméleti határok. Egy elméleti számítás szerint [225] az SiC nanocsővek csak 1:1 Si:C arány mellett maradnak stabilak, és nagyobb arány esetén disszociálnak.



4.7. ábra. A B_{Si} optimált geometriája (a) (8,0), (b) (6,6) egyfalú SiC nanocsőben. A nagy golyók a Si atomokat, a kisebbek a C atomokat jelzik. A bór atomot külön címkéztem.



4.8. ábra. A számított HIBRID sáv szerkezet a tiltotsáv közelében: (a) tökéletes (8,0) SiC nanocső szupercella, (b) B_{Si} a (8,0) SiC nanocső szupercellában, (c) tökéletes (6,6) SiC nanocső szupercella, (d) B_{Si} a (6,6) SiC nanocső szupercellában. Az egyenes és folytonos vonalak a felfelé és lefelé álló spinű sávokat mutatják a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszintet egy elektron tölti be. Itt az energiaskálát atomi egységben használom: $0,1 \text{ hartree} \approx 2,7 \text{ eV}$.



4.9. ábra. A B_{Si} számított akceptor állapotfüggvényének térbeli eloszlása (a) a (8,0), (b) a (6,6) nanocsőben. A piros(kék) átlátszó lebernyegeg mutatják a pozitív(negatív) értékeit az állapotfüggvénynek. A kicsi(nagy) golyók jelképezik a szén(szilícium) atomokat, a nitrogén atom a kis zöld golyó.

Ez azt jelenti, hogy csak a sztöchiometrikus (1:1 Si:C aránynál) és a C-gazdag feltétel közötti tartományt kell figyelembe venni. A képződési energiakülönbség a B_{Si} és B_C között ($\Delta E(B)$)

$$\Delta E(B) = \Delta E_{\text{tot}}(B) + \mu_{SiC}^{\text{nanocső}} - 2\mu_C, \quad (4.3)$$

ahol $\Delta E_{\text{tot}}(\text{B})$ a teljesenergia-különbség a B_{Si} és B_{C} között a megfelelő szupercellákban. Sztöchiometrikus esetben ($\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}}^{\text{tömb}} - \Delta H_{\text{f}}/2$) a (4.3) egyenlet kb. -0,4 eV-t ad, míg C-gazdag feltétel esetén kb. 0,9 eV a (8,0) SiC nanocsőben. Más szavakkal közel a sztöchiometrikus esethez B_{Si} és B_{C} is képződik, míg C-gazdag feltétel esetén csak B_{C} képződik.

4.2.4. Az adalékolt SiC nanocsővekkel kapcsolatos eredményeim rövid összefoglalása

Röviden összefoglalva eddigi eredményeimet, azt találtam, hogy a nitrogén sekély vagy mély donor szintet ad az SiC nanocső tiltottsáv szélességének függvényében, míg a bór sekély vagy viszonylagosan mély akceptor szintet ad az SiC nanocső sztöchiometriájának függvényében. A nitrogént nem lehet általánosan n-típusú adaléknak használni SiC nanocsővekben, csak azokban, amelyeknek viszonylag kicsi a tiltottsávja (<2,3 eV). A számított 0,3 eV ionizációs energia ugyan 0,15-0,2 eV-vel mélyebb, mint az SiC kristályban, de magas hőmérsékletű alkalmazásokban mégis használható n-típusú adalékként. A bór hasonlóan viselkedik az SiC nanocsővekben, mint a tömbi SiC-ben. B_{Si} egy viszonylagosan sekély, míg B_{C} egy viszonylagosan mély akceptor hasonló ionizációs energiákkal, mint a tömbi esetben. Összeségében a nitrogénnel és bórral valóban lehetne befolyásolni a FERMI-szint helyzetét az SiC nanocsővekben, így lehetőség nyílna az SiC nanocső speciális nanoelektronikai és szenzor alkalmazásokhoz.

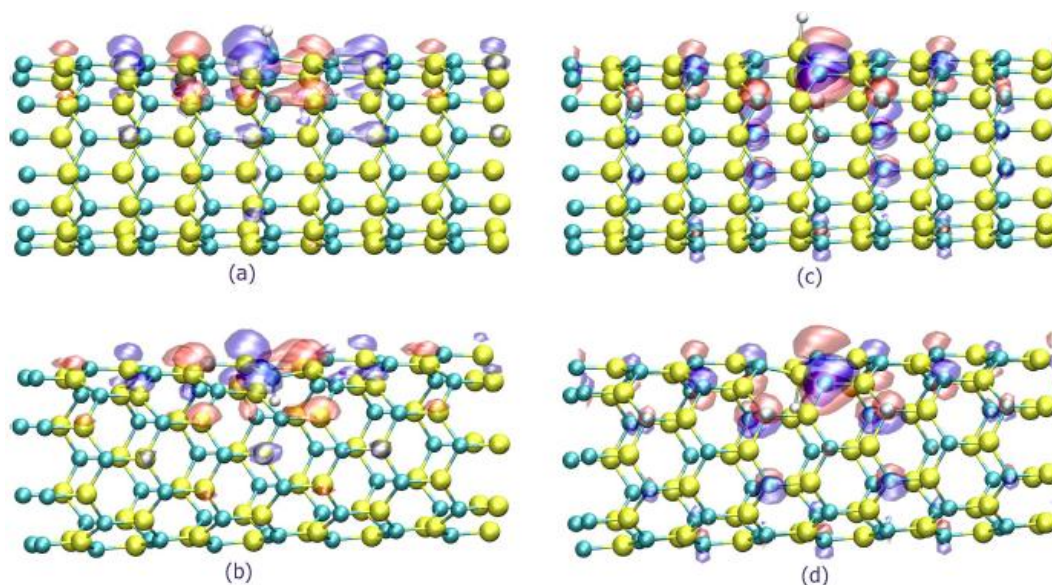
4.2.5. A hidrogén a (8,0) SiC nanocsőben

A fentiek alapján érdemes megvizsgálni, hogy az SiC nanocsővekbe hogyan lehetne nitrogént és bórt bejuttatni. Kézenfekvő megoldásnak tűnik hidrogént tartalmazó gyökökkel próbálkozni. Ez rögtön maga után vonja, hogy először a hidrogén hatását kell tisztázni az SiC nanocsővekben, majd meg kell vizsgálni az adalékok és a hidrogén kölcsönhatását is.

A számításaim megkezdése előtt már voltak kezdeti eredmények a hidrogén szerepét illetően SiC nanocsővekben. ZHAO és munkatársai DFT-GGA módszerrel vizsgálták a (8,0) és (6,6) SiC nanocsővek hidrogénnel telítését [234]. Azt találták, hogy a hidrogén sekély akceptorként viselkedik a Si-helyen, míg sekély donorként a C-helyen. Sem a relatív stabilitást, sem a képződési energiákat nem adták közre abban a publikációban [234]. Megvizsgálták a részlegesen és teljesen hidrogénnel telített (8,0) és (6,6) SiC nanocsőveket. Azt találták, hogy csak a Si-atomokat telítve a (8,0) és (6,6) SiC nanocsővek fémesek lesznek. A C-atomok teljes telítése viszont megnöveli a (8,0) SiC nanocső tiltottsávját és egy kicsit csökkenti a (6,6) SiC nanocső tiltottsávját. Az SiC nanocsővek tiltottsávja pedig mindig megnő, hogyha az összes atomot telítjük hidrogénnel [234].

A saját számításaimban a hidrogén és hidrogénmolekula hatását vizsgáltam meg a (8,0) és (6,6) SiC nanocsővekben. Először a (8,0) SiC nanocsőben vizsgáltam meg a hidrogént. A (8,0) SiC nanocső átmérője kb. 8 Å. Elméletileg a hidrogén a cső külső és belső falára is adszorbeálhat. Emiatt a hidrogénatomot

mindkét oldalra odaraktam közel a Si és C atomokhoz. A geometriát itt is először DFT-LDA módszerrel optimaltam. Az adszorbált hidrogén optimalt geometriáját a 4.10 ábrán mutatom. A külső konfiguráció (4.10a) ábra) kb. 0,6 eV-tal stabilabb, mint a belső konfiguráció (4.10b) ábra). A számított C-H kötéshosszak rendre 1,12 Å és 1,14 Å. Ez a kötéhossz közel van a tipikus C-H kötéshosszhoz a metánmolekulában (ld. [234] referenciát és az ottani hivatkozásokat), amely erős kovalens jellegű kötést feltételez a hidrogénatom és a nanocső között. A külső konfiguráció erős preferenciája a geometria közelebbi vizsgálatokor érthetővé válik. A külső konfigurációban a Si-C-H szög kb. 107°, közel az sp^3 szénatomnak meg-

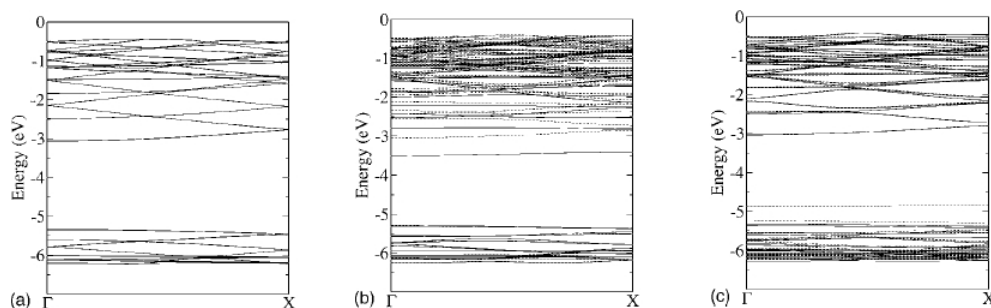


4.10. ábra. A H_i optimalt geometriája (a) szénatomhoz kötve a külső konfigurációban, (b) szénatomhoz kötve a belső konfigurációban, (c) szilíciumatomhoz kötve a külső konfigurációban, (d) szilíciumatomhoz kötve a belső konfigurációban a (8,0) egyfalú SiC nanocsőben. A nagy sárga (kicsi cián) golyók a Si(C) atomokat, míg a legkisebb golyó a H-t reprezentálja. A legfelső betöltött szinthez tartozó pálya lokalizációját is mutatom. A piros (kék) átlátszó lebernyegeg az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit mutatják.

felelő ideális 109,47°-hoz. A szénatom erősen *kifelé* relaxál, hogy sp^3 konfigurációba kerüljön. A C-Si kötéshossz ezen C atom körül hosszabb (1,86-1,88 Å), mint a szokásos Si-C távolság (1,78 Å) a tökéletes nanocsőben. A szénatom szabadon relaxálhat kifelé a nanocső sugara mentén. A belső konfigurációban a hidrogénatom *befelé* húzza a szénatomot 92°-os Si-C-H szöget képezve. A szomszédos Si atomok nem tudják „követni” a hidrogénhez kötött szénatomot; így ez egy kissé frusztrált helyzethez vezet. Ezekután hasonló jelenséget várhatunk akkor, ha a hidrogén a Si-re abszorbeál a belső és külső konfigurációkban. Valóban, a számítások szerint a külső Si-H hiba kb. 0,6 eV-tal stabilabb (4.10c) ábra), mint a belső Si-H hiba (4.10d) ábra). A külső konfigurációban a Si kifelé relaxál 107°-os C-Si-H szöget alkotva, míg a belső konfigurációban a Si befelé relaxál 97°-os C-Si-H szöget alkotva. A Si-H kötéshossz 1,52(1,57) Å a külső(belső) konfigurációkban. Az előbbi a szilánmolekula tipikus Si-H kötéshossza, amely erős kovalens kötést jelez a hidrogén és a nanocső között.

Korábbi elméleti számításaim szerint az intersticiális hidrogén egy amfoter hiba a tömbi SiC-ben: pozitívan töltött esetben a negatívan polarizált C atom mögött helyezkedik el donor állapotot adva, míg

negatívan töltött állapotban a pozitívan polarizált Si atom mögött helyezkedik el akceptor állapotot adva [117]. Az SiC nanocsövekben a szénatom negatívan polarizált, míg a szilíciumatom pozitívan, így hasonló amfoter tulajdonság várható az SiC nanocsőben is. Egy korábbi DFT-GGA számítás ezt alá is támasztotta a (8,0) SiC nanocsőben [234], amelyet a saját DFT-LDA számításaim is megerősítettek. A C-H hiba mindkét konfigurációban sekély donor, ahol a CBM-mel rezonáns donorszintet kapok, míg a Si-H hiba mindkét konfigurációban sekély akceptor kb. $E_V+0,1$ eV akzeptorszinttel. Mivel a DFT-LDA sávszerkezet gyakorlatilag azonosnak adódott a külső és belső konfigurációkra, emiatt a HIBRID módszerrel csak a külső konfigurációt vizsgáltam meg. A számított sávszerkezetet ezekre a hibákra a (8,0) SiC nanocsőben a 4.11 ábrán mutatom. A C-H hiba egy effektív tömeges donor, amelynek donorszintje kb.



4.11. ábra. A HIBRIDDEL számított sávszerkezet (a) tökéletes (8,0) SiC nanocső, (b) szénhez kötött hidrogénre (C-H hiba), (c) szilíciumhoz kötött hidrogénre (Si-H hiba) a külső konfigurációban a (8,0) SiC nanocső 128 atomos szupercellájában közel a tiltotsávhoz. A folytonos és szaggatott vonalak reprezentálják rendre a felfelé és lefelé álló spinű sávokat a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszint a tiltotsávban egy elektronnal van betöltve a C-H hibában. Az üres lefelé álló spinű akceptor szint a tiltotsávba esik a Si-H hibára.

$E_C-0,4$ eV ($= E_V+1,9$ eV), ahol E_C a CBM szintje. A donorszint diszperziója jól követi a CBM-t. A Si-H hiba egy nagyon sekély akceptornak adódott.

Megvizsgáltam a legközelebbi hidrogénpárt is az SiC nanocsőben (ld. 4.12 ábrát). Alapvetően, két közeli hidrogént az alábbiak szerint rendezhetünk el az SiC nanocsőben. Két hidrogénatom két második szomszéd C atomra vagy két második szomszéd Si atomra ül; mivel a Si-H és C-H hibákra a külső konfiguráció bizonyult stabilabbnak, emiatt itt csak a külső konfigurációkat vizsgáltam meg. Ezeket a hibákat H-C-Si-C-H és H-Si-C-Si-H hibáknak nevezem. Lehetséges még a két hidrogént közvetlenül egymás mellett elhelyezkedő C és Si atomokra tenni. Mivel itt a relaxáció elég erős lehet, emiatt a következő konfigurációkat vizsgáltam meg: mindkét atom külső konfigurációban, első atom külső, a második belső konfigurációban; illetve ugyanez visszafelé. Ezeket a konfigurációkat rendre H-C-Si-H, H(u)-C-Si-H(d) és H(d)-C-Si-H(u) hibáknak nevezem. Az optimált geometriákat a (8,0) nanocsőben a 4.12 ábrán mutatom.

A DFT-LDA számításokban a H-C-Si-H hiba lett a legstabilabb (4.12(a) ábra). A H-C-Si-C-H (4.12(e) ábra) és H-Si-C-Si-H (4.12(d) ábra) konfigurációk rendre 0,9 és 2,3 eV-vel kevésbé stabilak. Ez azt jelenti, hogy ezen hibák koncentrációja vélhetően sokkal alacsonyabb lesz, mint a legstabilabbé. A H(u)-C-Si-H(d) és H(d)-C-Si-H(u) konfigurációk (4.12(b,c) ábrák) rendre 0,2 és 0,3 eV-vel kevésbé stabilak az eddigi legstabilabbhoz képest. Itt érdemes megjegyezni, hogy a H atomok távolsága az előbbi konfigurációban sokkal nagyobb (3,6 Å), mint a legstabilabban (2,4 Å). Egy, a nanocsőhöz közelítő H₂ molekula valószínűleg

núleg a legkedvezőbb H-C-Si-H konfiguráció szerint disszociál és adszorbeál az SiC nanocsőre, ahol a H atomok nem távolodnak el egymástól. A legstabilabb konfigurációban egy teljesen betöltött szint jelenik meg közel a VBM-hez. A hibaszint állapotfüggvénye meglehetősen delokalizált és a VB-hez hasonlít. Az állapotfüggvény a szénatomokon és egy kis rész a H atomokon lokalizált. A C-H része a hibának részlegesen pozitívan polarizált. Ennek következtében a C-Si kötés a hibacentrumban megnyúlik (1,95 Å). Kiszámítottam két izolált hidrogén hiba kötési energiáját, amely a fenti hiba képződéséhez szükséges az SiC nanocsőben:

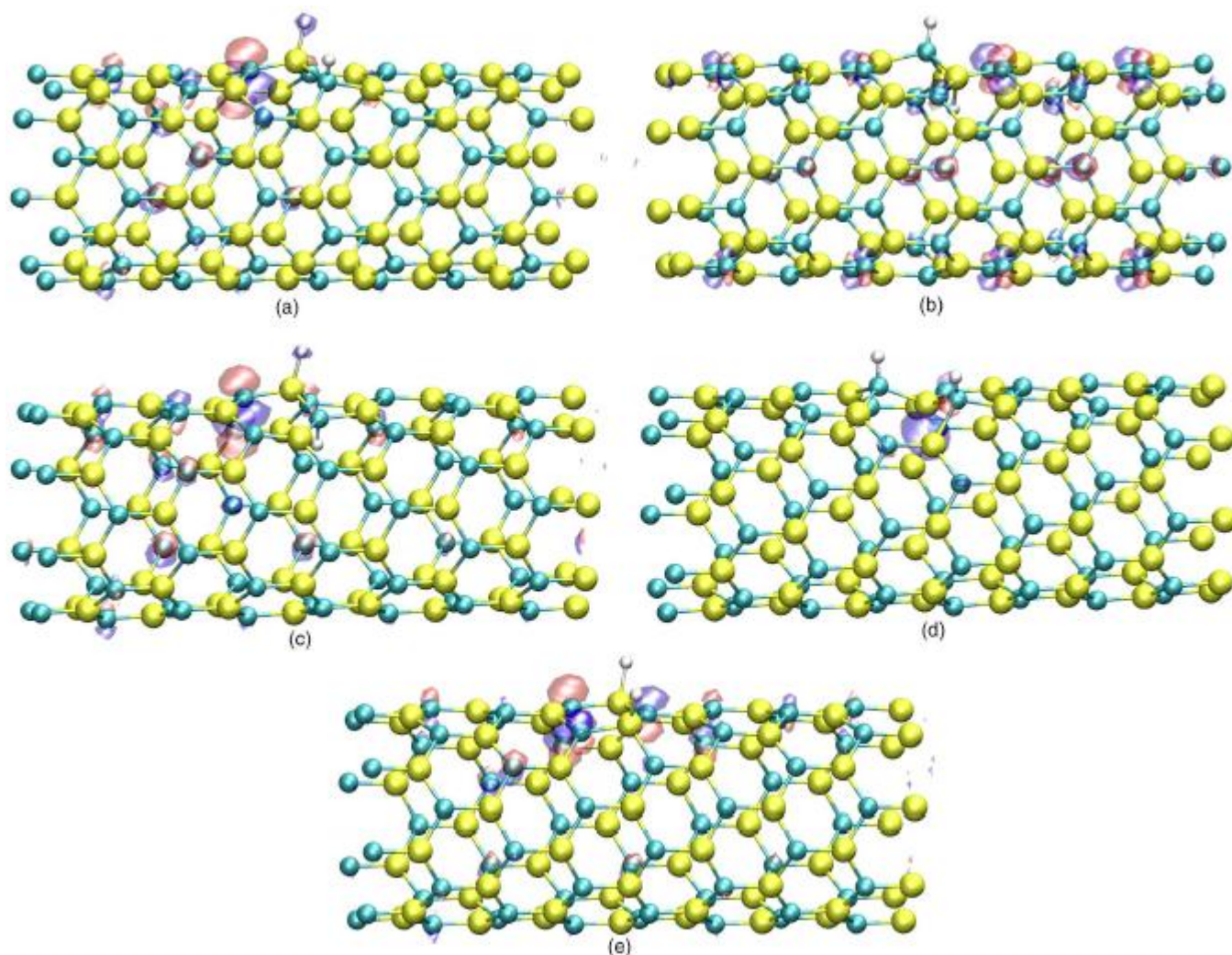


A kötési energia (E_b) pozitív, ha a komplexum képződése kedvező az én definícióm szerint. A számított DFT-LDA kötési energia 1,1 eV, míg ugyanez HIBRIDDEL 2,2 eV. Ez a különbség az izolált C-H hiba nagy DFT-LDA tiltottsáv-hibából származik, amelyet kétszeresen veszünk a (4.4) egyenletben. Érdemes megjegyezni, hogy a relaxáció erős a H-C-Si-C-H hibában is. Két Si atom egymás közelébe hajlik egy hosszú kötést létrehozva, míg ezen két Si atom C-Si kötése megnyúlnak. Ez a szerkezet $E_V+0,7$ eV-nél hoz létre egy hibaszintet. A hiba állapotfüggvénye nagyrészt erre a két Si atomra és közvetlen szomszédaira lokalizált. Ennek a hibának a kötési energiája 1,1 eV (HIBRID érték). Így ennek a hibának a képződése vándorló izolált H hibákból elvileg lehetséges, de ez akkor is csak egy metastabil állapot a H-C-Si-H hibához képest. A H-C-Si-C-H hibában a H atomok távolsága 3,4 Å. Ez sokkal hosszabb távolság mint a H-C-Si-H hibában. Végül arra következtettem, hogy egy közelítő H_2 molekula disszociálna és a H-C-Si-H hibát hozna létre a (8,0) SiC nanocsőben.

Összefoglalva, a C-H hibák viszonylag sekély donorok, míg a Si-H hibák nagyon sekély akceptorok a (8,0) SiC nanocsőben. Itt érdemes megvizsgálni, hogy melyik hiba a domináns. A DFT-LDA számításban a C-H hiba kb. 0,6 eV-tal stabilabb, mint a Si-H hiba a külső konfigurációban. Ugyanakkor a DFT-LDA lényeges tiltottsáv-hibája miatt a C-H hiba esetén ez a különbség lecsökken 0,2 eV-re a HIBRID számításban. Ez az érték továbbcsökken 0,14 eV-re, ha a zérus ponti energiát is figyelembe vesszük (ahogy azt a 4.2.7 alfejezetben megmagyarázom). A hidrogénatomok párja esetén a közeli C és Si atomokhoz kötő hidrogének adják a legstabilabb szerkezetet.

4.2.6. Hidrogén a (6,6) egyfalú SiC nanocsőben

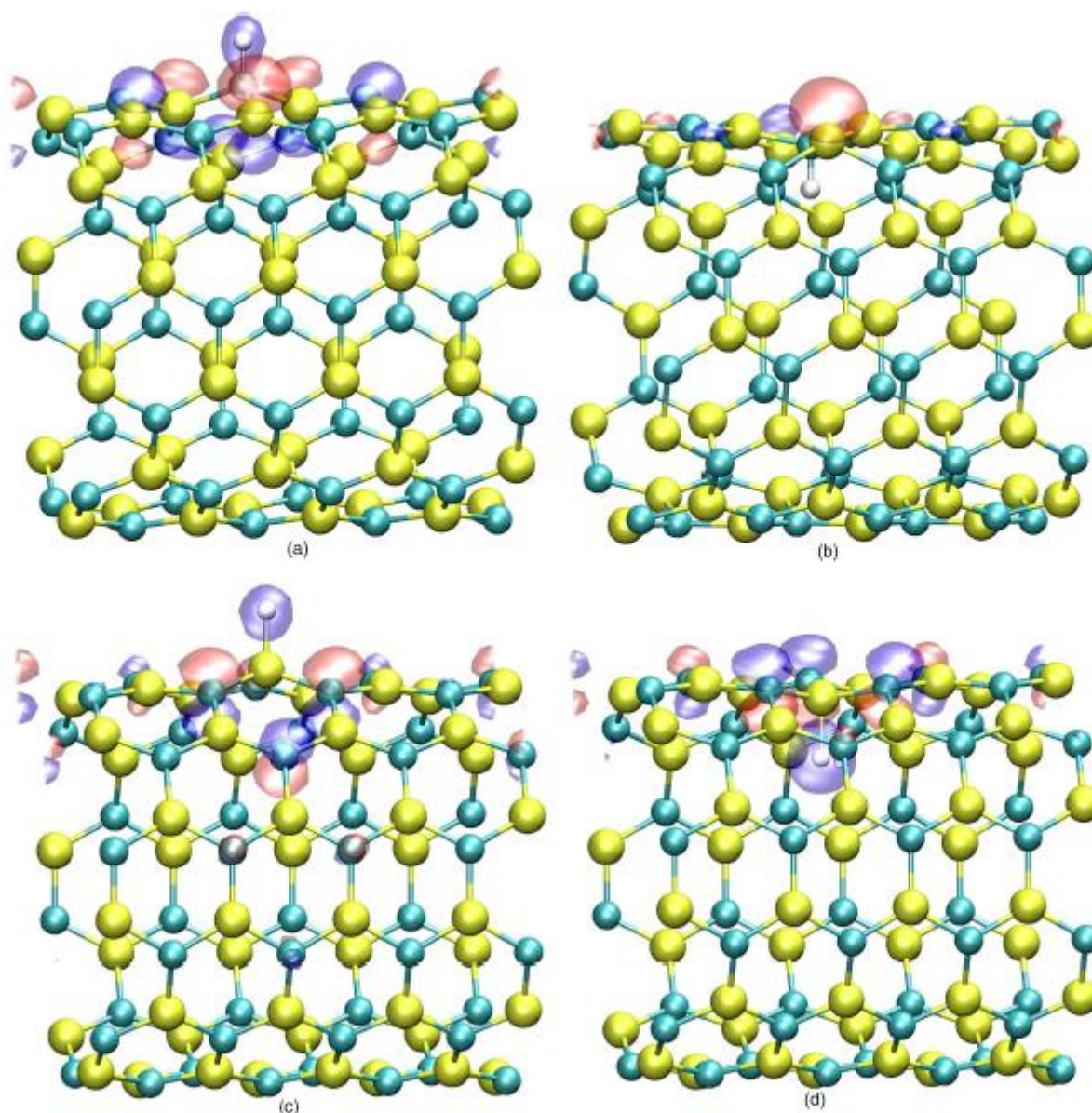
A (6,6) SiC nanocső átlagos átmérője kb. 10 Å. Azt találtam a (8,0) SiC nanocsőben, hogy a külső konfiguráció stabilabb, mint a belső, mert a (8,0) SiC meghajlott fala mentén az atomok nem tudnak szabadon relaxálni a nanocső belseje felé. Mivel a (8,0) SiC nanocső átlagos átmérője kisebb, mint a (6,6) nanocsővé, emiatt várhatóan a képződési energia különbségek csökkennek a (6,6) nanocső külső és belső konfigurációi között. Valóban, a DFT-LDA energiakülönbségek a C-H(Si-H) hiba külső és belső konfigurációi között 0,3(0,5) eV-re csökkent a (8,0)-beli 0,6(0,6) eV-hez képest. A C-H kötéshossz 1,12(1,14) Å-nek, a Si-C-H kötésszög adódott 109,3°(99°)-nak adódott a külső(belső) C-H konfigurációnak (4.13(a,b) ábra). Az előbbi Si-C-H kötésszög nagyon közel van az ideális sp^3 -éhoz, míg az utóbbi közelebb van ahhoz a (8,0)-



4.12. ábra. Két hidrogénatom legközelebbi párjának optimált geometriái a (8,0) SiC nanocsőben: (a) H-C-Si-H hiba, (b) H(u)-C-Si-H(d) hiba, (c) H(d)-C-Si-H(u) hiba, (d) H-C-Si-C-H hiba, (e) H-Si-C-Si-H hiba. A nagy sárga (kicsi cián) golyók a Si(C) atomokat, míg a legkisebb golyó a H-t reprezentálja. A legfelső betöltött szinthez tartozó pálya lokalizációját is mutatom. A piros (kék) átlátszó lebernyegek az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit mutatják.

beli hasonló konfigurációban kapott értékéhez képest. Ez világosan magyarázza a trendet: minél nagyobb az SiC nanocső átmérője, annál könnyebb az ideális sp^3 kötések létrehozni a belső konfigurációban. A Si-H hibában a Si-H kötéshossz kb. 1,53(1,56) Å és a C-Si-H kötésszög kb. 107°(100°) a külső(belső) konfigurációkban. A trend ugyanaz, mint a C-H hiba esetén a (6,6) és (8,0) SiC nanocsövek eredményeit összehasonlítva.

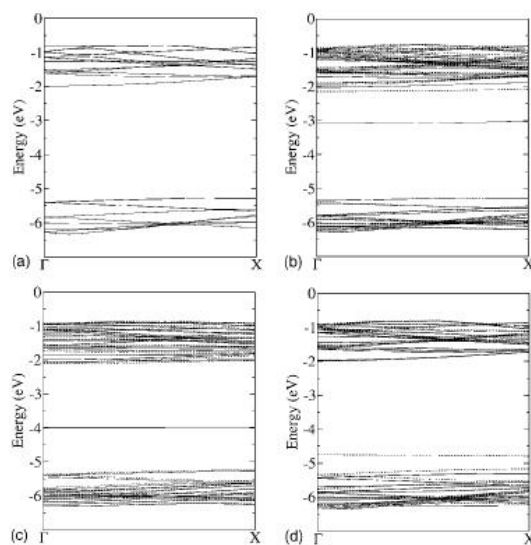
A DFT-LDA számításokban a C-H hiba donorszintje a külső konfigurációban kb. $E_V+1,8$ eV ($=E_C-0,2$ eV)-nél van. A hibaszint jobban lokalizált a hiba környezetében, mint a (8,0) SiC nanocsőben. Ahogy az a 4.13a) ábrán látszik, az állapotfüggvény egy jelentős része a hidrogénen és annak szomszédjain lokalizált. Ennek ellenére a hibaszint még mindig diszperzív a 96 atomos supercellában (4.14(b) ábra), így a hiba állapotfüggvénye nem teljesen lokalizált a hiba környezetében. A HIBRID számításban a donorszint



4.13. ábra. A H_i optimált geometriája (a) szénatomhoz kötve a külső konfigurációban, (b) szénatomhoz kötve a belső konfigurációban, (c) szilíciumatomhoz kötve a külső konfigurációban, (d) szilíciumatomhoz kötve a belső konfigurációban a (6,6) egyfalú SiC nanocsőben. A nagy sárga (kicsi cián) golyók a Si(C) atomokat, míg a legkisebb golyó a H-t reprezentálja. A legfelső betöltött szinthez tartozó pálya lokalizációját is mutatom. A piros (kék) átlátszó lebernyegeg az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit mutatják.

csak $E_V + 2,2$ eV ($=E_C - 1,1$ eV)-re „tolódik el”, így az egy elég mély donorszintet ad, szemben a (8,0) SiC nanocsővel. A belső konfigurációban a C-H hiba szintje $E_V + 1,3$ eV-nél jelenik meg. Ez arra utal, hogy a hibaállapot nagyon lokalizált jellegű. Valóban, a HIBRID számításban pontosan ugyanezt a szintet kaptam vissza. A hibaállapot a megnyúlt C-Si kötésből származik, és az leginkább a Si-atom lógó kötésére lokalizált, ahogy azt a 4.14(c) ábra mutatja. Nagyon hasonló történt az N_C esetén is. Mivel a DFT-LDA tiltotsáv-hiba nagyobb a külső konfiguráció esetén, mint a belsőben, emiatt az energiakülönbség 0,3 eV-ről 0,1 eV-re csökkent a HIBRID számításban, de még mindig a külső konfiguráció maradt stabilabb. A

Si-H hiba a külső és belső konfigurációban is sekély akceptor szintet ad. A Si-H hiba sávszerekezete nagyon hasonló a (8,0) és (6,6) SiC nanocsövekben, ugyanakkor a hiba állapotfüggvénye egy kicsit jobban lokalizált a (6,6), mint a (8,0) SiC nanocsőben (vesd össze 4.13(c,d) és 4.10(c,d) ábrákat). A DFT-LDA



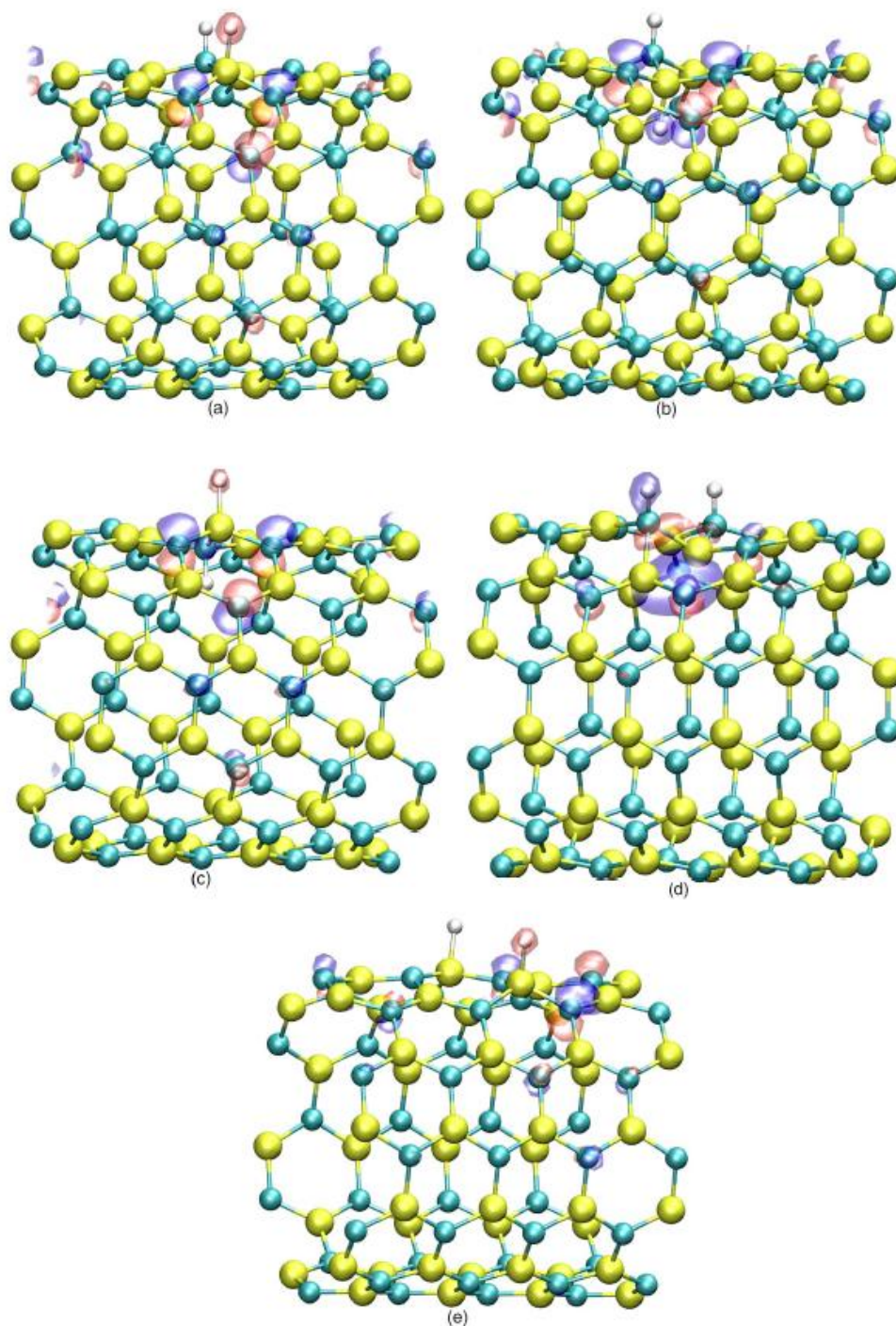
4.14. ábra. A HIBRIDDEL számított sávszerkezet (a) tökéletes (6,6) SiC nanocső, (b) szénhez kötött hidrogénre (C-H hiba) külső konfigurációban, (c) C-H hiba belső konfigurációban, (d) szilíciumhoz kötött hidrogénre (Si-H hiba) a külső konfigurációban a (6,6) SiC nanocső 96 atomos szupercellájában közel a tiltotsávhoz. A folytonos és szaggatott vonalak reprezentálják rendre a felfelé és lefelé álló spinű sávokat a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszint a tiltotsávban egy elektronnal van betöltve a C-H hibában. Az üres lefelé álló spinű akceptor szint a tiltotsávba esik a Si-H hibára.

számításban a C-H hiba stabilabb 0,04 eV-vel, mint a Si-H hiba a külső konfigurációban. Ez a hierarchia megfordul a HIBRID számításban, ahol Si-H hiba 0,1 eV-vel kedvezőbbé válik a C-H hibához képest a DFT-LDA nagy tiltotsáv-hibája miatt a C-H hibára.

Megvizsgáltam a két hidrogén által alkotott komplexumokat is (ld. 4.15 ábrát). Azt találtam, hogy a (6,6) SiC nanocsőben nagyon hasonló a helyzet a (8,0) SiC nanocsőbeli esethez. A legstabilabb konfiguráció a H-C-Si-H hiba. A H-C-Si-C-H és H-Si-C-Si-H hiba kevésbé stabilak, rendre 1,2 és 2,2 eV-vel. A számított DFT-LDA kötési energia a H-C-Si-H hibára kb. 2,2 eV. Mivel a DFT-LDA tiltotsáv-hiba kicsi az összes hiba-állapotra ebben az esetben, a HIBRIDDEL kapott korrekció 0,1 eV-en belül maradt. A hibák elektronszerkezete szintén hasonló a két SiC nanocsőben. A relaxáció hatása erős a H-C-Si-C-H hibára a (6,6) SiC nanocsőben is, csakúgy mint a (8,0) SiC nanocsőben. Végül ugyanazt az eredményt kaptam, mint a (8,0) nanocsőben: a H-C-Si-H hiba jön létre a legnagyobb valószínűséggel a H₂ molekula adszorpciója során a (6,6) SiC nanocsőben is.

4.2.7. A hidrogénhibák képződése termikus egyensúlyban

Az SiC nanocsövek képződése nem-egyensúlyi körülmények között jön létre. Ezt esetleg molekula-dinamikai számításokkal lehetne vizsgálni, amely túlmutat a vizsgálati tárgyammon. Ugyanakkor feltéte-



4.15. ábra. Két hidrogénatom legközelebbi párjának optimált geometriái a (6,6) SiC nanocsőben: (a) H-C-Si-H hiba, (b) H(u)-C-Si-H(d) hiba, (c) H(d)-C-Si-H(u) hiba, (d) H-C-Si-C-H hiba, (e) H-Si-C-Si-H hiba. A nagy sárga (kicsi cían) golyók a Si(C) atomokat, míg a legkisebb golyó a H-t reprezentálja. A legfelső betöltött szinthez tartozó pálya lokalizációját is mutatom. A piros (kék) átlátszó lebernyegek az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit mutatják.

lezhetjük, hogy az SiC nanocsövek képződése után ezek a nanocsövek termikus egyensúlyba kerülnek a környezetükkel, amely tartalmaz hidrogénes gázokat is valamilyen mennyiségben. Ezt a következő módon modelleztem. Feltételezhetjük, hogy H_2 molekulák vannak a környezetben, illetve magas hőmérsékleten

4.2. táblázat. A C-H, Si-H és H-C-Si-H hibák lokális rezgési módusai a stabil külső konfigurációkban a (8,0) és (6,6) egyfalú SiC nanocsövekben. A frekvenciákat 1/cm egységben adom meg.

	C-H			Si-H		
(8,0)	2995	1267	1237	2157	1190	1175
(6,6)	2951	1308	1278	2100	1215	1169
	H-C-Si-H					
(8,0)	2972	2134	1304	1212	963	945
(6,6)	2974	2137	1286	1244	964	953

vagy plazmakezelés után atomi hidrogén is előfordulhat. A H_2 molekula vagy atomi hidrogén mennyisége függ ezen fajták parciális nyomásától (p) és a hőmérséklettől (T). p és T olyan paraméterek, amelyeket a környezet szab meg. Követve NORTHROP és munkatársai tanulmányát a H-t tartalmazó SiC nanocsövek képződési entalpiáját a következőképpen számíthatjuk:

$$\Delta H_{\text{form}}(p, T) = (E[\text{SiC:H}] + F_{\text{ads}}(T)) - (E[\text{SiC}] + \mu_{\text{H}}(p, T)), \quad (4.5)$$

ahol $E[\text{SiC:H}]$ és $E[\text{SiC}]$ a hibát tartalmazó és a tökéletes SiC nanocső teljesenergiái, $\mu_{\text{H}}(p, T)$ a hidrogén kémiai potenciálja, míg $F_{\text{ads}}(T)$ az a szabadenergia, amely az adszorbeált hidrogének rezgéséből származik. Ha a hidrogénforrás a H_2 molekula volt, akkor $\mu_{\text{H}}(p, T)$ a következő:

$$\mu_{\text{H}}(p, T) = 0.5 \cdot \{E[H_2] + kT \ln(pV_Q/kT) - kT \ln Z_{\text{rot}} - kT \ln Z_{\text{vib}}\}, \quad (4.6)$$

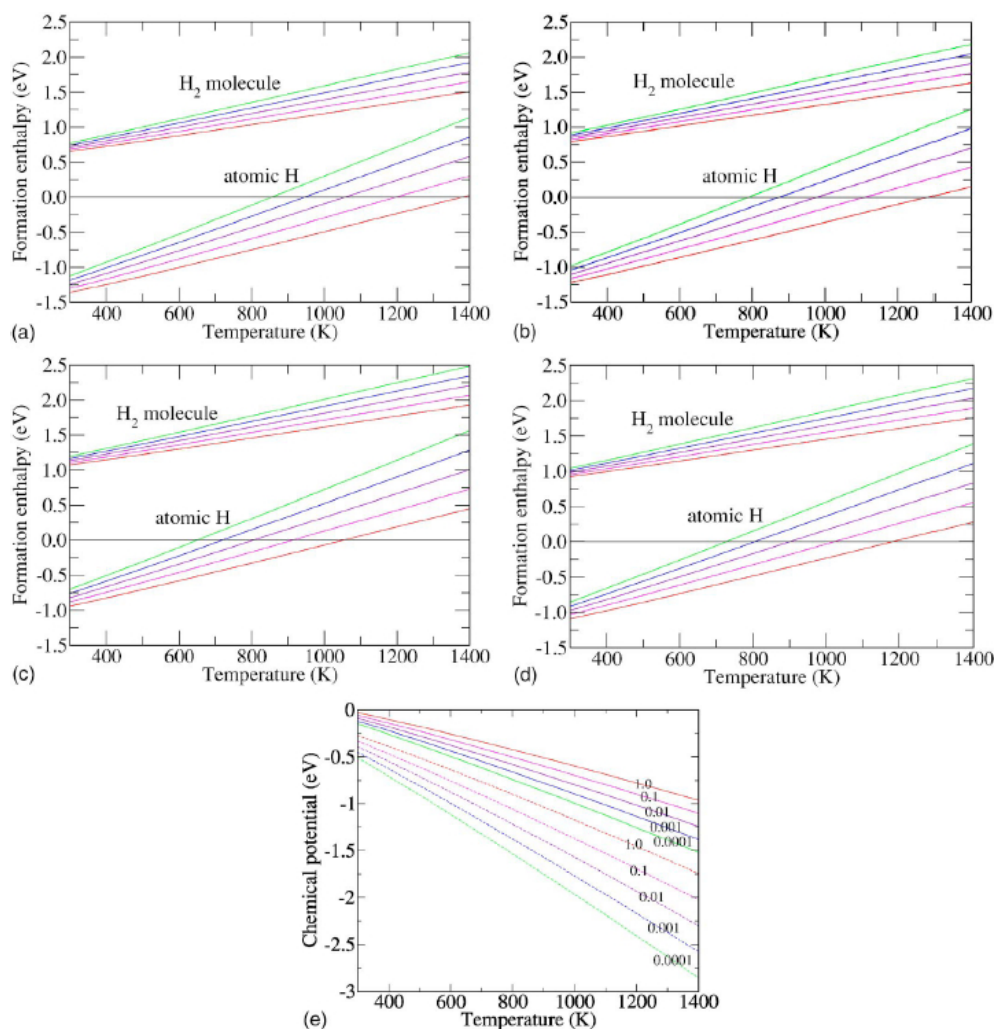
ahol $E[H_2]$ a H_2 molekula energiája vákuumban, $V_Q = (h^2/2pmkT)^{3/2}$ pedig a kvantumtérfogat. Z_{rot} és Z_{vib} a forgási és rezgési tagjai az állapotösszegnek, amely a H_2 molekula belső szabadságfokait írja le. Az atomi hidrogén esetén csak a kvantumtérfogatot használjuk a 4.6 egyenletből a H-atom teljesenergiája mellett ¹. A hidrogén kémiai potenciálja lényegesen változhat különböző hőmérséklet és nyomásértékek mellett, ahogy azt a 4.16e) ábra illusztrálja. Az $F_{\text{ads}}(T)$ tag meghatározása céljából kiszámítottam a C-H és Si-H hibák lokális rezgési módusait az SiC nanocsőben (ld. 4.2 táblázatot). Három H-jellegű LVM-t találtam azokra a hibákra, amelyek egy hidrogént tartalmaztak: a legmagasabb módus egy szimmetrikus nyújtó módus, míg az alacsonyabb két módus aszimmetrikus nyújtó módus. Ahogy várható volt a C-H LVM-k magasabbak, mint a Si-H LVM-k. Az $F_{\text{ads}}(T)$ -t számolhatjuk úgy, mint $F_{\text{ads}}(T) = \sum_i \Delta F_i$, ahol

$$\Delta F_i = 0.5 \cdot E_i + kT \ln[1 - \exp(-E_i/kT)]. \quad (4.7)$$

$E_i = h\nu_i$, ahol ν_i az i -ik számított LVM. $F_{\text{ads}}(T = 0\text{K})$ adja a zérusponthoz tartozó energiát a hibákra. Ez nyilvánvalóan magasabb a C-H hibákra, mint a Si-H hibákra, ahogy az a 4.2 táblázatból kiolvasható. Meglehetősen nehéz megbecsülni, hogy melyek a valós paraméterek, amelyeket az SiC nanocsövek környezetére kellene használni, mert az attól is függ, hogyan kezelték a nanocsöveket és hogyan alkalmazzák azokat. Emiatt a

¹Mivel a DFT-LDA módszer különösen rosszul viselkedik a H atomra, emiatt a H atom teljesenergiáját a H_2 molekula DFT-LDA teljesenergiájából és a kísérleti disszociációs energiából származtatom.

p és T (parciális nyomás és hőmérséklet) széles tartományát vettem a C-H és Si-H hibák képződési entalpiájának számításakor. Az eredményeket a 4.16 ábrán mutatom. Nyilvánvalóan látszik, hogy a C-H és



4.16. ábra. A számított képződési entalpiák hidrogénes hibákra: (a) C-H@(8,0), (b) Si-H@(8,0), (c) C-H@(6,6) és (d) Si-H@(6,6) külső konfigurációban. Az 5 vonal alulról felfelé a megfelelő fajta parciális nyomásának változása szerinti értékeket mutatja: 1 atm, 0,1 atm, 0,01 atm, 0,001 atm és 0,0001 atm rendre piros, lila, viola, kék és zöld színekkel jelezve. Az (e) ábrán az egy H atomra jutó kémiai potenciált mutatom a nyomás függvényében. Az öt felső egyenes vonal a H₂ forrásnak, az alsó 5 szaggatott vonal az atomi hidrogén forrásnak felel meg. Az 5 vonal a különböző parciális nyomások melletti kémiai potenciált mutatja, amelynek értékeit a vonalon tüntettem fel atm egységben, és ugyanúgy színeztam, mint korábban. A kémiai potenciál nullpontját a fajta vákuumbeli teljesenergiájára állítottam be a zérus ponti energia nélkül.

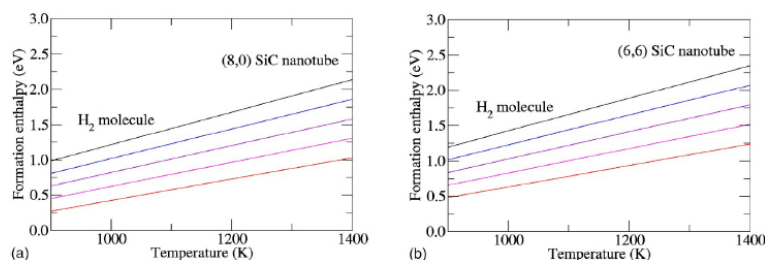
Si-H hibák koncentrációja nagyon kicsi lesz, ha a H₂ a hidrogénforrás. Nagyon alacsony hőmérsékleten ($T=300\text{K}$) a C-H és Si-H hiba képződési entalpiája több, mint 0,65 eV; 0,1 eV-rel a C-H hiba kedvezőbb entalpiájú a (8,0) SiC nanocsőben. Az $(e^{-\Delta H_{\text{form}}(p,T)/kT})$ exponenciális faktort használva ez elhanyagolhatóan kicsi hidrogén beépülést ad a (8,0) SiC nanocsőbe. Nagyon magas hőmérséklet és parciális nyomás mellett ($T=1400\text{K}$, $p=1\text{ atm}$) a C-H és Si-H hibák képződési entalpiája rendre 1,50 és 1,63 eV. Ez nagyjából 4-1 ppm hidrogén beépülést jelent az egyfalú (8,0) SiC nanocsőbe. Az atomos hidrogén esetén teljesen

más eredményhez jutunk. A képződési entalpia negatív a (p,T) paraméterek széles tartományára, ami azt jelenti, hogy az atomi hidrogén beoldódna a (8,0) SiC nanocsőbe. Itt megjegyzem, hogy a H-atomra nem találtak reakciós gátenergiát egy korábbi DFT-GGA számításban [234]. Figyelembe véve a DFT-GGA módszer lehetséges hiányosságait is, a fenti számítás azt mutatja, hogy az atomi hidrogén szabadon adszorbeál az SiC nanocsőre, ha a képződési entalpiája negatív az adott hőmérséklet tartományban. A (6,6) SiC-ben gyakorlatilag ugyanaz a helyzet, mint a (8,0) SiC nanocsőben, amelyet a 4.16c,d) és a 4.16a,b) ábrák összehasonlításával láthatunk. Általában, a (6,6) SiC nanocsőbeli hibák képződési entalpiája egy kicsit nagyobb, mint a (8,0) SiC nanocsőben. Itt is az atomi hidrogén a (6,6) SiC nanocső falába be tud épülni, bár a (6,6) esetben nem olyan széles az a (p,T) tartomány, ahol a képződési entalpia negatív, mint a (8,0) SiC nanocső esetén. Ahogy az a 4.16(c,d) ábrán látható, a C-H és Si-H hibák képződési entalpiája szinte megegyezik a Si-H hibának kicsit kedvezve, így a C-H donorok és Si-H akceptorok koncentrációja közelítőleg azonos lesz.

Megvizsgáltam azt az esetet is, amikor H_2 molekula közelít a nanocsőhöz, és az alkot komplexumot a nanocső falán. A hidrogénatomok a szomszédos C és Si atomokhoz kötnek a nanocső külső falán (4.15a) és 4.12a) ábrák). A hidrogénatomok távolsága kb. 2,5 Å. Elvileg a H_2 molekula disszociációs energiáját pontos funkcionálokkal ki kellene számítani, valamint esetleg van der Waals erők is felléphetnek, amelyeket szintén csak nagyon pontos funkcionállal kaphatunk meg. Ez a mostani tanulmányomon túlmutat. Ehelyett azt tételeztem fel, hogy kellően magas hőmérsékleten a H_2 molekula disszociálni tud a nanocső közelében, és azután a legstabilabb komplexum jön létre. A legstabilabb komplexum képződési entalpiáját számíthatjuk a fent elmondott módon. Ebben az esetben a szimulációban nem használtam alacsony hőmérsékletet, mert feltételezem, hogy viszonylag magas hőmérsékletre van szükség ahhoz, hogy a H_2 molekula disszociáljon a nanocső közelében. A szimuláció eredményeit a 4.17 ábrán mutatom. Magas hőmérsékleten és parciális nyomáson ($T=1400K$, $p=1$ atm) a számított képződési entalpia rendre 1,03 és 1,23 eV a (8,0) és (6,6) SiC nanocsővekben. A viszonylagosan nagy képződési entalpia a hiba nagy rezgési entrópiájából származik. Ennek következtében a H-C-Si-H hiba koncentrációja alacsony lesz ezen feltételek mellett. Relatív alacsony hőmérsékletet, magas nyomást és a H_2 molekula alacsony disszociációs gátenergiáját feltételezve ($T=900K$, $p=1$ atm) a H-C-Si-H hiba koncentrációja viszonylag magas lenne. Ugyanakkor valószínűtlen, hogy ezek a feltételek egyszerre megvalósuljanak. Mindenesetre a H_2 molekula disszociációja után biztosan H-C-Si-H komplexumot hozna létre. A kizárólagosan Si vagy C-helyre adszorbeált hidrogénezés, legalábbis termikus egyensúlyban, biztosan nem kivitelezhető az eredményeim alapján, emiatt a cikk-cakk SiC nanocsővek fémessé tétele hidrogénezés által nem valósítható meg, szemben egy korábbi tanulmány eredményével [234], ahol a stabilitási kérdést nem járták körül.

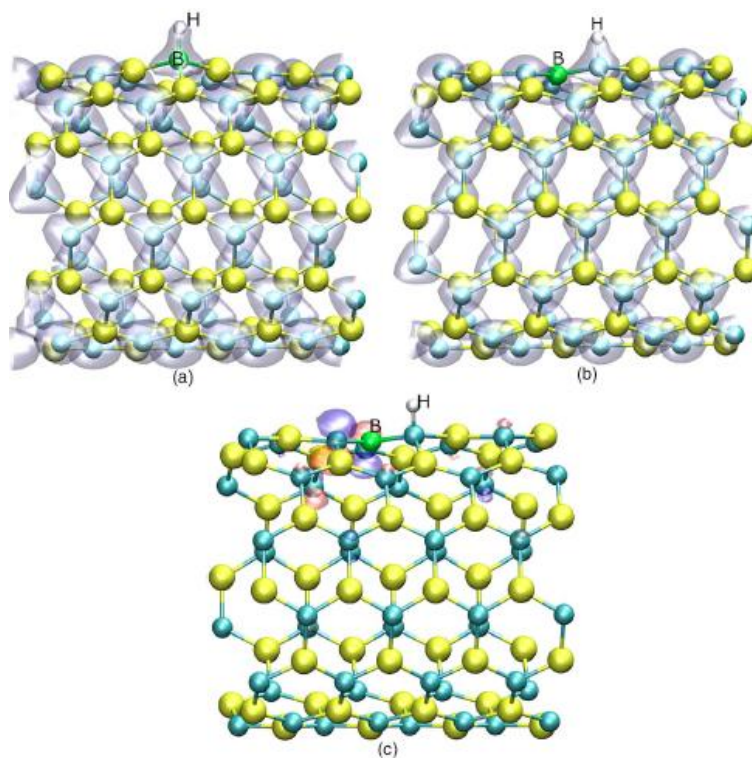
4.2.8. Bór és hidrogén az SiC nanocsőben

Amint korábban említettem a bevezetésben, a hidrogén koncentrációja megnőhet a bór beépülésével SiC CVD rétegekben. Emiatt is érdemes külön megvizsgálni a bór-hidrogén komplexumot az SiC nanocsőben. Mivel a (8,0) és (6,6) nanocsőben a B_C és B_{Si} hiba ugyanúgy viselkedett, emiatt csak a (6,6)



4.17. ábra. Számított képződési entalpiák: (a) H-C-Si-H@(8,0), (b) H-C-Si-H@(6,6) hiba H_2 gázt és termikus egyensúlyt feltételezve a környezetben. Az 5 vonal alulról felfelé a H_2 molekula parciális nyomásának változása szerint megy: 1 atm, 0,1 atm, 0,01 atm, 0,001 atm és 0,0001 atm rendre piros, lila, viola, kék és fekete színekkel jelezve.

nanocsőben vizsgáldtam részletesen. A B_C hiba akceptor aktivitása a bór p -pályájának (lógó kötésének) köszönhető, amely a B-Si kötések által kifeszített síkra merőlegesen áll. Ahogy várható, ha a B_C mellé egy hidrogén kerül, akkor az telíti ezt a lógó kötést. Ennek következtében az akceptorszint eltűnik a tilotsávból. A $B_C H$ hiba elektromosan inaktív, vagyis a hidrogén passzíválta a B_C -t. A hidrogént mind a külső, mind a belső részhez odahelyeztem. Ahogyan az az izolált hidrogénes eredményekből várható volt, a külső konfiguráció 0,5 eV-vel stabilabb lett, mint a belső. A legstabilabb $B_C H$ hiba és a számított elektronsűrűség a 4.18(a) ábrán látható. Láthatóan kovalens kötés jött létre a B és H atomok között, hiszen a



4.18. ábra. A bór-hidrogén komplexum optimált geometriája: nagy sárga (kisebb cián) golyók a szilícium (szén) atomok. A bór (kisebb zöld golyó) és hidrogén (legkisebb fehér golyó) atomokat megcímkéztem. (a) $B_C H$ komplexum és a számított teljes elektronsűrűség (jégkék színben), (b) $B_{Si} H$ komplexum és a számított teljes elektronsűrűség (jégkék színben), (c) $B_{Si} H$ komplexum és a legfelső betöltött szint pályájának számított eloszlása. A piros (kék) lebernyegek mutatják az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit.

töltéssűrűség viszonylag nagy a B és H kötéscentrumában.

A B_{Si} akceptor aktivitása a közvetlen szomszéd C atom p -pályájából származik, és a bóron minimális a spinsűrűség lokalizációja. A hidrogént itt is a külső és belső konfigurációkban helyeztem el a B_{Si} közelében. A geometriaoptimalás során a H atom automatikusan a B_{Si} közeli C szomszédjára ment át. Ebben az esetben a külső konfiguráció 0,4 eV-vel stabilabb, mint a belső. A legstabilabb $B_{Si}H$ komplexumot a 4.18(b,c) ábrákon mutatom. A 4.18(b) ábrából látszik, hogy egy kovalens kötés jön létre a C és H atom között és a töltéssűrűség elhanyagolható a B atomon. Mivel a három szénatom közül csak az egyik lógó kötését telíti a hidrogén, a maradék kettő C lógó kötés egy hibaszintet ad éppen a VBM felett (nagyjából $E_V+0,05$ eV-nél), csakúgy, mint maga a B_{Si} (ld. 4.18(c) ábrát). A H atom átadja az elektronját erre a hibaszintre, emiatt ez a hibaszint kétszeresen betöltött. Durván a $B_{Si}H$ komplexum úgy írható le, mint $B_{Si}^-H^+$ komplexum.

Megvizsgáltam a bór-hidrogén komplexumok képződését az SiC nanocsövekben. Megint kvázi-egyensúlyi folyamatot tételeztem fel, ahogy korábban elmagyaráztam. Ebben az esetben felteszem, hogy bór prekursorokat (mint B_2H_6) adagolnak az SiC nanocső környezetébe. A hőmérséklettől és más feltételektől függően a BH kétatomos molekula megjelenhet valamekkora mennyiségben a gáztérben. A bór-hidrogén komplexumok ($SiC:BH$) képződési entalpiáját az SiC nanocsövekben ($\Delta H_{form}(p, T)$) a következőképpen számíthatjuk

$$\Delta H_{form}(p, T) = (E[SiC:BH] + F_{ads}(T)) - (E[SiC] - \mu_{C/Si} + \mu_{BH}(p, T)), \quad (4.8)$$

ahol $E[SiC:BH]$ a hibát tartalmazó SiC nanocső teljesenergiája, $\mu_{BH}(p, T)$ a BH kétatomos molekula kémiai potenciálja, míg $F_{ads}(T)$ a bór-hidrogén komplexum rezgési módusaiból származó szabadenergia. A $B_C H$ hiba esetén a $\mu_{C/Si}$ alatt μ_C -t, míg $B_{Si}H$ esetén μ_{Si} -t kell érteni. A korábban említetteknek megfelelően a $\mu_C(\mu_{Si})$ értékeket a C-gazdag és sztöchiometrikus értékek közé állítottam be. $\mu_{BH}(p, T)$ -t hasonlóképpen számíthatjuk, mint ahogy a H_2 molekulánál leírtam (4.6) egyenlet szerint. Kiszámítottam a bór-hidrogén komplexumok lokális rezgési módusait, hogy megkapjam $F_{ads}(T)$ -t (ld. 4.3 táblázatot). A számított leg-

4.3. táblázat. A bór-hidrogén és nitrogén-hidrogén komplexumok számított lokális rezgési módusai a (6,6) SiC nanocsövekben 1/cm egységben.

ponthiba	LVM		
$B_C H$	2497	1133	1098
$B_{Si} H$	2960	1278	1243
$N_C H$	2208	1225	1153

magasabb LVM a $B_C H$ komplexumban egy tipikus B-H nyújtó módust mutat, míg a $B_{Si} H$ komplexumban egy tipikus C-H nyújtó módust ad, ahogyan az a geometriájukból várható. A környezetet a következő paraméterekkel szimuláltam: a hőmérséklet 900 és 1400 °C között, a BH kétatomos molekula parciális nyomása 10^{-12} és 10^{-3} atm között változott. Függetlenül a fenti paraméterek értékeitől a számított képződési entalpia mindig negatívnak adódott mind a $B_C H$, mind a $B_{Si} H$ komplexumra. *Ez azt jelenti, hogy a*

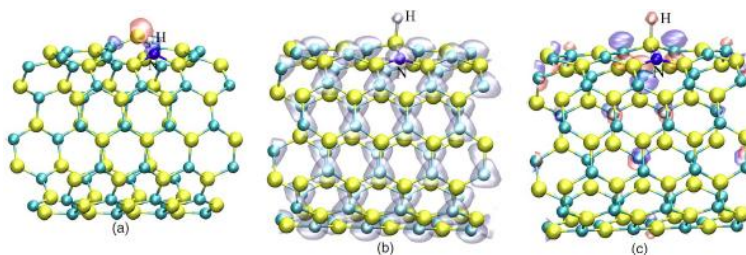
bór és hidrogén együtt beoldódik az SiC nanocsövekbe, ha BH molekula van a környezetben. Azt találták korábban [250], hogy a bór hely kiválasztása módosul a hidrogén jelenlétében a kristályos SiC-ben. Az SiC nanocsőben nem találtam ilyen hatást. C-gazdag feltétel esetén a $B_C H$ komplexum képződési entalpiája kisebb, mint 1,0 eV, míg sztöchiometrikus esetben a $B_{Si} H$ komplexum egy kicsit stabilabb (0,2 eV-vel), mint a $B_C H$. Hasonló eredményt kaptam az izolált B_C és B_{Si} hibákra az SiC nanocsövekben. A magyarázat a kristálybeli és nanocső SiC-beli eltérő viselkedésre a következő: a tömbi SiC-ben a B és H atom erős kötést hoz létre a $B_{Si} H$ hibában, míg az SiC nanocsőben nem jelenik meg közvetlen összeköttetés a két atom között. Emiatt a $B_C H$ és $B_{Si} H$ relatív stabilitása nem változik a B_C és B_{Si} relatív stabilitásához képest az SiC nanocsövekben.

Röviden összefoglalva, a szimuláció eredményei a következőt mutatják: 1) az SiC nanocsövek nem stabilak, ha BH molekulák vannak a környezetükben nagyobb mennyiségben; a BH beoldódna az SiC nanocsőbe megváltoztatva annak szerkezetét, 2) az SiC nanocsövek hidrogenizálása lehetséges bór-hidrogén prekursorok kis adagjával (amely valamekkora mértékben tartalmazhat BH molekulát); a bór és hidrogén együtt épül be az SiC nanocsőbe, 3) C-gazdag SiC nanocsőben leginkább $B_C H$ hiba jönne létre, amely az SiC nanocső elektromos és optikai tulajdonságait nem változtatja meg, 4) sztöchiometrikus SiC nanocsőben $B_{Si} H$ hiba is keletkezne, amely megváltoztatja az SiC nanocső optikai tulajdonságait: egy hibaszintet hoz létre közel a VBM-hez, amely egy vöröseltolódást adna a PL spektrumban. Ráadásul, a H nem hoz létre kovalens kötést a bórral a $B_{Si} H$ hibában. A hiba disszociálhatna, ezért viszonylagosan alacsony hőmérsékletű hőkezelés után a H atom elszakadna a komplexumtól visszahagyva a B_{Si} sekély akceptort. Más szavakkal, a B_{Si} sekély akceptort aktiválhatjuk ebben a folyamatban p-típusú adalékolást megvalósítva az SiC nanocsőben. A fenti forgatókönyv lehetségesnek tűnik a kristályos SiC-ben lezajló folyamatok ismeretében. A tömbi SiC-ben a B_{Si} egy kovalens kötést hoz létre a hidrogénnel, amely passzíválja az akceptort. Azonban 600 °C-os hőkezelés után ez a kovalens kötés „eltörik”, és a B_{Si} akceptor aktiválódik [252–254]. Mivel a kovalens kötés jóval gyengébb az SiC nanocsőbeli $B_{Si} H$ hibában, azt valószínűsítem, hogy a disszociáció sokkal alacsonyabb hőmérsékletű hőkezelés alatt is bekövetkezik. Az SiC CVD rétegekben a bór a hidrogénnel egy $B_{Si} H$ komplexumot alkot [250, 251]. Az utólagos hőkezelés után kb. 700 °C-on az SiC CVD minták p-típusúvá válnak [251]. Arra következtettek, hogy eredetileg $B_{Si} H$ komplexum jött létre a növesztés során, amely a hőkezelés hatására disszociált. Végül, a sekély bór akceptor aktiválódott ebben a folyamatban [251]. Véleményem szerint hasonló folyamat várható az SiC nanocsőben azzal a különbséggel, hogy ez jóval alacsonyabb hőmérsékleten is bekövetkezik, mint a tömbi SiC-ben.

4.2.9. Nitrogén és hidrogén az SiC nanocsövekben

Ebben az alfejezetben azt vizsgálom meg, hogyan lép kölcsönhatásba a nitrogén donor és a hidrogén az SiC nanocsövekben, és hogyan lehetne azt a nitrogén bejuttatására használni. Mivel a (8,0) és (6,6) SiC nanocsövekben a nitrogén donor másképp viselkedik, emiatt mindkét nanocsőben megvizsgáltam a nitrogén donort.

A (6,6) SiC nanocsőben a hidrogént a nitrogén fölé helyeztem. A külső konfigurációban az atomok erősen relaxáltak. Bár az N-H kötés megmaradt, de a H atom elmozdult a nitrogén első szomszéd Si atomjának irányába (ld. 4.19(a) ábrát). A H atom „kitolja” ezt a Si atomot a nanocső falából gyenge kötést létrehozva a Si és H atom között. Ez a hiba egy kétszeres betöltött szintet hoz létre $E_V+0,5$ eV körül. A hibaállapot leginkább erre a Si atomra, a hidrogénre és nitrogénre lokalizált. Mivel ez a konfiguráció gyenge kötések tartalmaz, gyaníthatóan egy metastabil állapot. Valóban azt találtam, hogy az N_C a Si-H hiba mellett (ld. 4.19(b) ábrát) 2,2 eV-vel stabilabb. Kiszámítottam a gátenergiát a metastabil és a stabil szerkezetek között a megfelelő Si-H-N atomok síkjában. A számított gátenergia kb. 0,1 eV. Bár a DFT-LDA módszer közelítése adhat hibát, de ezt is figyelembe véve az eredmény azt jelenti, hogy a hidrogén a stabil konfigurációba ugrik már nagyon alacsony hőmérsékleten is. Így csak a legstabilabb konfigurációt veszem figyelembe. Érdekes módon a belső konfigurációban a H atom automatikusan a közeli Si atomra ugrott, és nem ad metastabil szerkezetet. Ez a belső konfiguráció azonban 0,6 eV-vel magasabb energiájú, mint a külső konfiguráció. Összegezve, a legstabilabb szerkezet a külső konfiguráció, ahol a hidrogén a nitrogénnel szomszédos Si atomhoz köt. A hiba számított töltéssűrűsége a 4.19(b) ábrán látható. Mivel a Si atom lógó kötését az N_C mellett a hidrogén telítette, emiatt a hibaszint eltűnt a tiltottsávból. Azaz a hidrogén passzíválta a nitrogén donort. Ugyanakkor egy új teljesen betöltött hibaszint jelent meg közvetlenül a VBM felett. A számított hiba állapotfüggvényt a 4.19(c) ábrán mutatom. Ez a hibaszint a Si-H kötésből származik (vö. a 4.13(c) ábrával), amely egy akceptor szintet ad, és a nitrogén egy extra elektront ad arra a hibaszintre. Emiatt ezt a komplexumot durván $N_C^+H^-$ -ként írhatjuk le. Ezt a hibát a (8,0) SiC nanocsőben is kiszámítottam. Nagyon hasonló eredményt kaptam, mint a (6,6) SiC nanocsőben. A külső konfigurációban metastabil szerkezetet kaptam, és a legstabilabb a külső konfiguráció lett. Ez azt jelenti, hogy a hidrogén passzíválja a sekély nitrogén donort a (8,0) SiC nanocsőben. Itt megjegyzem, hogy számításaim szerint a hidrogén nem passzíválja a nitrogén donort a tömbi SiC-ben és a hidrogén koncentrációja alacsony marad a nitrogénnel adalékolt tömbi SiC-ben [238].



4.19. ábra. A nitrogén-hidrogén komplexum optimált geometriája: nagy sárga (kisebb cián) golyók a szilícium (szén) atomok. A nitrogén (kisebb sötétkék golyó) és hidrogén (legkisebb fehér golyó) atomokat megcímkéztem. (a) A metastabil N_CH komplexum és a legfelső betöltött szint pályájának számított eloszlása, (b) N_CH komplexum és a számított teljes elektronsűrűség (jégkék színben), (c) N_CH komplexum és a legfelső betöltött szint pályájának számított eloszlása. A piros (kék) lebernyegek mutatják az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit.

Megvizsgáltam a nitrogén-hidrogén komplexum képződését az SiC nanocsőekben kvázi-egyensúlyi folyamatot feltételezve. Mivel a nitrogén-hidrogén komplexum nagyon hasonló a (6,6) és (8,0) SiC nanocsőben, csak az előbbi vizsgáltam meg részletesen. Ebben az esetben nitrogént tartalmazó prekursorokat

juttatunk az SiC nanocső környezetébe. A hőmérséklettől és más feltételektől függően NH kétatomos molekula jelenhet meg valamekkora mennyiségben a gáztérben. A nitrogén-hidrogén komplexumok képződési entalpiáját ($\Delta H_{\text{form}}(p, T)$) az alábbi módon számolhatjuk

$$\Delta H_{\text{form}}(p, T) = (E[\text{SiC:NH}] + F_{\text{ads}}(T)) - (E[\text{SiC}] - \mu_{\text{C}} + \mu_{\text{NH}}(p, T)), \quad (4.9)$$

ahol $E[\text{SiC:NH}]$ a hibát tartalmazó SiC nanocső, $\mu_{\text{NH}}(p, T)$ az NH kétatomos molekula kémiai potenciálja, míg $F_{\text{ads}}(T)$ a nitrogén-hidrogén komplexum rezgéseiből származó szabadenergia. μ_{C} -t megintcsak a C-gazdag és a sztöchiometrikus feltételek közé állítottam be. $\mu_{\text{NH}}(p, T)$ -t a H_2 molekulához hasonló módon számíthatjuk ki a (4.6) egyenletet alkalmazva. Kiszámítottam a nitrogén-hidrogén komplexum lokális rezgési módusait az $F_{\text{ads}}(T)$ meghatározása céljából (ld. 4.3 táblázatot).

A számított legmagasabb LVM az $\text{N}_\text{C}\text{H}$ komplexumban egy tipikus Si-H nyújtó módust ad, ahogyan az a geometriájukból várható. A környezetet a következő paraméterekkel szimuláltam: a hőmérséklet 900 és 1400 °C között, a BH kétatomos molekula parciális nyomása 10^{-12} és 10^{-3} atm között változott. Függetlenül a fenti paraméterek értékeitől a számított képződési entalpia mindig negatívnak adódott az $\text{N}_\text{C}\text{H}$ komplexumra. *Ez azt jelenti, hogy a nitrogén és hidrogén együtt beoldódna az SiC nanocsővekbe, ha NH molekula van a környezetben.* A nitrogén-hidrogén prekursorok adalogálásának hasonló következményei vannak mint a B-H prekursorok esetén: 1) az SiC nanocsővek nem stabilak, ha NH molekulák vannak jelen a környezetben nagy mennyiségben; az NH beoldódna az SiC nanocsőbe megváltoztatva azok szerkezetét, 2) az SiC nanocsővek hidrogenizálása lehetséges kis adagú nitrogén-hidrogén prekursorok használatával (amely valamekkora mennyiségben tartalmaz NH molekulákat), 3) a nitrogén és hidrogén együtt épül be, de a keletkező $\text{N}_\text{C}\text{H}$ hibában a nitrogén és hidrogén nem alakít ki kötést. Nagy valószínűséggel a hidrogén elszakad ettől a komplexumtól egy alacsony hőmérsékletű hőkezelés hatására, visszahagyva a nitrogén donort, ahogy azt a $\text{B}_\text{Si}\text{H}$ hibára elmagyaráztam. Más szavakkal, *a nitrogén donort ezen a módon bejuttathatjuk az SiC nanocsőbe és utána aktiválni is tudjuk.*

4.3. Az eredmények rövid összefoglalása és diszkussziója

A cikk-cakk (8,0) és karosszék (6,6) SiC nanocsőre adszorbeált hidrogén elektromos és rezgési tulajdonságait vizsgáltam meg részletesen. Azt találtam, hogy a C-H hiba egy sekély donor a (8,0) SiC nanocsőben, míg viszonylagosan mély donor a (6,6) SiC nanocsőben. A Si-H hiba egy nagyon sekély akceptor mindkét nanocsőben. Termikus egyensúlyt feltételezve az SiC nanocső és környezete között, azt találtam, hogy az adszorbeált hidrogén koncentrációja nagyon kicsi, ha a hidrogénforrás a H_2 molekula, míg atomos hidrogén jelenlétében a hidrogén adszorpciója megtörténik. Ebben az esetben a hidrogén adszorpciója a C és Si helyére nagyjából egyformán valószínű, emiatt a C-H donor és Si-H akceptor hibák egymást kompenzálják. A hidrogén molekula úgy adszorbeál az SiC nanocső falára, hogy szomszédos C és Si atomokra ülnek a hidrogén atomok. *Emiatt a szimulációim eredményei szerint a hely-kiválasztásos*

hidrogén adszorpció a tökéletes SiC nanocsőre termikus egyensúlyban nem lehetséges. A cikk-cakk SiC nanocsövek fémessé tétele hidrogénezés által ennek következtében nem lehetséges, szemben egy korábbi javaslattal [234]. A hidrogén adszorpciója az SiC nanocső külső falán történik nagyobb számban viszonylag kis átmérőjű (<1 nm) SiC nanocsövek esetén, míg nagyobb átmérőjű SiC nanocsövekben ez a preferencia megszűnik. Kiszámítottam a hibák lokális rezgési frekvenciáit, amelyet esetleg lehet spektroszkópiai kísérletekben észlelni. A bór akceptor, nitrogén donor és a hidrogén közötti kölcsönhatást is megvizsgáltam. Azt találtam, hogy a mély bór akceptort (B_C) a hidrogén passziválja. A hidrogén azonban nem hoz létre kötést sem a sekély bór akceptorral (B_{Si}), sem a nitrogén donorral (N_C). Ha BH kétatomos molekula van az SiC nanocső közelében, akkor $B_C H$ képződik C-gazdag esetben, míg $B_C H$ és $B_{Si} H$ is létrejön sztöchiometrikus feltétel esetén. Ha NH kétatomos molekula van az SiC nanocső környezetében, akkor $N_C H$ hiba jön létre. Ennek alapján mind a BH és az NH molekula megfelelő forrás az SiC nanocsövek hidrogenizálására. Mindamellet ezekkel a molekulákkal rendre a p- és n-típusú adalékolás megvalósítható alacsony hőmérsékletű hőkezelést alkalmazva. Egyelőre ezeket a feltételezéseket kísérletben még nem bizonyították az SiC nanocsövek előállításának nehézségei miatt, de jól jelzi a téma érdekességét, hogy a fenti eredményekből született cikkemet [221] egy NATURE MATERIALS összefoglaló cikkben idézték [224].

5. fejezet

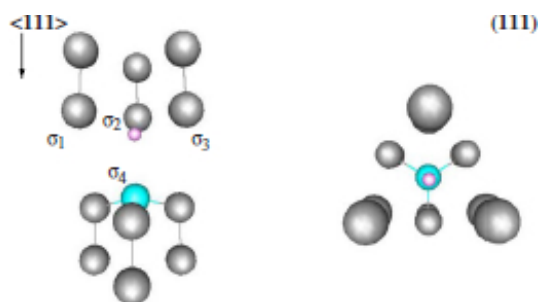
A nitrogén-vakancia hiba és a kvantumbit megvalósítása gyémántban

A gyémántbeli negatívan töltött nitrogén-vakancia hibát nitrogén-vakancia (NV) centrumnak nevezzük röviden. Az NV centrum az egyik legígéretesebb jelölt szilárdtestbeli kvantumbitek megvalósítására, ugyanakkor számos kísérleti információt nem tudtak értelmezni, amelynek megértése fontos lenne az alkalmazás szempontjából. Alább az NV centrum azon tulajdonságait foglalom össze, amelyek már a számításaim megkezdése előtt ismertek volt.

Az NV centrum elektronszerkezetét egy viszonylag friss cikkben részletesen elemezték [256]. A legfontosabb részeket felidézem a disszertációmban az érthetőség kedvéért. Az NV centrumot sok évtizeddel ezelőtt fedezték fel a gyémántban [32]. Az NV centrum koncentrációját besugárzással és hőkezeléssel meg lehetett növelni [32,33]. Az NV centrum modellje egy szubsztitúciós nitrogén lett egy szomszédos vakancia mellett [32,33,257,258]. Az NV centrumhoz egy erős optikai átmenet tartozik, amelynek a zéró-fonon vonala (ZPL) 1,945 eV-nél (637 nm-nél) van, amelyhez az abszorpció esetén magasabb energiákon, míg az emisszió esetén alacsonyabb energiákon rezgési alsávok társulnak. A ZPL vonal részletes analízise elárulta, hogy az NV centrum trigonális, C_{3v} szimmetriájú [33]. Később, egy optikai módon előidézett elektron paramágneses centrumot (EPR) találtak a gyémántban, amely korrelált az NV centrummal [257]. Az EPR centrum trigonális szimmetriát mutatott $S=1$ triplett spinállapottal. Mivel a nitrogénatomnak öt vegyértékelektronja van és az $S=1$ állapot párosszámú elektronrendszert feltételez, az NV hiba töltött kell hogy legyen az EPR mérés alatt. Azt tételezték fel, hogy az NV hiba negatívan volt töltve és az extra elektront egy szomszédos izolált szubsztitúciós nitrogén hiba adhatta [257]. Egy nemrég mért NV centrum és a szubsztitúciós nitrogén közötti kapcsolatot valóban észlelték [259]. LOUBSER és VAN WYK az NV EPR jelet csak optikai gerjesztés alatt mérte [257], ezért azt gondolták, hogy az $S=1$ állapot a hiba metastabil, gerjesztett állapota. REDMAN és munkatársai az NV centrumot sötétben is kimérték 100 K hőmérsékleten EPR-rel, amelyből arra következtettek, hogy az $S=1$ állapot az NV centrum alapállapota [260]. A lyuk-kisütéses [261], optikailag detektált mágneses rezonancia [262] és Raman „heterodyne” [263] mérések igazolták, hogy valóban az $S=1$ spinállapot az NV centrum alapállapota.

Az egyrészcseke-képen alapuló csoportelméleti analízis nagyon hasznos eszköz lehet a ponthiba állapotfüggvények természetének és a köztük lehetségesen előforduló optikai átmenetek megértésében. Bár korábban vitatták az NV centrumban az elektronszámot [264, 265], egy korábbi *ab initio* számítás világosan a negatívan töltött NV modellt támasztotta alá [266], ahogy azt LOUBSER és VAN WYK eredetileg javasolták [257]. Mint alább bemutatom, a saját számításaim is a negatívan töltött hiba feltételezést támasztják alá.

Az NV ponthibában a vakancia mellett három szénatom van egy-egy sp^3 lógó kötéssel és a három hátraálló kovalens kötéssel a rácsba, míg a nitrogén atomnak egy lógó kötése van a vakancia irányába és három hátraálló kovalens kötése a rácsba. Mivel a nitrogén atomnak öt vegyértékelektronja van, a negatívan töltött NV ponthibának összesen hat elektronja van a vakancia helyén. Az NV ponthiba szerkezetét valamint a $\langle 111 \rangle$ szimmetriatengely definícióját az 5.1 ábrán mutatom meg.



5.1. ábra. A nitrogén-vakancia centrum perspektivikus nézetből. A vakancia helyét kis rózsaszín körrel jelölöm. A szomszédos szén és nitrogén atomokat rendre szürke és ciánszínű golyókkal reprezentálom. A vakancia körüli első szomszéd atomok sp^3 lógó kötése a vakancia helye felé mutatnak. A ponthibának C_{3v} a szimmetriája. Olyan orientációban dolgoztam, ahol a C_3 tengely párhuzamos azon $\langle 111 \rangle$ rácsiránnyal, amely keresztülmegy a vakancia helyén és a nitrogénatomon. A lógó kötéseket σ_i ($i = 1, 4$)-ként címeztem meg, ahogy azt a csoportelméleti analízisben is használom. Az ábrában az NV centrumot kétféle nézetből mutatom: merőlegesen (bal oldali rész) és párhuzamosan (jobb oldali rész) a C_3 tengellyel.

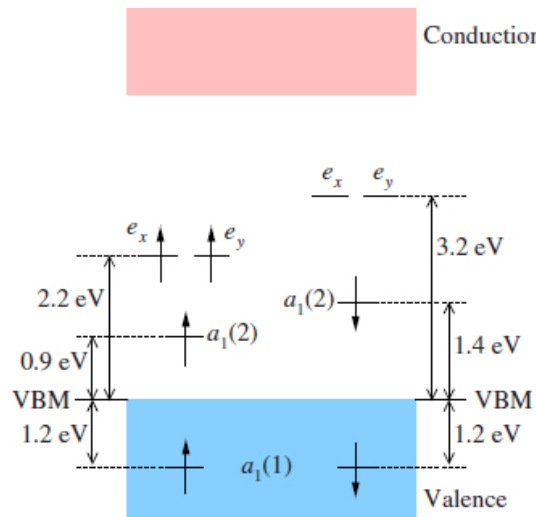
A hatelektron-modell csoportelméleti analízisét már korábban kidolgozták erre a hibára [267]. Összefoglalom ezeket az eredményeket saját jelölésrendszert használva¹. Mivel korábbi számításokból tudott volt, hogy a szén és nitrogén atomok a vakanciától kifelé relaxálnak [266, 268], feltételezem, hogy a lógó kötések (σ_{1-4}) közötti átfedés elhanyagolható, azaz $\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij}$. σ_{1-4} a C_{3v} pontcsoport műveletei szerint

¹A C_{3v} duplacsoport karaktertáblája a Függelékben megtalálható.

transzformálódik², amely a következő ortonormált állapotokhoz vezet:

$$\begin{aligned}
 a_1(1) : \phi_1 &= \sqrt{1-\alpha^2} \sigma_4 - \frac{\alpha}{\sqrt{3}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\
 a_1(2) : \phi_2 &= \alpha \sigma_4 + \sqrt{\frac{1-\alpha^2}{3}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\
 e_x : \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) \\
 e_y : \phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_3),
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

ahol $0 \leq \alpha \leq 1$ az a paraméter, amely megszabja, hogy a nitrogén lógó kötése milyen arányban keveredik ϕ_1 és ϕ_2 hibafüggvényekben. Végeredményben két teljesen szimmetrikus egyelektronállapotot (a_1) és egy kétszeresen elfajult e állapotot kapunk, amelyet összesen hat elektron tölt be. Itt fontos megjegyezni, hogy a nitrogén lógó kötése *nem* keveredik az e állapotba csak az a_1 állapotba. GOSS és munkatársai *ab initio* molekulaklaszter számításokban azt találták, hogy a két a_1 állapot alacsonyabb energiájú és két elektron marad az e állapotra. A saját DFT-LDA szupercella számításomból kapott egyelektron-szinteket az 5.2 ábrán mutatom. Ahogyan az analízisből látszik, az tűnik kézenfekvő megoldásnak, hogy a maradék két



5.2. ábra. A számított spinpolarizált egyelektron-szintek a vegyértécsáv tetejéhez (VBM) képest az NV centrum alapállapotában. A gyémántkristály vegyérték („Valence”)- és vezetési („Conduction”) sávjait rendre a késsel és rózsaszínnel sáfrányozott négyszögek jelképezik. A szinteket úgy címkéztem, ahogyan (5.1) egyenletben és a betöltésük a negatívan töltött hibára vonatkozik (összesen hat elektronnal).

elektront párhuzamos spinnel rakjuk a kétszeresen elfajult e szintre triplett $S=1$ állapotot létrehozva, amely analóg a periódusos táblázatban a IV oszlopban levő atomok p -pályáira vonatkozó HUND-szabállyal.

A C_{3v} pontcsoportban a teljes állapotfüggvénynek 3A_2 a szimmetriája a triplett $S=1$ állapotban. Az 5.2 ábra a speciális $M_S = 1$ állapotot mutatja, ahol $\uparrow$ elektronok vannak az e szinten. A C_{3v} szimmetriát az állapotok más betöltéseivel is el lehet érni. Az e^2 konfigurációban két elektront rakhatunk négy lehetséges

²Lásd a Függelék A.2 fejezetét!

kvantumállapotba, amely összesen 6 lehetséges ún. multipletthez (vagy termhez) vezet (a degenerációkat is beleszámítva): 3A_2 , 1A_1 , és 1E . A kísérletből is ismert, hogy a 3A_2 a ponthiba alapállapota, így első rendben nincs megengedett optikai átmenet az alapállapot és ezen gerjesztett állapotok között, hiszen a spinállapot nem változhat abszorpcióban. A ϕ_1 szint viszonylag mélyen fekszik a vegyértéksávban, így jó közelítéssel feltételezhetjük, hogy az nem járul hozzá a gerjesztési folyamathoz. Ugyanakkor a tiltotsávba eső ϕ_2 szint nincs túl messze az e szinttől. Ha egy elektront gerjesztünk a ϕ_2 -ről az e szintre (ϕ_3 vagy ϕ_4), akkor vagy egy 3E vagy egy 1E multiplettet kapunk. Ha mindkét elektront gerjesztjük ϕ_2 -ről a ϕ_3 -ra és ϕ_4 -re, akkor a teljesen szimmetrikus 1A_1 állapotot kapjuk. Az egyetlen megengedett átmenet a $^3A_2 \rightarrow ^3E$ első rendben. Ezen állapotok elektronkonfigurációit az 5.1 táblázatban magyarázom el. Ezek közül a legtöbb állapotot LENEF és munkatársai elemezték már [267]. Az $M_S = \pm 1$ tripllett állapotokat leírhatom egy darab

5.1. táblázat. Elektronkonfigurációk és a lehetséges teljes állapotfüggvények C_{3v} szimmetriával. Az egyszerűség kedvéért $\phi_2 \rightarrow 2$ szerint rövidíttem a jelölést a legutolsó oszlopban. Az állapotfüggvény feletti vonal a $\downarrow$ spin jelzi, a többi a $\uparrow$ spinű elektront. Feltételezem, hogy $a_1(1) : \phi_1$ teljesen betöltött, emiatt ezt az állapotfüggvényt nem mutatom ebben a táblázatban. A második és harmadik oszlopban rendre a teljes állapotfüggvény szimmetriáját (Γ) és spinvetületét (M_S) mutatom. A kétszeresen elfajuló reprezentáció esetén (E állapot) külön jelölöm az utolsóelőtti oszlopban, melyik transzformálódik x -ként ill. y -ként.

Konfiguráció	Γ	M_S	(x, y)	Állapotfüggvény
$a_1^2(2)e^2$	3A_2	1		$ 2\bar{2}34\rangle$
		0		$\frac{1}{\sqrt{2}}[2\bar{2}3\bar{4}\rangle + 2\bar{2}\bar{3}4\rangle]$
		-1		$ 2\bar{2}\bar{3}\bar{4}\rangle$
	1A_1	0		$\frac{1}{\sqrt{2}}[2\bar{2}3\bar{3}\rangle + 2\bar{2}4\bar{4}\rangle]$
		0	x	$\frac{1}{\sqrt{2}}[2\bar{2}3\bar{3}\rangle - 2\bar{2}4\bar{4}\rangle]$
	1E		y	$\frac{1}{\sqrt{2}}[2\bar{2}3\bar{4}\rangle - 2\bar{2}\bar{3}4\rangle]$
$a_1^1(2)e^3$	3E	1	x	$ 234\bar{4}\rangle$
			y	$ 2\bar{3}\bar{3}4\rangle$
		0	x	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{2}34\bar{4}\rangle + 2\bar{3}4\bar{4}\rangle]$
			y	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{2}3\bar{3}4\rangle + 2\bar{3}\bar{3}4\rangle]$
		-1	x	$ \bar{2}34\bar{4}\rangle$
			y	$ \bar{2}3\bar{3}4\rangle$
	1E	0	x	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{2}34\bar{4}\rangle - 2\bar{3}4\bar{4}\rangle]$
			y	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{2}3\bar{3}4\rangle - 2\bar{3}\bar{3}4\rangle]$
$a_1^0(2)e^4$	1A_1	0		$ 3\bar{3}4\bar{4}\rangle$

SLATER-determinánssal. Ugyanakkor a szingulett állapotokat (kivéve az utolsó, legmagasabb energiájú 1A_1 állapotot) csak két SLATER-determináns lineáris kombinációjával lehet leírni. Emiatt az egyrészesecske-közelítést használó módszerek (mint például a DFT-alapú módszerek) csak a tripllett állapotokat tudják megfelelően leírni.

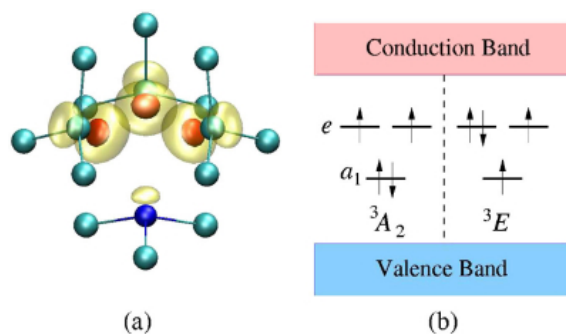
Összefoglalva, az alábbi többrészesecske állapotokat kell figyelembe venni: 3A_2 , 1E , 1A_1 , 3E , $^1E'$ és $^1A_1'$, ahol a $'$ jelzéssel az $a_1^1(2)e^3$ elektronkonfigurációhoz tartozó, magasenergiájú multipletteket jelölöm. A két tripllett állapot *ortogonális* egymásra, míg az 1A_1 és $^1A_1'$ ill. 1E és $^1E'$ között elvileg lehet keveredés.

A számítási módszeremben a spin-pálya és az elektron spin-spin kölcsönhatást nem veszem figyelembe. Ezek a kölcsönhatások energetikai szempontból elhanyagolhatóak (a μeV tartományába esnek), de nagyon fontos következményei lehetnek az NV centrum lehetséges optikai átmenetei és spinállapotai, valamint a spinállapot optikai módon való manipulálása szempontjából [256].

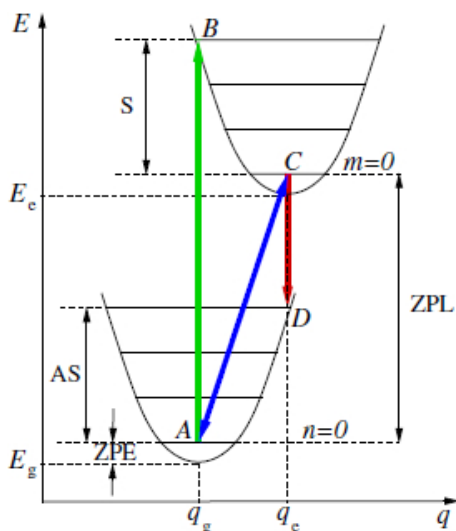
Az NV centrum optikai gerjesztési folyamatának, valamint a hiperfinomkölcsönhatás megértése alapvető jelentőségű, hogy értelmezni tudjuk az abszorpciós és emissziós spektrumot, valamint az EPR spektrumot. Az 1.3 fejezetben említettem, hogy ezen tulajdonságok pontos tisztázása elengedhetetlen a kvantumbit alkalmazás szempontjából is, amelynek során optikai módon is képesek vagyunk manipulálni az NV centrum elektronspinjének állapotát. Ez első hallásra furcsa kijelentésnek tűnik, hiszen optikai módon nem lehet közvetlenül a spinállapotot megváltoztatni. A fotolumineszcencia folyamata azonban bonyolultabb lehet, mint arra gondolnánk. A molekulák esetére már korábbról jól ismert jelenség az elektronrendszerek-közötti-kereszteződés (angolul: intersystem crossing, röviden ISC), amikor pl. az abszorpció során a szingulett alapállapotból egy gerjesztett szingulett alapállapotba kerül az elektron, majd onnan az elektron egy gerjesztett triplett állapotba szóródik a relaxáció során. *Az elektron szingulett állapotból a triplett állapotba spin-pálya csatolással szóródhat át, esetleg rezgésekkel segítve.* Az NV centrumban az alapállapot triplett 3A_2 . Pontosán nem világos, hogy a fotolumineszcencia folyamatában mi történik, de a jelenlegi modell szerint a gerjesztett triplett 3E állapotból az optikai szempontból „rejtett” 1A_1 állapotba is átszóródhat az elektron, amely utána *kizárólag* a 3A_2 $M_S = 0$ alállapotába szóródik át [256]. Láthatóan, az ISC-t *ab initio* módszerrel rendkívül nehéz közvetlenül számítani, hiszen a multidetermináns 1A_1 állapot számítása és energiájának meghatározása már önmagában is nehéz feladat, de ezentúl a rezgésekkel segített spin-pálya csatolás kiszámítása még nagyobb kihívás. Emiatt az ISC folyamatot nem tárgyalom részletesebben a disszertációmban.

Ugyanakkor a 3A_2 és 3E állapot $M_S = 1$ állapotait DFT számításokból is megkaphatjuk, hiszen azok egydeterminánssal kifejezhetőek, és egymással nem kölcsönható állapotok (a sematikus ábrázolását ld. 5.3 ábrán). Így lehetőség nyílik a hiperfinomkölcsönhatás számítására mind az alap, mind a gerjesztett állapotokban. Emellett a 3A_2 és 3E állapotok közötti gerjesztési energia elvileg szintén meghatározható.

Itt érdemes megjegyezni, hogy az elektronrendszer gerjesztése során nem csak az elektron állapotfüggvénye, hanem a hiba geometriája is megváltozik. Emiatt az alapállapot és a gerjesztett állapot különböző potenciális-energia felülettel (angolul: potential energy surface; röviden PES) és különböző rezgési állapotokkal rendelkezik, ahogy azt az 5.4 ábrán sematikusán ábrázolom. A legalacsonyabb PES-ek közötti átmenet eredményezi a ZPL-t mind az abszorpcióban, mind az emisszióban, amely egy olyan folyamat, amelyben nem vesznek részt valós fononok a gerjesztési vagy relaxációs folyamatban. Az NV centrumra a ZPL értéke 1,945 eV az alacsony hőmérsékletű abszorpcióban és emisszióban [33]. A folyékony nitrogén hőmérsékletén egy széles fonon(rezgési) sávot mértek ki az abszorpcióban, ahol fononokhoz köthető csúcsok jelentek meg nagyjából 2,020, 2,110, 2,180 és 2,250 eV-nél, ahol a legnagyobb intenzitást 2,180 eV-nél mérték ki. Az emissziós spektrumban a fononcsúcsokat pontosabban lehetett mérni 1,880, 1,820 és 1,760 eV-nél, ahol az 1,760 eV-s csúcs volt a legintenzívebb [33].



5.3. ábra. (a) Az NV centrum szerkezete a gyémántban; csak az első és második szomszéd szén (ciánszínű golyók) és nitrogén (kék golyó) atomokat mutatom a vakancia környékén. A sárga és vörös lebernyegeg a 3E állapot a HSE06 és PBE funkcióval számított spinsűrűségkülönbség kontúrjai. (b) A hibaállapotok sématisztikus diagramjai és betöltéseik a 3A_2 (alap) és 3E gerjesztett állapotokban. „Valence band”: a vegyértéksáv; „Conduction band”: a vezetési sáv sématisztikus.



5.4. ábra. A gerjesztési folyamat energia (E) - konfigurációs koordináta (q) diagrammja a FRANCK–CONDON-közelítésben: E_g , E_e a ponthiba kvázi-parabolikus potenciális-energia felületei rendre az alap- és gerjesztett állapotban és q_g , q_e a hozzájuk tartozó koordináták. ZPE a zérus ponti energia, amelyet csak az alapállapotban mutatunk. Az energialetrák a fononenergiákat mutatják, amelynek fonon alapállapota $n = 0$ (a ponthiba alapállapotában) és $m = 0$ (a gerjesztett állapotában). Magasabb hőmérsékleten a nagyobb energiájú fononállapotok is betöltődnek, amely $A \rightarrow B$ (vertikális abszorpció, zöld nyíl) és $C \rightarrow D$ (vertikális emisszió, vörös nyíl) átmeneteket okoz. Az $A \leftrightarrow C$ átmenet felel meg a zéró-fonon vonalnak (ZPL, kék kettős nyíl) mind az abszorpcióban, mind az emisszióban. A STOKES-eltolódás (S) és ANTI-STOKES-eltolódás (AS) energiáit is jelölöm.

A FRANCK–CONDON-közelítés – melyet gyakran használnak a gerjesztési spektrum értelmezésére – azt feltételezi, hogy az elektronátmenet nagyon gyors a rácsbeli atommagok mozgásához képest. A FRANCK–CONDON-közelítés mellé még három másik szokásos közelítést szoktak használni (ld. 5.4 ábrát). Az első szerint mindegyik rácsrezgést leírhatjuk harmónikus oszcillátorként (amelyet a kvázi-parabolikus potenciálvölgyek adnak), és emiatt csaknem konstans energiakülönbség van fonon energiaszintek között. A második, alacsony-hőmérséklet közelítés szerint csak a legalacsonyabb (zérus ponti) rácsrezgések gerjesztődnek, ami azt feltételezi, hogy az elektronátmenet nem származhat magasabb energiájú

fononállapotokból. A harmadik, lineáris-csatolás közelítés, szerint a kölcsönhatás a ponthiba és a rács között ugyanaz az alap- és gerjesztett állapotban; ez két, egyforma alakú parabolikus potenciális-energia felületet és evvel együtt egyenlő fonon energiaszinteket feltételez az alap- és gerjesztett állapotban. A spektrumban a mért fononcsúcsokat az $m = 1, 2, \dots$ és $n = 1, 2, \dots$ fononmódusok kvantumszintjei adják az abszorpcióban és emisszióban. Alacsony hőmérsékleten a legnagyobb intenzitású fononsáv azoknak a gerjesztéseknek felel meg, ahol a geometria *nem* változik, azaz a vertikális abszorpciónak és emisszió-nak [269]. Ezen a módon a STOKES-eltolódás és ANTI-STOKES-eltolódás meghatározható, ami elárulja az atomok relaxációs energiáját az elektrongerjesztés hatására (ld. 5.4 ábrát). A lineáris-csatolás közelítésben a STOKES-eltolódás és ANTI-STOKES-eltolódás ugyanakkora lenne, de a kísérletekben 0,05 eV különbség látszik (ld. 5.2 táblázatot és a hozzátartozó elemzést).

Ezzel kapcsolatban érdemes megemlíteni egy friss mérési eredményt [270], amely nagyon rejtélyes ellentmondásra vezetett a korábbi mérési eredményekkel összehasonlítva [33]. Ebben a legnagyobb emissziós intenzitást az 1,880 eV fonon alsávnál találták, a második csúcsot 1,820 eV-nél még tisztán kimérték, de a harmadik csúcs 1,760 eV-nél szinte teljesen eltűnt [270]. Ezt a mérést 10 K-en hajtották végre [270]. Ez elsőre nem könnyen magyarázható, mivel a magasabb hőmérsékleten (77 K, folyékony nitrogén hőmérséklete) magasabb energiájú fonon állapotok töltődhetnek be, mint a 10 K-en, amely nagyobb vertikális energiához vezetne, pont ellentétesen azzal, amelyet mértek (1,760 eV [33], amely 1,880 eV-nél *nem* nagyobb, hanem kisebb energiájú). Itt fontos megjegyezni, hogy a mérési körülmények eltértek a két esetben. Az alacsony hőmérsékletű (10 K) mérés esetén egyedi ponthibát vizsgáltak, és ehhez egy 10 cm-es lencsével fókuszálták a gerjesztő lézersugarat, ami az energiasűrűséget 10^4 faktossal sokszorozta meg [270]. Mindenesetre, az alacsony hőmérsékletű mérés 0,065 eV-s ANTI-STOKES-eltolódást jelentene, míg a magasabb hőmérsékleten 0,185 eV-ot kapunk. Ennek az ellentmondásnak a feloldása fontos lehet az NV centrumok spintronikai alkalmazásában, hiszen ott általában egyedi NV centrumokat gerjesztenek, és a gerjesztés hatása a rezgésállapotokra fontos szerepet játszhat az ISC folyamatban is.

Az előbb elmondottak alapján a triplétt állapotok közötti gerjesztés folyamatának vizsgálatát, valamint a hiperfinomtenzorok kiszámítását tűztem ki célul vizsgálataimban. A következő fejezetben írom le az alkalmazott számítási módszereket és paramétereket ehhez a feladathoz.

5.1. Számítási módszerek a gyémántbeli nitrogén-vakancia hiba vizsgálatában

A nitrogén-vakancia hibát 512 atomos egyszerű köbös szupercellában modelleztem a gyémántban, amelyet úgy állíthatunk elő, hogy a gyémánt jól ismert Bravais-rácsát megsokszorozzuk oly módon, hogy a gyémánt Bravais-rácsállandóját mindhárom irányban a négyszeresére növeljük ($4 \times 4 \times 4 = 512$ atom). Ebben a szupercellában elégséges volt a Γ -pontos közelítés a **K**-pont mintavételben. A gyémántban a nitrogén-vakancia hiba tulajdonságainak számításában különböző DFT ill. DFT-alapú funkcionálokat

használtam.

Az alapállapotú tulajdonságokra jellemző mennyiségeket DFT-LDA vagy a gradiens korrigált DFT-PBE funkcionálokkal vizsgáltam. Elsősorban az elektron spinsűrűség és hozzá kapcsolódó hiperfinomtenzorok számításában használtam ezeket a módszereket. A DFT-LDA módszerrel optimált Bravias-rácsállandó $3,53 \text{ \AA}$ -nek adódott, amely közel van a kísérleti $\sim 3,56 \text{ \AA}$ értékhez, de annál valamivel rövidebb lett, a DFT-LDA módszerre jellemző módon. A DFT-LDA módszernél használtam az atomi numerikus bázis normatartó pszeudopotenciállal (SIESTA kód) ill. síkhullámbázis PAW-módszerrel (VASP és CPPAW kód). Gyakorlatilag ugyanazokat a paramétereket alkalmaztam itt, mint korábban a SiC-beli hibák számításában: DZP atomi numerikus bázis, illetve $\sim 30 \text{ Ry}$ levágást a síkhullámbázisra. Itt megjegyzem, hogy a primitív rács rácsállandójának optimálásakor $12 \times 12 \times 12 \text{ MP}$ -sémát és a síkhullámbázisban $\sim 60 \text{ Ry}$ levágást használtam. A hiperfinomtenzorokat a CPPAW kóddal számítottam ki. A többi funkcionál esetén is ugyanezeket a paramétereket alkalmaztam a bázisban.

A VASP kódot használva DFT-PBE módszerrel a rácsállandó $3,567 \text{ \AA}$ lett, amely szinte tökéletesen egyezik a kísérleti értékkel. A DFT-PBE módszer általában kissé jobban felül szokta becsülni a különböző kristályok rácsállandóit, amely ebben a speciális esetben nem így történt. A DFT-PBE módszer használatának két oka volt a DFT-LDA mellett: 1) a pontos rácsállandó valószínűleg helyesebb geometriához vezet a ponthiba esetén is, amely az alapállapotú tulajdonságokat (pl. hiperfinomtenzorok) jobban visszaadhatja, 2) a DFT-PBE funkcionál az alapja a hibridfunkcionálok családjának, amelyek közül az ún. HSE06 árnyékolt funkcionált szintén használtam a vizsgálatokban. Ennek oka a következő volt.

Még jelenleg is a bevett módszer szilárdtestbeli ponthibák számításában a DFT funkcionálok használata. Míg az alapállapothoz tartozó tulajdonságokat ezekkel a funkcionálokkal (mint DFT-LDA vagy DFT-PBE) meglepően pontosan meg lehet kapni, addig a gerjesztési energiák pontos számítása formálisan kívül esik a KOHN-SHAM-elméleten. Ideális esetben soktest-perturbációs módszerekkel lehetne a gerjesztési energiákat számítani a DFT eredményekből kiindulva, de ez gyakorlatban még nagyon nehézkes elégségesen nagy szupercellára. Az árnyékolt hibridfunkcionálok, amelyek a HARTREE-FOCK-kicserélődést keverik össze a DFT-PBE kicserélődéssel a DFT formalizmuson belül, szigorúan szólva az eredeti KOHN-SHAM-elméleten kívül esnek, mégis jól szimulálják az önkölcsönhatási hiba korrekcióját. A HSE06 hibridfunkcionálban a DFT-PBE funkcionálba 25%-nyi keverési arányt használnak, amelyet úgy választottak meg, hogy a legjobb számított termokémikus adatokat adja vissza, és ezen kívül még egy árnyékolási hosszt is tartalmaz, mint empirikus paramétert, $4,81 \text{ \AA}$, amellyel 13 félvezető általánosított KOHN-SHAM-sajátértékekből számított tiltotsáv értékei a legjobban illeszkednek a kísérleti adatokhoz (a legnagyobb abszolút átlagos hiba csak $0,21 \text{ eV}$ volt) [88, 90]. Megmutatták, hogy az ilyen hibridfunkcionálok nemcsak a tiltotsávot adják vissza jól, hanem a teljes gerjesztési spektrumot nagy energiatartományban sok félvezetőre [91, 271] és emellett jobb sáveltolást adnak különböző félvezetők között [272]. Ez reményt ad arra, hogy a hibákra jellemző gerjesztési energiákat is pontosabban lehet számolni ilyen hibridfunkcionálokkal.

Az általam használt HSE06 hibridfunkcionállal az optimált rácsállandó $3,545 \text{ \AA}$ lett, amely szintén

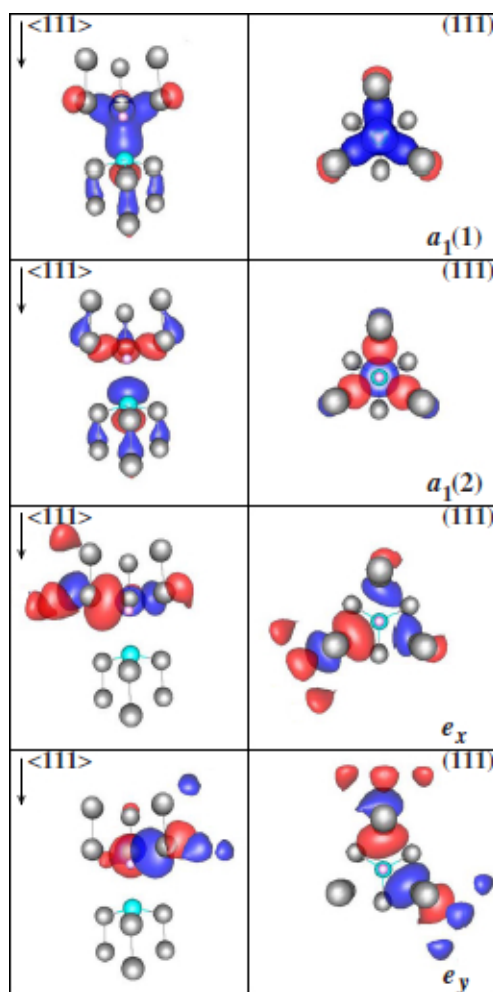
közel van a kísérleti értékhez, csakúgy, mint a DFT-PBE funkcionálé. Ugyanakkor, míg a DFT-PBE a tiltottsávra csak 4,16 eV-t adott, addig a HSE06 funkcionállal számított tiltottsáv 5,43 eV-t, amely nagyon közel van a kísérleti 5,48 eV-hez. Ezért érdemesnek tűnt a nitrogén-vakancia hiba gerjesztését is ezzel a funkcionállal megvizsgálni a spinállapotot megőrző gerjesztési folyamat néhány kérdésének tisztázása érdekében, valamint egy lépést jelenthet annak igazolására, hogy ez az új funkcionál a ponthibákra is megfelelően teljesít.

5.2. A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba a gyémántban: geometria és elektronszerkezet

A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba (NV centrum) geometriai optimalálásának diszkussziójával kezdem az eredmények ismertetését, amelyeket SIESTA számításokkal kaptam spinpolarizációval és szimmetriamegkötés nélkül, DFT-LDA funkcionállal. A hiba automatikusan C_{3v} szimmetriájú lett $S=1$ spinállapottal. A számított egyelektronszinteket a bevezetésben található 5.2 ábrán már megmutattam. Az első szomszéd C és N atomok a vakanciától kifelé relaxáltak. A számított távolság rendre 1,63 és 1,69 Å lett a C és N atomokra. Alapállapotban az N atom jobban kifelé relaxál, mint a C atomok. Megjegyzem, hogy a kapott C-vakancia távolság 0,0002 Å -ön belül egyenlő lett mindenféle szimmetriamegkötés nélkül is. Az N-C kötéstávolság 1,46 Å, míg a C atomok között 1,50 Å lett, amely viszonylag közel van ahhoz az 1,44 és 1,45 Å-höz, amelyet korábban molekuláris klaszterben számoltak DFT-LDA funkcionállal [266]. A lokalizált bázisú módszereknél előfordulhat, hogy helytelenül írják le a vakanciát, ezért a síkhullámbázisit használó VASP programcsomaggal is megvizsgáltam a ponthibát. Alapvetően ugyanezt a geometriát mutatta: a vakanciától 1,62 és 1,68 Å-re voltak a C és N atomok. Így azt a következtetést vontam le, hogy a DZP bázis a konvergált síkhullámbázishoz közeli végeredményt szolgáltatja.

ŁUSZCZEK és munkatársai korábbi munkájukban egy 64-atomos szupercellát alkalmaztak síkhullámbázissal és pszeudopotenciállal 2^3 MP-sémát használva a gyémántbeli NV centrum vizsgálatában [268]. Ebben a tanulmányban kizárólag az első szomszéd atomokat engedték relaxálni a vakancia körül szimmetriamegszorítás nélkül, amelynek végeredményeként közelítőleg C_{3v} szimmetriát kaptak; a legnagyobb eltérés a C-vakancia távolságokban kb. 0,001 Å volt. A C és N atomokra a számított távolságok rendre 1,67 és 1,66 Å voltak, ami ellentétes trendet mutat az általam kapott eredményekkel. Valószínűleg a különbség oka az, hogy az elsőszomszédos relaxáció megkötése helytelen geometriához vezet.

A ponthibához tartozó DFT-LDA állapotfüggvényeket az 5.5 ábrán mutatom. Az egyrészezske-képen alapuló csoportelméleti analízis nagyon jól leírja a ponthiba állapotfüggvényeit. Természetesen a ponthiba állapotai nem csak a vakancia első szomszéd atomjaira lokalizáltak, de a legnagyobb részük valóban ott található. A SIESTA számítás $\alpha \approx 0,7$ -t ad az (5.1) egyenletben feltűnő paraméterre. Ez azt jelenti, hogy a N pályája nagyrészt az $a_1(2) : \phi_2$ hibaszintre lokalizált és egyáltalán nem jelenik meg az e szinteken. Emiatt a nitrogénatom csak kevéssé spinpolarizált a 3A_2 alapállapotban, míg erősen spinpolarizált a 3E



5.5. ábra. A megfelelő ponthibához tartozó számított állapotfüggvények izofelületei a vakancia környékén. A kék (piros) izofelületek az állapotfüggvény negatív (pozitív) értékeit mutatják. A kis rózsaszín kör a vakancia helyét reprezentálja, míg a szürke és ciánszínű golyók rendre a szén és nitrogénatomot. Az atomokat a vakanciától a második szomszédig mutatom. Bal oldali rész: oldalnézet; jobb oldali rész: felülnézet. A teljesen szimmetrikus állapotfüggvény (a_1) mutatja a C_{3v} szimmetriát, míg az elfajult e állapotok nem, mint ahogy az várható. Az állapotfüggvények alakját közvetlenül össze lehet vetni az (5.1) egyenletben szereplő állapotfüggvényekkel, amelyeket a ponthiba csoportelméleti analíziséből kaptam.

gerjesztett állapotban (amikor egy elektront az $a_1(2)$ szintről az e szintre gerjesztünk). Ez jól látható az 5.6 ábrán.

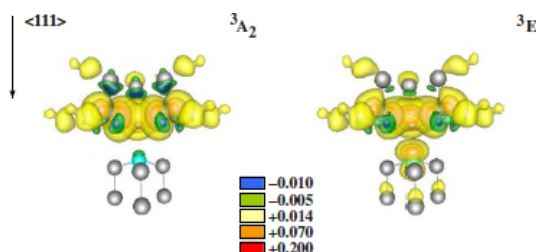
5.3. A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba a gyémántban: a spinállapotot megőrző gerjesztés elmélete

A hiba szerkezetének analízisében arra a következtetésre jutottam, hogy a lógó kötések a vakancia körül nem alkotnak hosszú kötések, ami hajtóereje lehetne a rekonstrukciónak. Ehelyett az atomok a vakanciától kifelé relaxálnak, és megmaradnak az erősen lokalizált lógó kötések a vakancia helye felé

mutatva, megőrizve a C_{3v} szimmetriát. Mivel a kétszeresen elfajult e hibaszint csak részben betöltött, ez egy tipikus szituációt teremt arra, hogy az ún. konfigurációs kölcsönhatás szerepe megnőjön. Ennek megfelelően adódnak a multidetermináns szingulett állapotok az $a_1^2(2)e^2$ elektronkonfigurációban. Az optikai abszorpció a triplett állapotok között jön létre. A 3A_2 alapállapotra kapott DFT-LDA eredményt már előbb részletesen bemutatam. A VASP kódban lehetőség van az egyelektron-állapotok betöltésszámának beállítására és rögzítésére. A 3E állapotot elérhetjük úgy, hogy nulla betöltést írunk elő a $\phi_2 \downarrow$ spinű állapotra és teljes betöltést a $\phi_3 \uparrow$ és $\downarrow$ spinű állapotaira. Ez utóbbi módszert gyakran hívják „kényszerített”-DFT (angolul „constrained DFT” vagy röviden CDFT) számításnak.

Itt érdemes a 162. oldalon levő 5.4 ábrát megnézni. A teljesenergiát mind a 3A_2 alapállapotban, mind a 3E gerjesztett állapotban lehet az atommagok koordinátái szerint optimalni, amely lehetővé teszi, hogy az alapállapot (q_g) és a gerjesztett állapot (q_e) konfigurációs koordinátáit megtaláljuk. A megfelelő energiaminimumokat, E_g -t és E_e -t, ki lehet számítani, ahogy az az 5.4 ábrán látszik. A zérusponthoz tartozó rezgések ($n = 0$ és $m = 0$) megemelik ezeket az energiákat néhány tized elektronvolttal, amelyet zérusponthoz tartozó energiának nevezünk (ZPE, ld. 5.4 ábrát). DAVIES és HAMER a ZPE értékére nagyjából 35 meV-t következtetett ki a mérésekből [33]. Itt fontosnak tartom megjegyezni, hogy az E_g -hez és E_e -hez tartozó ZPE értékek nagyon közel vannak egymáshoz, emiatt a különbségük a meV tartományába eshet. Emiatt az E_g és E_e közötti energiakülönbség nagyon jól becsli meg a ZPL értéket ($A \rightarrow C$ átmenet az 5.4 ábrán). Az $A \rightarrow B$ és $C \rightarrow D$ átmeneteket könnyen számíthatjuk úgy, hogy rögzítjük a koordinátákat rendre q_g és q_e szerint, míg az elektronkonfigurációt megfelelően megváltoztatjuk. Ebben az esetben a ZPE okozta számítási hibát nem lehet elkerülni az $A \rightarrow B$ és $C \rightarrow D$ átmeneteknél, ami azt jelenti, hogy az itt számított értékek valamivel pontatlanabbak lesznek, mint a ZPL-re kapott érték. A számított gerjesztési energiákat (az alapállapot és gerjesztett állapot energiakülönbségét) a PBE és HSE06 funkcionállal az 5.2 táblázatban foglaltam össze. A ZPL értékre LDA funkcionállal 1,710 eV-ot kaptam.

Láthatóan a PBE funkcionállal ugyanolyan alacsony értéket kaptam a ZPL értékre ($\approx 1,71$ eV), mint az LDA funkcionállal, így megállapíthatjuk, hogy a gradiens korrigált funkcionál nem javította az LDA értéket. Ezzel szemben, a HSE06 árnyékolt hibridfunkcionál szinte tökéletes értéket adott, a számított és a kísérleti érték eltérése kevesebb, mint 0,5% lett. A számításból nyilvánvaló, hogy a HSE06 funkcionál



5.6. ábra. A számított spinsűrűség izofelületei az $M_S=1$ állapotban. Bal oldali ábra: 3A_2 állapot; jobb oldali ábra: 3E állapot. A vakancia helyét egy kis rózsaszín körrel jelzem az ábra közepén. A spinsűrűség mindig erősen lokalizált a három C atomon a vakancia körül (narancssárga lebernyegeket az ábrán). Jól láthatóan a N atom csak gyengén polarizált (kis *negatív* spinsűrűség) a 3A_2 alapállapotban, míg erősen polarizált a 3E gerjesztett állapotban, hasonló mértékben, mint a C-atomok (nagy *pozitív* spinsűrűség).

5.2. táblázat. A vertikális abszorpció ($A \rightarrow B$), vertikális emisszió ($C \rightarrow D$) energiák és a zéró-fonon vonal (ZPL), amelyeket PBE és HSE06 funkcionál számításokból kaptam összehasonlítva a [33] referencia mérési eredményekkel (Exp.). A STOKES-eltolódást (S) a vertikális abszorpció és a ZPL között, valamint az ANTI-STOKES-eltolódást (AS) a ZPL és a vertikális emisszió között szintén megadom. Minden értéket eV egységben adok meg.

	ZPL	$A \rightarrow B$	S	$C \rightarrow D$	AS
PBE	1,706	1,910	0,204	1,534	0,172
HSE06	1,955	2,213	0,258	1,738	0,217
Exp.	1,945	2,180	0,235	1,760	0,185

nem csak a tökéletes félvezetők tiltottsávját, hanem a ponthiba belső gerjesztési energiáit is jól visszaadja. A PBE funkcionál a vertikális abszorpció energiáját sem adja jól vissza, amely kb. 0,3 eV-tal alacsonyabb a mértnél. A HSE06 funkcionál itt is csaknem teljesen tökéletes eredményt ad összehasonlítva a méréssel, mert 1,4%-on belül egyezik a kettő. A méréstől való nagyobb eltérés az $A \rightarrow B$ átmenet és a ZPL között nagy valószínűséggel a belső ZPE hiba miatt jelenhetett csak meg. Megjegyzem, hogy a számított STOKES-eltolódás (relaxációs energia) közel van a kísérleti értékhez mind a PBE, mind a HSE06 funkcionálokkal. Ennek az az oka, hogy bármilyen belső hibát a PBE funkcionálban majdnem teljesen kiejtünk a relaxációs energia számításában, mert az két különböző atomi konfiguráció energiakülönbsége azonos elektronkonfiguráció mellett. Azonos elektronkonfiguráció esetén várhatóan a PBE funkcionál önkölcsönhatási-hibája nagyjából egyforma a ponthiba különböző geometriáinál. Itt röviden megjegyzem, hogy a HSE06 funkcionállal kapott spinsűrűség és állapotfüggvények valamivel lokalizáltabbak, mint a PBE funkcionállal kapottak. Például, a vakancia környékén egy $5^3 \text{ \AA}^3$ kockában az integrált spinsűrűség a 3E gerjesztett állapotban rendre 1,61 és 1,64 a PBE és HSE06 funkcionálokkal számítva (ld. 5.3 ábrát). Ez a hibridfunkcionálban feltűnő HARTREE–FOCK-kicserélődésnek köszönhető, ami általában lokalizálja a tisztán DFT-PBE funkcionállal kapott állapotfüggvényeket.

Miután sikerült megállapítanom, hogy a HSE06 funkcionál nagyon pontos eredményeket ad, megvizsgálhattam a vertikális emisszió ill. az ANTI-STOKES-eltolódás problematikáját. A PBE funkcionállal kapott értékek jelentősen eltérnek bármelyik kísérleti adattól (ld. 5.2 táblázatot). A HSE06 érték (1,738 eV) nagyon közel van a DAVIES és HAMER által kapott értékhez (1,760 eV) [33]. Mivel a számításaim csak alacsony hőmérsékleten érvényesek, ezért feltételezem, hogy az alacsony-hőmérséklet közelítés a FRANCK–CONDON-közelítésen túl fennáll erre az átmenetre. Végül arra a következtetésre jutottam, hogy a szokásos mérési körülmények között az ANTI-STOKES-eltolódás értéke 0,185 eV az NV centrumra gyémántban. Erre a hibára a lineáris-csatolás közelítés nem érvényesül. A STOKES-eltolódás és az ANTI-STOKES-eltolódás közötti különbség $\approx (0,235 - 0,185) \text{ eV} = 0,050 \text{ eV}$ a kísérletben nagyon közel van a HSE06 értékhez, $(0,258 - 0,217) \text{ eV} = 0,041 \text{ eV}$. Ez azt jelenti, hogy a PES alakja kissé különbözik az alap- és gerjesztett állapotokban, így a hozzátartozó rezgési módusok is.

Az egyetlen meg nem értett körülmény egy friss mérésben kapott, sokkal kisebb értékű ANTI-STOKES-eltolódás (0,065 eV) [270]. Ebben az esetben a következő hipotézisem van: a nagy energiasűrűségű gerjesztés a minta lokális felmelegítéséhez vezet azon a helyen, ahová a lézerefényt fókuszálták. A minta lokális felmelegítése megtöri az alacsony-hőmérséklet közelítést, és magasabb energiájú fonon (rezgési) állapotok

töltődnek be a gerjesztett elektronkonfigurációban ($m = 0$ helyett $m = 2$ az 5.3 ábrán). Ez meg tudja magyarázni, hogy a 10 K-en, de nagy energiasűrűség mellett, miért nagyobb a vertikális emisszió energiája, mint 77 K-en, de alacsony energiasűrűség mellett. Nagy valószínűséggel a 3E gerjesztett állapot fonon vagy lokális rezgési módusai jelentős szerepet játszhatnak a gerjesztés folyamatában.

A spintronikai alkalmazások szempontjából a gerjesztés folyamata mellett az elektronspin és magspin közötti hiperfinomkölcsonhatás játszik fontos szerepet az NV centrumban. A következő fejezetben ezt tárgyalom részletesen.

5.4. A negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba a gyémántban: hiperfinomkölcsonhatás alap- és gerjesztett állapotban és azok következményei a spintronikai alkalmazásokban

A hiperfinomkölcsonhatás tárgyalása előtt szeretném ismertetni azon kísérleti tényeket és elméleti számításokat, amelyek még *számításaim megkezdése előtt* ismertek voltak.

5.4.1. Az alapállapot vizsgálata

A bevezetőben említettem, hogy az NV centrum a gyémántban egy nagyon ígéretes jelölt a szobahőmérsékleten működő kvantumbit szilárdtest-eszközök megvalósítására (ld. [48] hivatkozást és az ottani hivatkozásokat). A kvantumbit az alapállapot nem-zéró ($S=1$) elektronspinje, amely kölcsönhatásba tud lépni a környező ${}^{13}\text{C}$ izotópok $I=1/2$ magspinjével a hiperfinomkölcsonhatáson keresztül. A ${}^{13}\text{C}$ izotópok természetes előfordulási valószínűsége kb. 1,1% , így feltételezhetjük, hogy a gyémánt mintákban is ugyanez az előfordulási valószínűség. A hagyományos EPR mérésekben az EPR abszorpciós jelet a gyémántbeli hibák *sokaságára* kapják meg. A mintának elég vastagnak kell lennie az abszorpciós méréshez és a hibák koncentrációjának is elég nagynak kell lennie. Végül, nagyszámú hibát mérnek ki egyszerre EPR méréssel, így statisztikát lehet alkalmazni a mért adatok analízisében. Ha a spinsűrűség erősen lokalizált három *szimmetrikusan ekvivalens* C atomon (ld. 5.6 ábrát), akkor egy ${}^{13}\text{C}$ atom megtalálási valószínűsége közöttük kb. 3,2%. Közülük kettő vagy három ilyen izotóp megtalálásának elhanyagolhatóan kicsi a valószínűsége. Az $I=1/2$ magspin miatt a hiperfinom kölcsönhatás két vonalra hasad $I_z = 1/2$ -del és $I_z = -1/2$ -del, és emiatt az intenzitás aránya a fő EPR vonal (nincs ${}^{13}\text{C}$ atomhoz köthető hiperfinomkölcsonhatás) és a ${}^{13}\text{C}$ izotóphoz köthető hiperfinom vonal között nagyjából 1,5% lesz. Ez a ${}^{13}\text{C}$ hiperfinomkölcsonhatás ki-mutatását az EPR mérésekkel nehezé teszi, mivel a jel/zaj viszonyának nagyon jónak kell lennie és az EPR jelnek elég erős intenzitásúnak és stabilnak kell lennie, hogy a ${}^{13}\text{C}$ izotópok szatellit hiperfinomvonalait ki tudják mérni.

Az NV centrumban LOUBSER és VAN WYK észlelték ${}^{13}\text{C}$ hiperfinomvonalakat EPR méréssel, amelyek két csoportban három szimmetrikusan ekvivalens C atomra utaltak [257, 273]. A nagyobb hiperfi-

nomállandókat az NV centrum C lógó kötéseinek tulajdonították. Emellett, a ^{14}N izotóp hiperfinomállandóját mérték ki az NV centrumban EPR és ENDOR mérésekkel [257, 274]. A legjobb tudomásom szerint más ^{13}C izotópot nem mértek ki korábban EPR méréssel. Az EPR mérésekből bizonyos közelítések mellett meg lehet becsülni, hogy a párosítatlan elektron állapotfüggvénye mennyire lokalizált a vakancia környezetében. HE és munkatársai azt becsülték, hogy a spinsűrűség rendre 72%-kal és 0,2%-kal lokalizált a C lógó kötésekre és a nitrogén atomra, amely szerint 28%-nyi fog elterülni a rácsban [274]. WRACHTRUP és munkatársai azt tételezték fel, hogy a spinsűrűség exponenciálisan csökken a vakancia helyétől növekvő távolságban [34]. Mivel a hiperfinomállandók durván arányosak a spinsűrűséggel (ld. (3.4) egyenletet), ebből az következik, hogy 9 vagy több C atomnak lenne 70 MHz környékén a hiperfinomállandója, míg a távolabbi atomok között 10 MHz-nél kisebb hiperfinomállandók lennének. Ez a felvetés azonban nem teljesen konzisztens a már korábbról ismert EPR adatokkal, mivel 5,4 G (≈ 15 MHz) izotróp hiperfinomfelhasadást mértek ki három ^{13}C izotópra [273], és a 70 MHz hiperfinomfelhasadás bizonyosan mérhető lenne EPR-rel, mivel azt nem takarná el a fő EPR vonal kiszélesedése.

Az NV centrum elméleti vizsgálatában ŁUSZCZEK és munkatársai azt mondták [268], hogy *ab initio* számításaikkal alá tudják támasztani WRACHTRUP és munkatársai [34] javaslatát. A geometriaoptimalást szimmetriamegkötés nélkül a vakancia első szomszéd atomjaira végezték el 64 atomos szupercellában. Ezen megkötés jogosságát már részben érintettem korábban; ezzel a megszorítással a C_{3v} szimmetriát majdnem megkapták, de a számított FERMI-KONTAKT-kölcsönhatás több, mint 10%-kal különbözött a három C lógó kötéseire (ld. a 2. táblázatot [268] referenciában). Ez arra utal, hogy a spinsűrűség nem volt eléggé konvergens abban a számításban, hiszen a C_{3v} szimmetriától való kis eltérés a geometriában nem indokol ilyen nagy eltérést a hiperfinomtérben. Ugyanezek a szerzők a FERMI-KONTAKT-kölcsönhatást kiszámították a vakanciától 2,5 Å-re levő C atomokra is. A publikált értékek egy nagyságrenddel voltak kisebbek, mint a C lógó kötéseknek megfelelő értékek, amelyből azt a következtetést vonták le, hogy a spinsűrűség és az annak megfelelő hiperfinomállandók gyorsan lecsengenek a vakancia helyétől távolabb eső C atomokon.

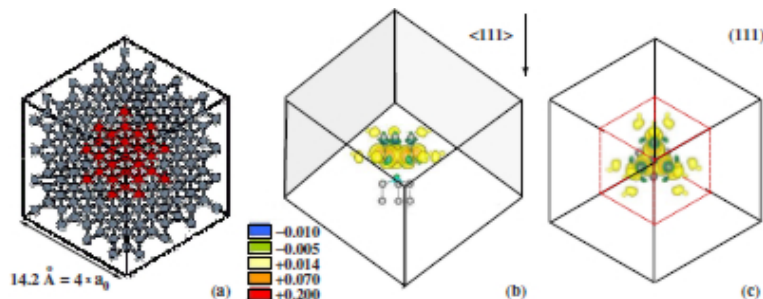
A három C lógó kötésének hiperfinomállandójában talált inkonzisztencián túl meg kell említenem még néhány dolgot ŁUSZCZEK és munkatársai eredményeivel kapcsolatban [268]:

- (1) A szerzők a *hiperfinomteret* adták meg, és nem a *hiperfinomállandókat*. Ugyanakkor a konverziós faktor a hiperfinomtérről, – amely a mágneses sűrűség az atomon és ezt a számot kapjuk meg közvetlenül a számításokban –, a hiperfinomállandóra nem egyértelmű; ezért nehézkes a számított értékeket összehasonlítani a kísérleti adatokkal.
- (2) Csak a FERMI-KONTAKT-kölcsönhatást számították ki, míg a dipól-dipól kölcsönhatás szintén fontos lehet; ezt már a C lógó kötésekre vonatkozó kísérleti eredményekből is tudni lehet [257, 273].
- (3) A távolabbi szénatomok hiperfinomállandói nagyon fontosak lehetnek a kvantumbit alkalmazásokban, így a vakanciától távolabbra eső C atomokra is ki kell számítani a hiperfinomállandókat.

Mindezek alapján kijelenthetem, hogy a spinsűrűség jellege és a megfelelő hiperfinomkölcsönhatás a ^{13}C izotópokkal részleteiben még ismeretlen volt a számításaim megkezdése előtt, annak ellenére, hogy kulcs-

fontosságú ezek ismerete.

Az alábbiakban először az alapállapotban kapott eredményeket ismertetem, amelyet DFT-LDA számításokkal kaptam. Az 512 atomos szupercellában az 5.7 ábrán mutatom a számított spinsűrűség eloszlását. Ahogyan az várható volt, a spinsűrűség erősen lokalizált a három C lógó kötés körül (narancssárga leber-



5.7. ábra. (a) Az 512 atomos köbös szupercella az összes C atommal. A 64 atomos szupercellába eső atomokat piros golyókkal jelölöm. A DFT-LDA számításban kapott szupercella méretét Ångströmben és a konvencionális köbös cella rácsállandójának egységében is megadom. (b) A számított DFT-LDA spinsűrűség izofelületei az $M_S=1$ alapállapotban. Az atomokat csak a vakancia második szomszédjáig mutatom. (c) Az $\langle 111 \rangle$ irányból nézve látható C_{3v} szimmetriájú spinsűrűség, amelyet a megadott színezett kontúrokban rajzoltam ki. A fekete vonalak mutatják az 512-atomos szupercella méretét, míg a piros vonalak a 64 atomos szupercella határait mutatják.

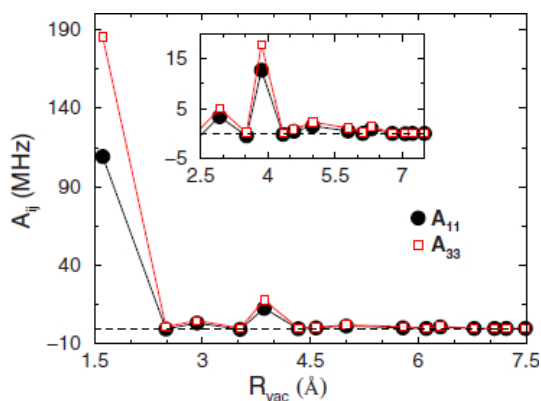
nyegeket az ábrán). A *nitrogén atomon a spinsűrűség negatív*. Ahogy azt a korábbi analízisben bemutattam, a spinsűrűség nagyrészt a spinpolarizált e szint pályáiból származik, amelyek a C lógó kötésre lokalizáltak, és szimmetriaokok miatt az N atomhoz köthető pályák nem jelennek meg az e szinten. A kicsi negatív spinsűrűség az N atomon a törzsállapot polarizációjával magyarázható: mivel a ^{14}N BOHR-magnetonja pozitív, emiatt a FERMI-KONTAKT-kölcsönhatás negatív lesz (ld. 5.3 táblázatot). Összességében, a spinsűrűség az (111) síkban terjed szét az N atom felett (5.7 ábra szerint). Nem található mérhető hiperfinomállandó a N atom alatti C atomokon. LOUBSER és VAN WYK azon hipotézise [273], hogy a mért 15 MHz-es ^{13}C izotróp hiperfinomfelhasadás az N atomhoz kötő C atomoktól származik, számításaim nem támasztják alá. Az 5.3 táblázat mutatja, hogy a spinsűrűségnek van egy lokális maximuma $R_{\text{vac}} \approx 3,9$ és $5,0$ Å-nél, ahol R_{vac} a vakancia helyétől való távolság. $R_{\text{vac}} > 6,3$ Å-re a számított DFT-LDA hiperfinomállandók 1 MHz alá kerülnek, ami azt jelenti, hogy $R_{\text{vac}} \approx 2 \times a_0$ -ra a spinsűrűség gyakorlatilag eltűnik. Láthatóan a 64 atomos szupercella túl kicsi, hogy ezeket a tulajdonságokat megmutassa a spinsűrűség mesterséges átfedése miatt, amelyet a szupercella periódikus határfeltétele okoz. Azt találtam, hogy a spinsűrűség nem monoton módon cseng le, mint egy exponenciális függvény, hanem egy hullámcsomaghoz hasonlóan oscillál, ahogy azt az 5.8 ábrán mutatom.

Fontos összehasonlítani a számított hiperfinomértékeket az ismert kísérleti adatokkal és megbecsülni a számítások pontosságát. Erre a célra az N atom nem a legjobb választás, mert annak hiperfinomállandói nagyon kicsik és csak az indirekt spinpolarizációból származnak. Ahogy azt említettem, a dipól-dipól kölcsönhatásban van a közelítésből származó $\approx 0,3$ MHz bizonytalanság, ezért olyan hiperfinomállandó értékeket ésszerű választani, amelyek lényegesen nagyobbak, mint ez a határeset. Ennek megfelelően, azokra az értékekre végzem el az összehasonlítást, amelyek nagyobbak, mint 2 MHz. A C lógó

5.3. táblázat. A DFT-LDA-val számított hiperfinomtenzorok főértékei (3-5 oszlop) összehasonlítva a mért kísérleti adatokkal a számításaim megkezdése előtt (6-8 oszlop) MHz egységben. A három főérték átlaga adja a Fermi-kontakt tagot. A Fermi-kontakt tag és főértékek közötti különbség adja a dipól-dipól tagot. Csak a 2 MHz-nél nagyobb hiperfinomértékkel bíró atomokat mutatom. A szimmetrikusan ekvivalens C atomok számát az első oszlopban tartalmazza, távolságukat a vakancia helyétől a második oszlop Å egységben. A ^{14}N kísérleti adatot a [273, 274] referenciákból vettem. A ^{13}C -re vonatkozó kísérleti adatokat a [273] referenciából vettem. Az EPR mérések csak a hiperfinomállandók abszolútértékeit mérik közvetlenül, amelyet a $\pm$ jellel jelzünk a kísérleti értékeknél. A számított hiperfinomtenzorokat össze lehet vetni a spin-echo mérések eredményeivel (ld. a szöveget).

Atom	R_{vac}	A_{11}	A_{22}	A_{33}	A_{11}^{exp}	A_{22}^{exp}	A_{33}^{exp}
^{14}N	1,68	-1,7	-1,7	-1,7	$\pm 2,1$	$\pm 2,1$	$\pm 2,3$
3C	1,61	109,5	110,2	185,4	± 123	± 123	± 205
6C	2,47	-4,8	-3,7	-1,5			
3C	2,49	-7,4	-7,3	-5,8			
6C	2,90	2,8	3,3	4,6			
3C	2,92	1,4	2,4	2,9			
3C	2,93	3,4	4,7	4,9			
6C	3,85	13,5	14,2	19,4			
3C	3,86	12,8	12,8	18,0	$\pm 15,0$	$\pm 15,0$	$\pm 15,0$
6C	4,99	2,6	2,7	3,8			
3C	5,00	1,5	1,5	2,2			

kötéseinek számított DFT-LDA hiperfinomállandóit összehasonlítva a mérttel mind a FERMI-KONTAKT-kölcsönhatás, mind a dipól-dipól kölcsönhatás esetén a pontatlanság 10%-on belül van. Ez a DFT-LDA szupercella módszerben szokásosnak tekinthető (ld. a korábbi számításaimat tömbi SiC-ben). A következő alfejezetben bemutatom, hogy a DFT-PBE számítás ezen a pontosságon tudott javítani. Itt az érthetőség kedvéért a DFT-PBE számításokat nem írom le, mert az elmondani kívánt következtetéseken nem változtatnak, viszont kevésbé lehetne követni az eredményeket. A DFT-LDA számításban a FERMI-KONTAKT-kölcsönhatás és a dipól-dipól kölcsönhatás aránya nagyon jól egyezik a C lógó kötések kísérleti adatával. Ez azt mutatja, hogy a DFT-LDA nagyon jól leírja a spinsűrűség alakját. Ez az arány arra utal, hogy a p függvények nagyjából 90%-ban dominálnak a lógó kötésekben, így azok jobban p típusúak, mint egy sp^3 hibrid. Ennek oka nagy valószínűséggel a C atomok kifelé relaxációja a vakancia helyétől. A kirajzolt állapotfüggvények az 5.5 ábrán (166. oldal) valóban nagyon erős p hozzájárulást mutatnak az e szinten, míg a gömbszimmetrikus s pályák hozzájárulása csekély. Az állapotfüggvények alakját közvetlenül össze tudjuk hasonlítani az (5.1) egyenletben javasolttal, amelyet a csoportelméleti analízis és a hiba-molekula diagramm segítségével kaptam. Az $a_1(1)$ állapot mindhárom szénatom és a nitrogén atom p pályáinak kombinációja ugyanavval az előjellel az állapotfüggvényben (mindegyik σ_i , $i = 1 - 4$ -re), amelyet a kék izofelület mutat, amely mindegyik atomot körülveszi. Hasonlóképpen az $a_1(2)$ állapot is az összes vakanciabeli első szomszéd kombinációjából áll elő. Ebben az esetben az állapotfüggvény előjele különbözik a szénatomokon és a nitrogén atomon, ahogy azt a különböző színű izofelületek mutatják az 5.5 ábrán. Ezzel szemben, az e_x és e_y pályák kizárólag a szénatomok lógó kötéseiből alakulnak ki. Az előbbiben mindhárom szénatom lógó kötése részt vesz, ahogy azt a kék és piros izofelületek mutatják, míg az utóbbi



5.8. ábra. Az A_{11} és A_{33} hiperfinomtenzorok változása a vakancia helyétől vett távolság (R_{vac}) függvényében a három szimmetrikusan ekvivalens C atom csoportjaira (3C). A betűzött ábrában a változásokat finomabb skálán is mutatom. A hat szimmetrikusan ekvivalens C atom csoportok variációja szorosan követi az ábrázolt 3C-jét.

esetében csak kettőjük (σ_2 és σ_3 az 5.5 ábrán) vesz részt az állapot kialakításában.

Egy 15 MHz-es ^{13}C hiperfinomfelhasadást is mértek az EPR spektrumban [273], de az NV centrum mért spektrumát nem mutatták meg részletesen, emiatt nehéz kommentálni a mérés pontatlanságát. Ebben a tanulmányban azt állították, hogy a hiperfinomfelhasadás izotróp, azaz a dipól-dipól tagja elhanyagolható, illetve a hiperfinom szatellit relatív intenzitása a fő EPR vonalhoz képest három szimmetrikusan ekvivalens szénatomra utal [273]. Ennek a jelnek a valószínű jelöltjét a vakancia harmadik szomszédjánál találtam meg $R_{vac}=3,86 \text{ \AA}$ -nél. Ezen atomokhoz tartozó spinsűrűséget mint sárga lebernyegeket mutatom a kis zöld lebernyegek felett a legmagasabb helyen oldalnézetből az 5.7 ábrán. A számított anizotróp hiperfinom kölcsönhatás kb. 3-4 MHz. Ha a mérésben levő bizonytalanság a vonalkiszélesedés miatt eléri ezt a tartományt, akkor a jelet izotrópnek észlelhetnék. Ugyanakkor a számításaim rávilágítottak arra, hogy hat további C atomnak van hasonló hiperfinomfelhasadása a harmadik szomszédságban $R_{vac}=3,85 \text{ \AA}$ -nél. Ez a hat sárga lebernyegnek felel meg, amely laterálisan terjed szét legtávolabb a vakancia helyétől, és a legjobban az $\langle 111 \rangle$ irányból lehet látni az 5.7 ábrán. Ez azt jelenti, hogy a hat szénatomtól származó hiperfinomfelhasadást egyszerre kellett volna mérni a másik háromtól származóval. Mivel a két atomcsoport hiperfinomállandói közötti különbség kicsi, a hat atomos csoport elfedné a három atomos csoport jelét, amely a vonalkiszélesedés miatt effektíve hat szénatomos csoportot mutatna. Én azt javasoltam [275], hogy az EPR spektrum ezen részét újra meg kellene vizsgálni. A 7-8 MHz-ű ^{13}C hiperfinomfelhasadás szintén mérhető lenne EPR-rel, míg a többi jel talán túl kicsi, és így a kiszélesedő fő EPR vonal elfedi.

A közelmúltban egyedi NV centrumokat is detektáltak spin-echo mérésekkel [40, 48]. Ezen belül hat gyémántbeli NV centrum eredményeit tették közzé [40]. A spin-echo mérésekben az elektronspinnel összefonódott közeli ^{13}C atommagok koherens állapotait detektálták. Az összefonódott állapot az elektronspin és a ^{13}C izotóp magspinek közötti hiperfinomkölcsönhatás miatt jön létre. A létrejövő spin-echo jelek gyorsan oszcilláló függvényt mutatnak beburkolva egy lassabban oszcilláló függvénybe [40]. A szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy a gyors modulációs frekvencia az elektronspin effektív mágneses sűrűsége miatt alakul ki, amelyet a ^{13}C atommag érez, és ami nem más, mint a hiperfinomkölcsönhatás. A modulációs frekvenciát jól közelíthetjük mint a szimmetriatengelyre projektált hiperfinomtenzor normáját,

amely a következő összefüggésre vezet a számításaimban használt formalizmusban:

$$\omega^{(X)} = |\hat{\mathbf{u}}_{-}[111] \times \mathbf{A}_{ij}^{(X)}|, \quad (5.2)$$

ahol $\hat{\mathbf{u}}_{-}[111]$ a megfelelő projekciós vektor, míg $\mathbf{A}_{ij}^{(X)}$ az X atommag hiperfinomtenzora. Mivel a teljes $\mathbf{A}_{ij}^{(X)}$ tenzort kiszámítom (ld. a (3.4) egyenletet), emiatt a modulációs frekvencia számítása magától értetődő. Négy egyedi NV hibára tették közzé a mért modulációs frekvenciákat (ld. 4B ábrát a [40] referenciában). Egyetlen modulációs frekvenciát mértek ki minden egyes NV centrumban rendre ≈ 2 MHz-nél, ≈ 4 MHz-nél, ≈ 9 MHz-nél és ≈ 14 MHz-nél; így ezekben az NV centrumokban egy közeli ^{13}C izotóp hiperfinomkölsönhatását mérték ki [40]. Hasznos lenne összehasonlítani az EPR-rel és spin-echo technikával kimért hiperfinomállandókat, amely a CHILDRESS és munkatársai [40] által kifejlesztett elméletet még jobban igazolni tudná. Ahogyan azt korábban elmagyaráztam, a hagyományos EPR eszközöknek vannak korlátai a ^{13}C izotópok észlelésében. ^{13}C izotóppal dúsított minták nagyon hasznosak lehetnének ilyen szempontból, mert így kísérletileg részletesebben meg lehetne vizsgálni a ^{13}C izotóphoz köthető hiperfinom jeleket az EPR spektrumban.

A legnagyobb ^{13}C hiperfinomállandó olyan nagy modulációs frekvenciával rendelkezik, amely túl hatalmas ahhoz, hogy spin-echo méréssel detektálni lehessen. Azonban az EPR spektrumban emellett észleltek 15 MHz-es izotróp hiperfinomfelhasadást is [273]. Az izotróp jel azt jelenti, hogy a modulációs frekvencia is 15 MHz körül van. Ez nagyon közel van a ≈ 14 MHz körüli modulációs frekvenciához [40]. Az 5.3 táblázatban összegyűjtött számított hiperfinomtenzorokból arra következtettem, hogy ez a jel az $R_{\text{vac}}=3,86$ Å-nél levő egyik, a vakancia helyétől harmadik szomszéd C atomtól származik. A számított modulációs frekvencia ≈ 16 MHz, amely közel van a mérthez figyelembe véve a számítási módszerből adódó korlátokat. A 9 MHz-es spin-echo jel csak az $R_{\text{vac}}=2,49$ Å-nél levő atomoktól származhatott, és más szomszédos atomok hozzájárulását biztosan elhanyagolhatjuk. Ezen a módon a 9 MHz-es jelet sikerült azonosítanom. A 4 MHz-es spin-echo jel származhat $R_{\text{vac}}=2,90$ Å vagy $R_{\text{vac}}=2,93$ Å távolságra levő atomtól, figyelembe véve a számítási módszerből eredő bizonytalanságot. Az első esetben hat szimmetrikusan ekvivalens szénatom tartozik hozzá, míg a második esetben három szimmetrikusan ekvivalens szénatom. Meglehetősen bonyolult, ha nem lehetetlen, az 1 MHz-es spin-echo jelek eredetének megértése, amely a számítási pontosság határán van. Mindenesetre a számítások azt jelzik, hogy legalább tizenkét szénatomból ered a mért spin-echo jel. A legtöbbjük messze van a vakancia helyétől de néhány közülük közelebb van, mint azok az atomok, amelyek ≈ 14 MHz hiperfinomtenzorral rendelkeznek, mint ahogy az az 5.8 ábrán látható.

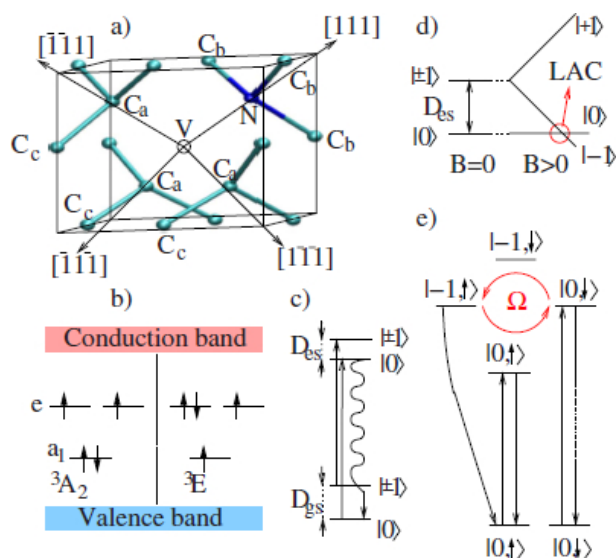
A szimmetrikusan ekvivalens atomok száma szintén jellemző az egyedi hiperfinomállandókra, és így a modulációs frekvenciára. A C_{3v} szimmetria miatt a három vagy hat szénatomból alkotott geometria azonos egymással. A spin-echo technikával mért modulációs frekvenciák segítenek abban, hogy a vakancia körüli ekvivalens atomokat azonosítsuk. A négy minta egy nagyon limitált halmazát adja az analízisnek, így a ^{13}C izotópok aránya ezekben a mérésekben nem használható ilyen statisztikai elemzésre. Sokkal

nagyobb számú NV centrumra lenne szükség a spin-echo mérésekben, hogy a ¹³C izotópok jeleinek relatív feltűnését használhassuk fel a gyémántrácsban levő egyedi atomok azonosításában.

Itt megjegyzem, hogy erre a mai napig nem került sor. Viszont a következő fejezetben bemutatok egy *általánosan javasolt módszert*, amely segítheti az egyedi atomok azonosítását is.

5.4.2. A gerjesztett állapot vizsgálata

Mint korábban említettem, a magspinek polarizációját az ún. szintek nem-találkozó kereszteződésével (LAC mechanizmus) is el lehet érni az NV centrum gerjesztett állapotában. Az LAC mechanizmust együtt szeretném ismertetni a gerjesztett állapot leírásával. Az LAC mechanizmust szobahőmérsékleten idézték elő. Közelmúltbeli kísérletek megmutatták [276], hogy a szobahőmérsékleten a gerjesztett ³E állapot spin-pálya felhasadása megszűnik a rezgések hatására, és csak az elektron spin-spin felhasadás lép fel. Ekkor kialakul egy a spin és a pálya szerint kétszeresen degenerált $M_S=0 \equiv |0\rangle$ állapot ill. energiában felette egy négyszeresen degenerált $M_S=\pm 1 \equiv |\pm 1\rangle$ állapot, amelyet $D_{es}=1,42$ GHz nulltérfelhasadási állandó választ el egymástól [277, 278] (ld. 5.9d) ábrát). Az „es” jelzéssel a gerjesztett állapotot („excited state”) jelzem, illetve a hozzátartozó fizikai mennyiségeket azzal indexelem. Ha a fenti ES állapotban egy külső állandó (pozitív) mágneses teret kapcsolunk, akkor a $|\pm 1\rangle$ állapotok ZEEMAN-felhasadást szenvednek, ahogyan az 5.9d) ábrán látszik. A mágneses tér egy bizonyos értékénél a $|-1\rangle$ és $|0\rangle$ energiaszintek keresztezhetik egymást, míg a $|1\rangle$ állapot energiában eltávolodik ettől a két állapottól. Mint ahogy azt alább bemutatom, az elektronspin és magspin kölcsönhatása miatt ezen energiaszintek kereszteződésénél egy kis tiltott energiatartomány alakul ki, azaz szintek nem-találkozó kereszteződéséről van szó, röviden LAC mechanizmus lép fel, mely mechanizmus elvezethet bizonyos magspinek polarizációjához az NV centrum optikai gerjesztése során, miközben a fenti mágneses teret használjuk. A ³A₂ alapállapotban (GS) szintén elektron spin-spin kölcsönhatás lép fel $D_{gs}=2,88$ GHz értékkel [257], amely szétválasztja a $|0\rangle$ és $|\pm 1\rangle$ alszinteket. A korábban elmondottak szerint az optikai gerjesztés folyamán a rejtett szingulett állapotoknak köszönhetően az alapállapot $|\pm 1\rangle$ állapotokról gerjesztett elektron is túlnyomóan a $|0\rangle$ alapállapotba relaxál vissza. Ez a folyamat részleteiben pontosan nem ismert, de 5.9c,e) ábrán jelzem ezt a jelenséget, amely a magspin polarizációjában szerepet játszik az 5.9e) ábra szerint. Itt fontos megjegyezni, hogy az LAC jelenséget ¹⁵N-nel bombázott NV centrumban mutatták ki [277, 278], először csak a ¹⁵N-re [277], majd később egy ¹³C-re [278] is kimutatták a magspin polarizációját. A ¹⁵N BOHR-magnetonja *ellentétes előjelű* a gyakran előforduló ¹⁴N BOHR-magnetonjához képest. A ¹⁵N-nek a magspinje $I = 1/2$, és a kvantálási tengelye mentén $\uparrow$ és $\downarrow$ állapotai vannak. Ezt könnyebb kezelni, mint az $I = 3/2$ magspinű ¹⁴N-t, emiatt választották az előbbi a magspinek polarizációjának vizsgálatára. Az ellentétes előjel miatt az alapállapotban a DFT-LDA számítás szerint a ¹⁵N hiperfinomállandók pozitívak kell, hogy legyenek (ld. 5.3 táblázatot). Ennek az az oka, hogy az alapállapotban a számított spinsűrűség *negatív* a nitrogén atomon, ahogy azt korábban részletesen elmagyaráztam. Mivel a ¹⁵N BOHR-magnetonja szintén negatív, emiatt a hiperfinomállandók végül pozitívak lesznek. Korábbi mérésekben észlelték a ¹⁵N hiperfinomkölcsönhatást, de



5.9. ábra. a) A számításomban használt orientációban ábrázolt nitrogén-vakancia (NV) centrum geometriája. A vakancia helyét egy üres körrel is jeleztem. A szövegben felbukkanó C_d atomokat itt nem ábrázoltam; azok a C_c atomok első szomszédjai. b) A sematikus egyelektron-kepe a magasspinű $M_S=1$ alapállapotnak ($^3A_2, GS$) illetve gerjesztett állapotnak ($^3E, ES$). A vegyérték- („Valence band”) és vezetési („Conduction band”) sávokat szintén jeleztem. c) A 3A_2 és 3E állapotok finomszerkezete szobahőmérsékleten az elektron spin-spin kölcsönhatásnak köszönhetően. A nulltérfelhasadási állandók $D_{gs}=2,88$ GHz [257], $D_{es}=1,42$ GHz [277, 278]. Az optikai gerjesztés alatt a fluoreszcencia túlnyomóan az $M_S=0$ alapállapotra ($|0\rangle$) aktív a $|\pm 1\rangle$ ES állapotok és a multi-determináns szingulett állapotok (nem mutatom az ábrán) közötti nem-sugárzásos átmenet következtében. d) LAC várható a $|0\rangle$ és $|-1\rangle$ állapotok között megfelelő állandó mágneses tér mellett. e) Egyszerűsített energiaszint diagramm a ^{15}N $|\uparrow\rangle$ és $|\downarrow\rangle$ magspinállapotokhoz tartozó hiperfinomszerkezetet is mutatva az adott mágneses térhez tartozó LAC tartományban. Az LAC mechanizmusnál az Ω precessziós frekvencia a $|0, \downarrow\rangle$ és $|-1, \uparrow\rangle$ gerjesztett állapot alszintjei között magspin átugráshoz vezethet, amelyet átvihetünk az alapállapotba a nem-sugárzásos átmenet során (hajlított nyíllal jelképezve).

annak előjelét *közvetlenül* nem tudták kimérni [274, 279]. E szerzők automatikusan pozitív spinsűrűséget feltételeztek [274, 279], emiatt hibásan negatív ^{15}N hiperfinomállandót adtak meg az NV centrum alapállapotában. Ez az LAC mechanizmus megértésében később zavart okozott. Például FUCHS és munkatársai az LAC mechanizmusában rájöttek arra, hogy az alap- és gerjesztett állapotban a ^{15}N hiperfinomállandói különböző előjelűek, így pozitív értékeket használtak a gerjesztett állapotra [277]. BATALOV és munkatársai szintén a hibás negatív értéket tételeztek fel ^{15}N hiperfinomállandóra alapállapotban [278]. FUCHS és munkatársai az LAC mechanizmus segítségével az NV szimmetriatengelyével párhuzamos hiperfinomállandó értékre ≈ 60 MHz-et kaptak [277], amely nagyjából $20\times$ akkora, mint alapállapotban (≈ 3 MHz [279]). Mivel alapállapotban a ^{15}N hiperfinomkölcsönhatás közel izotróp, ezért BATALOV és munkatársai szintén izotróp hiperfinomkölcsönhatást feltételeztek az LAC mechanizmusban [278]. Ugyanakkor a korábbi DFT-LDA számításaimban is látszott, hogy a gerjesztett állapotban az N atom sp^3 jellegű lógó kötése spinpolarizált (ld. 5.6 ábrát), így várhatóan az anizotrópia *nem* elhanyagolható ebben az esetben.

A különböző magspinekhez kapcsolódó hiperfinomtenzorok *változása* az alap- és gerjesztett állapotok között fontos a dekoherencia jellegének a tisztázásában is [50, 51]. A felállított elméletek ismertetése meghaladja e disszertáció kereteit. Azt szeretném kiemelni, hogy bizonyos közelítések mellett kétféle módon

léphet fel dekoherencia annak következtében, hogy a gerjesztés hatására az adott magspin hiperfinomtenzor nagysága és/vagy orientációja megváltozik [51]: amennyiben a hiperfinomtenzor orientációja *nem* változik meg, csak a főértékei, akkor az ún. sztochasztikus fázisakkumuláció a felelős a dekoherenciáért, ha az orientációja is változik, akkor spin-átugrás jelensége is fontossá válik a dekoherenciában.

Az elmondottak alapján látszik, hogy az alapállapot mellett a gerjesztett állapot vizsgálata is nagyon fontos az NV centrum spinjeinek manipulálásában. Mivel a gerjesztett állapotra viszonylag kevés kísérleti információ áll rendelkezésre, ezért fontosnak tartottam, hogy lehetőleg minél pontosabban tudjam kiszámítani a gerjesztett állapotban a hiperfinomállandókat. A DFT-PBE funkcionálban azt kaptam, hogy a rácsállandó nagyon közel van a kísérleti értékhez, és ez avval kecsegtetett, hogy a számított hibageometria is közel lesz a kísérlethez, és így talán pontosabb számokat kaphatok a hiperfinomállandóra is. Itt megjegyzem, hogy a DFT-LDA számításaim publikálása után közzétettek egy új EPR mérést az NV centrum alapállapotáról [280], amelyben pontosabban ki tudták mérni a ¹³C hiperfinomállandókat. A DFT-PBE számításokkal kapott eredményeket az 5.4 táblázatban foglaltam össze. Láthatóan a C_a és C_d atomokon

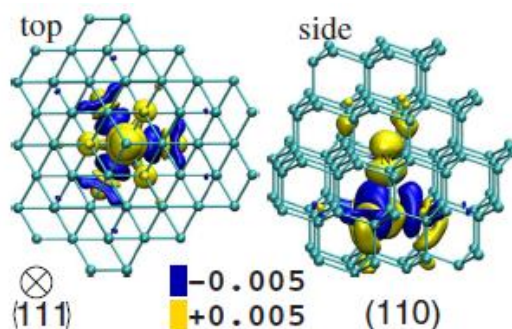
5.4. táblázat. ³A₂ alapállapot (2-5 sorok) szemben ³E gerjesztett állapot (6-8 sorok). A hiperfinomtenzorok DFT-PBE funkcionállal számított adatai (2-6 oszlopok) összehasonlítva az ismert kísérleti adatokkal (7-11 oszlopok) MHz egységben. A kísérleti adatokat [277, 280] referenciákból vettem. Az atomokat az 5.9 ábra szerint címkéztem.

Atom	A ₁₁	A ₂₂	A ₃₃	θ	φ	A ₁₁ ^{exp}	A ₂₂ ^{exp}	A ₃₃ ^{exp}	θ ^{exp}	φ ^{exp}
¹⁵ N	2,7	2,7	2,3	55	45	3,65(3)	3,65(3)	3,03(3)	55	45
¹³ C _a (3×)	119,7	120,4	201,1	126	45	121,1(1)	121,1(1)	199,21(1)	125	45
¹³ C _c (3×)	-9,0	-8,7	-7,3	135	98					
¹³ C _d (3×)	13,0	13,1	18,3	125	45	13,26(5)	13,26(5)	18,49(5)	125	45
¹⁵ N	-39,2	-39,2	-57,8	55	45			61±6		
¹³ C _a (3×)	56,7	56,7	126,0	125	45					
¹³ C _c (3×)	-6,0	-5,3	-2,5	131	119					
¹³ C _d (3×)	10,7	10,9	16,2	127	49					

a kísérlettel való egyezés 2%-on belül van, ami sokat javult a DFT-LDA funkcionálra jellemző ≈10% hibához képest a gyémántbeli NV centrumra. Ez feljogosít arra, hogy a gerjesztett állapotot evvel a funkcionállal részletesen megvizsgáljam.

Mint ahogy az előző fejezetben látszott, az elektrongerjesztés hatására a geometria megváltozik. A DFT-LDA számításban láttuk, hogy alapállapotban az N atom távolabb van a vakancia helyétől, mint a három C_a atom (ld. 5.9 ábrát és 5.3 táblázatot). Ez a DFT-PBE számításban is így van, csak a távolságok valamivel hosszabbak, mint a DFT-LDA számításban, konkrétan rendre 1,69 és 1,64 Å. A gerjesztett állapotban ez a sorrend megfordult: rendre 1,63 és 1,70 Å lett. Ellenőriztem azt is, hogy az elektroneeloszlás hogyan rendeződik át a gerjesztés hatására. Erre a kvantumkémiaiából ismert BADER-analízist használtam, amelynek megvan az az előnye, hogy az atomokhoz rendelt elektrontöltés bázisfüggetlen, így azt a síkhullámbázisú kódban is értelmesen lehet használni [281, 282], szemben pl. a MÜLLIKEN-analízissel. A BADER-analízis szerint az alapállapotban a C_b atomok felől 0,97e töltés áramlik a N atom felé, míg a C_a atomok gyengén 0,03e töltéssel pozitívan polarizáltak. A nagy töltésátadás a N atommal szomszédos C_b és

N között érthető, hiszen a N atom elektronegatívabb (jobban magához vonzza az elektront), mint a C atom. A gerjesztés hatására ez a töltésátadás $0,93e$ töltésre csökken le, és a C_a atomok gyengén $0,03e$ töltéssel negatívan polarizáltak. Ez arra utal, hogy a ponthibában a gerjesztés hatására a dipólusmomentum megváltozik. A DFT-LDA számításban már látható volt, hogy a spinsűrűség is jelentősen változik a gerjesztés hatására. Az 5.10 ábrán mutatom a DFT-PBE számításban kapott spinsűrűség-különbséget a 3E gerjesztett és 3A_2 alapállapot között. Láthatóan itt is a N-atom körül a spinsűrűség jelentősen megnőtt a gerjesztés



5.10. ábra. A DFT-PBE funkcionállal számított spinsűrűség-különbség a 3E gerjesztett és a 3A_2 alapállapot között az NV centrumban. Felülnézetből („top”) és oldalnézetből („side”) mutatom az 512 atomos szupercellából kivágott gyémántdarabban az NV ponthibát, ahol az oldalnézetben a N atomot külön megjelöltem. A vakancia helye a nitrogénatom alatt van. Két reprezentatív izofelületet választottam a spinsűrűség-különbség ábrázolására.

hatására (sárga lebernyegek), míg a C_a atomok körül jelentősen lecsökkent (kék lebernyegek). Ez jól magyarázható a N atomra is jelentősen lokalizált $a_1(2)$ hibaszint spinpolarizációjával gerjesztett állapotban. Ennek következtében a C_a atomok spinpolarizációja lecsökken. A számítások szerint a ${}^{13}\text{C}$ izotópok hiperfinomállandói mintegy 50%-kal csökkennek (ld. 5.4 táblázatot). Ugyanakkor a teljes mágneses sűrűség az N és C_a atomokon 95%-ban *azonos* az alap- és gerjesztett állapotban. Más szavakkal, a spinsűrűség átrendeződött az N atom és a három C_a atom között az elektrongerjesztés hatására. Itt szeretném kiemelni a fő eredményeket, amelyet az 5.4 táblázatból kiolvasható:

- 1) a ${}^{15}\text{N}$ hiperfinomállandói *pozitívak* az alapállapotban és *negatívak* a gerjesztett állapotban;
- 2) C_a hiperfinomtenzor előjele és orientációja *azonos* mind az alap- mind a gerjesztett állapotban;
- 3) a spinsűrűség lényegesen változik más közeli ${}^{13}\text{C}$ atommagokra, amelyeket nemrég használtak magspin kvantumbitként [40]; a kvantumbitként használt magspineket már a DFT-LDA számításokban azonosítottam.

Ezekután rátérhetek az egyedi magspinek dinamikus polarizációjának részletes ismertetésére az NV centrumban, amelyet a közelmúltban mértek ki [276, 277], valamint a magspin kvantumbitek dekoherenciájának vizsgálatára [51]. Itt érdemes újra megjegyezni, hogy az effektív magspin „hőmérséklet” μK -nek felel meg a dinamikus polarizáció folyamatában [276], amely független a környezet (szoba)hőmérsékletétől. Ez a fizikai folyamat lehet az alapja a zérusponti fluktuáció mérésének [46]. A ${}^{15}\text{N}$ [276, 277] és ${}^{13}\text{C}_a$ [276] magspinek polarizációját mutatták meg az LAC mechanizmust használva. Az LAC tartomány azon külső mágneses térben jöhet létre, ahol a megfelelő M_S alállapotok keresztezik egymást az 5.9c,d) ábra szerint. Egy finomított modellt mutatok be az LAC mechanizmus értelmezésére, amely korrigálja az eredeti [276]

referenciában leírt modell. Először az egyedi ^{15}N izotóp polarizációját analizálom. A rendszer HAMILTON-operátort (a magspin ZEEMAN-felhasadásának elhanyagolásával) úgy írhatjuk le [276], mint

$$H = D_{\text{es}} \hat{S}_z^2 + g_e \mu_B B \hat{S}_z + A_{\text{es}} \hat{S} \hat{I}, \quad (5.3)$$

ahol $\hat{S}$ és $\hat{I}$ az elektron- és magspin operátorok, D_{es} a gerjesztett állapot nulltér felhasadási állandója, g_e az elektron g tenzora, μ_B a BOHR-magneton és A_{es} a hiperfinomtenzor a gerjesztett állapotban. Pozitív mágneses teret tételezek fel a mérésben. Azt találtam, hogy a ^{15}N A_{es} -se anizotróp, így a [276] referenciában megadott SPIN-HAMILTON-operátort az alábbiak szerint finomítottam. Az $A_{\text{es}} \hat{S} \hat{I}$ tagot felírhatjuk a_{es} és b_{es} hiperfinom felhasadásokkal és a spin-léptető operátorokkal³, mint

$$\frac{\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+}{2} (a_{\text{es}} - b_{\text{es}}) + \hat{S}_z \hat{I}_z (a_{\text{es}} + 2b_{\text{es}}) \quad (5.4)$$

A ^{15}N hiperfinomtere párhuzamos a szimmetriatengellyel, és $(a_{\text{es}} - b_{\text{es}}) = A_{\perp} \approx -39$ MHz, míg $(a_{\text{es}} + 2b_{\text{es}}) = A_{\parallel} \approx -58$ MHz. Egy friss tanulmány szerint [278] $D_{\text{es}} = +1,42$ GHz, így az LAC tartományban elég az $M_S = 0$ és $M_S = -1$ állapotokat vizsgálni a gerjesztett rendszerben (ld. 5.9d) ábrát). A $| -1, \downarrow \rangle; | -1, \uparrow \rangle; | 0, \downarrow \rangle; | 0, \uparrow \rangle$ bázisban $| 0, \uparrow \rangle$ szintjét választva a referenciaenergiának, a HAMILTON-operátort az (5.3) és (5.4) egyenletek alapján így írhatjuk le:

$$H = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{-1}^{\downarrow} - c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{E}_{-1}^{\uparrow} - c & d & 0 \\ 0 & d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \begin{aligned} \mathcal{E}_{-1}^{\downarrow\uparrow} &= D_{\text{es}} \pm A_{\parallel}/2 \\ c &= g_e \mu_B B \\ d &= A_{\perp}/\sqrt{2} \end{aligned}.$$

Ezen HAMILTON-operátor sajátvektorai $| 0, \uparrow \rangle$, $| -1, \downarrow \rangle$, $| + \rangle = \alpha | 0, \downarrow \rangle + \beta | -1, \uparrow \rangle$ és $| - \rangle = \beta | 0, \downarrow \rangle - \alpha | -1, \uparrow \rangle$. Láthatóan a d -vel jelölt, a mérőleges hiperfinomállandóhoz tartozó tag összekeveri a $| -1, \uparrow \rangle; | 0, \downarrow \rangle$ állapotokat, ami a spin-léptető operátorok hatása. Ez vezet lényegében a magspin polarizációjához a megfelelő hiperfinomkölcsonhatáson keresztül. Az átmenet az alapállapot $| 0, \uparrow \rangle$ állapotból magspin konzerváló marad. Ez korrigálja a korábbi modellt, ahol azt feltételezték, hogy a $| 0, \downarrow \rangle$ a magspin konzerváló állapot [276] a hibás pozitív ^{15}N hiperfinomfelhasadás feltételezése miatt. A korrigált modellem feloldja a korábbi mérés magyarázatában rejlő ellentmondást is [277], ahol ugyan helyesen következtettek arra, hogy A_{es} és A_{gs} előjele különböző (mint ahogy az az 5.4 táblázatomban igazoltam is), de A_{es} -re a helytelen pozitív előjelet használták.

A $| 0, \downarrow \rangle$ állapotból az átmenet az $(\alpha | + \rangle + \beta | - \rangle)$ állapotot eredményezi a gerjesztett állapotban (ld. 5.9e) ábrát). Ez a szuperpozíciós állapot ezután elkezd precesszálni az $\alpha | + \rangle + \beta | - \rangle = | 0, \downarrow \rangle$ és az $\alpha | + \rangle - \beta | - \rangle = (\alpha^2 - \beta^2) | 0, \downarrow \rangle + 2\alpha\beta | -1, \uparrow \rangle$ állapotok között $\Omega = 1/(2\hbar) \times [(\mathcal{E}_{-1}^{\uparrow} - c)^2 + 4d^2]^{1/2}$ frekvenciával, ahol $\hbar$ a PLANCK-állandó osztva 2π -vel. A precessziós frekvencia függ B -től az elektron ZEEMAN-felhasadástól (c a saját jelölésben), amely minimális az LAC rezonancia esetén, amely $D_{\text{es}} - A_{\parallel}/2 \approx 506 + 10 = 516$ G esetén jön létre. Ez közel esik a kísérleti ≈ 500 G értékekhez [276, 277]. A pre-

³A léptető operátorokat így definiáljuk $\hat{o}_x$ és $\hat{o}_y$ operátorokra: $\hat{o}_{\pm} = \hat{o}_x \pm i\hat{o}_y$, ahol i a képzetes egység.

cessziós frekvencia pedig egyenlő lesz $|d|/\hbar = |A_{\perp}|/\sqrt{2}\hbar$ -sal ebben az esetben. JACQUES és munkatársai izotróp hiperfinomfelhasadást feltételeztek a ^{15}N -re, ezért ≈ 60 MHz-et alkalmaztak a fenti egyenletben. Az én analízisem szerint ide inkább az $|A_{\perp}| \approx 39$ MHz-et kell behelyettesíteni. Mindenesetre, ez a precessziós frekvencia így is ugyanabba a nagyságrendbe esik, mint a gerjesztett állapot lecsengési ideje, amely 12 ns [277]. Emiatt a spinátugrás folyamata nagyon hatásos a $|0, \downarrow\rangle$ és $|-1, \uparrow\rangle$ állapotok között [276].

Ezekután a ^{13}C magspinek polarizációját elemzem. Itt fontos hangsúlyozni, hogy a mérések során az NV szimmetriatengelyével (az én orientációmban az $\langle 111 \rangle$ irány) párhuzamosan áll a B tér. A C_a atom számított A_{gs} -t az NV szimmetriatengelyére projektálva 131,2 MHz-et kaptam, míg C_c és C_d atomokra ezek az értékek rendre $-8,74$ MHz-nek és $13,74$ MHz-nek adódtak (ld. 5.9 ábrát és 5.4 táblázatot). A C_a magspin polarizációját nemrég demonstrálták [276], ahol ≈ 130 MHz-et mértek, jól egyezve a számított értékkel. A C_c (~ 9 MHz a [40] referenciában) és C_d (~ 14 MHz a [283] referenciában) magspineket használták magspin kvantumbitként a közelmúltban, amelyet a számításaim segítségével azonosítottam. A ^{13}C magspin polarizációja csak ^{14}N vagy ^{15}N magspinekkal együtt történhet az NV centrumban. Az (5.3) egyenletet úgy kell módosítani, hogy a ^{13}C és N hiperfinomkölsönhatásainak összege szerepeljen benne. A magspin-magspin kölcsönhatás elhanyagolható, mert az két-három nagyságrenddel kisebb energiájú a többi tagnál. Egy darab ^{13}C magspint feltételezve a ^{15}N magspinnel a fenti közelítések mellett egy nyolcdimenziós HAMILTON-mátrixot kapunk az alábbi bázist használva: $[|-1, \downarrow\downarrow\rangle; |-1, \downarrow\uparrow\rangle; |-1, \uparrow\downarrow\rangle; |-1, \uparrow\uparrow\rangle; |0, \downarrow\downarrow\rangle; |0, \downarrow\uparrow\rangle; |0, \uparrow\downarrow\rangle; |0, \uparrow\uparrow\rangle]$, ahol az első (második) nyíl reprezentálja a ^{15}N (^{13}C) magspineket. A $|0, \uparrow\uparrow\rangle$ állapot magspin konzerváló állapot lesz, míg a ^{13}C vagy ^{15}N $A_{\perp}$ hiperfinomtagja a *gerjesztett állapotban* polarizálni fogja vagy a ^{13}C vagy ^{15}N $\downarrow$ spinjét valamilyen valószínűséggel. Ennek oka az, hogy a nem-diagonális mátrixelemek a spinléptető operátorokat tartalmazó $A_{\perp}$ miatt jelennek meg, ahogy ezt korábban bemutattam. A minimális precessziós frekvencia függeni fog mindkét atommag $A_{\parallel}$ -tól.

Ebben az analízisben szeretnék kiemelni egy fontos dolgot. *A magspineket az ES kvantálási tengelyére (pozitívan) ráprojektálva polarizáljuk, míg ugyanezen magspinek GS kvantálási tengelyére ráprojektált értéket mérjük. Ha az ES és GS kvantálási tengelyek nem egyeznek meg, akkor magspineket a GS projekció valamilyen szuperpozíciós állapotába polarizáljuk, és akkor nem mérünk ki polarizációt vagy csak gyenge polarizációt kapunk.* A N atom az NV szimmetriatengelye mentén helyezkedik el, amely a külső mágneses térrel is párhuzamos. Emiatt ott a kvantálási tengely éppen $A_{\parallel}$ tengellyel egyezik meg mind ES, mind GS esetén, és emiatt nagyon hatásos a polarizáció. A C_a atomok nem párhuzamosak az NV szimmetriatengelyével, de az A -tenzor orientációja az ES és GS esetén gyakorlatilag teljesen megegyezik (ld. 5.4 táblázatban θ és ϕ értékeket). Emiatt a GS és ES kvantálási tengely egybeesik, és ennek megfelelően erős polarizáció várható ezekre az atomokra, amelyet valóban ki is mértek [276]. Továbbvizsgálva a számításaim eredményeit az látszik, hogy a C_d atommag hiperfinomtenzorának (~ 14 MHz-es jel) szintén nagyon hasonló ES és GS kvantálási tengelye van, így ezen atommagokra nagyon hatásos polarizációt valószínűsítek. Ugyanakkor a C_c atom (~ 9 MHz) esetén az ES és GS kvantálási tengely jelentősen megváltozik, ezért a C_c magspinek polarizációja gyengébb lesz.

Azt találtam a számításaimban, hogy viszonylag sok szimmetrikusan inekvivalens vakanciához közeli ^{13}C izotópnak van GS-ben nagyon hasonló hiperfinomtenzora („véletlen” egyezés), de azok közül van, amelyeknek különbözik, és van, amelyeknek ugyanaz a kvantálási tengelye ES-ben és GS-ben. *Javaslatom szerint a pontos ab initio adatok és a ^{13}C atommagokra kimért polarizációs tulajdonságok összevetéséből lehetőség nyílik arra, hogy azonosítsuk azon individuális ^{13}C izotópokat, amelyeknek véletlenül degenerált hiperfinomállandói vannak az alapállapotban.* Fontos hangsúlyozni, hogy ezt szinte lehetetlen megvalósítani konvencionális EPR mérésekkel, emiatt ez egy új módszernek tekinthető.

Az így kapott eredményekből az egyes kvantumbitként használt atommagok azonosítása is elvégezhető. Ezentúl számításaim és az elméletem rávilágít arra, hogy a polarizációs tulajdonság elárulhatja az elektron- és a vakanciához közeli ^{13}C magspin összefonott állapot dekoherenciájában a döntő folyamatot. Például azt találtam, hogy a ~ 14 MHz-es C_d magspin GS hiperfinomállandója 2 MHz-cel csökken az ES-ben, de a kvantálási tengely nagyon hasonló. Ez azt sugallja, hogy a dekoherencia a ~ 14 MHz-es kvantumbit esetén dominánsan a sztochasztikus fázisakkumuláció miatt lép fel [51]. Ezzel szemben a ~ 9 MHz-es kvantumbit esetén mind a spinátugrás, mind a sztochasztikus fázisakkumuláció szerepet játszhat, mert a számítások alapján a hiperfinomállandójának mind a nagysága, mind annak kvantálási tengelye is megváltozik az elektrongerjesztés hatására. Az általam felállított összefüggés a későbbiekben esélyt jelenthet arra, hogy esetleg kiválasszuk vagy optimáljuk azon kvantumbiteket, amelyeket fel szeretnénk használni az alkalmazásokban.

5.5. A negatíván töltött nitrogén-vakancia hiba a gyémántban: eredményeim hatása és kísérleti igazolásai

Az NV centrum vizsgálata nagyon forró téma: szinte havonta jelennek meg nagyon fontos eredmények ezzel kapcsolatban, amelyet a legnevesebb folyóiratokban (NATURE, NATURE SZAKFOLYÓIRAT és SCIENCE) is közölnek rendszeresen. Ennek ellenére még mindig nem pontosan tisztázottak olyan fontos részletek, mint a pontos elektronszerkezet, a gerjesztés folyamata, illetve a hiperfinomkölsönhatás az elektronspin és magspinek között. A disszertációmban a két utóbbi esetre mutattam be új eredményeimet. A gerjesztés folyamatában rávilágítottam arra, hogy az egyedi NV centrumok vizsgálatában használt fókuszált lézersugár lokálisan felmelegíti a mintát, ennek következtében az emisszió magasabb energiájú fononállapotokból történik. Ez arra utal, hogy a fononok fontos szerepet játszhatnak a gerjesztés folyamatában, illetve az NV centrum egyéb tulajdonságaiban. Ezt legalább két nagyon friss kísérleti cikk is alátámasztja: az egyik esetben megmutatták, hogy a degenerált rezgésállapotok fontos szerepet játszhatnak [284], a másokban pedig a nulltérfelhasadási állandók hőmérsékletfüggését mérték ki [285, 286], amelynek fontos szerepe lehet az ultraérzékeny magnetométer alkalmazásokban. Utóbbi cikkek már hivatkoznak nemrégén közölt eredményeimre.

A 2008-ban közölt alapállapotú hiperfinomállandókat illetően még nagyobb visszhangot kaptam. A

számításaim publikálása után nem sokkal jelent meg egy kísérleti cikk, amely az NV centrumot újra megvizsgálta EPR mérésekkel, ahol a 70-es [257] és 90-es [274] évekhez képest tisztább gyémánt mintát használtak, ill. ^{14}N mellett ^{15}N -nel bombázták a gyémántot és hozták létre az NV centrumot, hogy az EPR jelet könnyebben lehessen értelmezni [280]. Ebben a munkában megerősítették azt a számítási eredményemet, hogy várhatóan a spinsűrűség valóban negatív a nitrogén atom körül, és valóban a törzselektronok spinpolarizációjával jól magyarázható a mért eredmény [280]. Ezenkívül pontosabban kimérték a [273] referenciában említett 15 MHz körüli ^{13}C -hez köthető jelet, és valóban megkapták az anizotrópiát, ahogy azt előre jeleztem (ld. 5.4 táblázatot). Az EPR jel intenzitásából FELTON és munkatársai [280] hat ekvivalens szénatomra következtettek, amely az én analízisémmel közelebb van, mint korábban LOUBSER és VAN WYK szerzőké [273], akik három ekvivalens szénatomhoz kötötték a jelet. Ugyanakkor hozzá kell tennem, hogy FELTON és munkatársai [280] azt állították, hogy nem találták meg az általam előre jelzett három szénatomhoz tartozó jelet, amelynek nagyon hasonló hiperfinomállandói vannak, mint a hat szénatomhoz tartozó jelnek 15 MHz környékén (9-10 sorok az 5.3 táblázatban). Itt a mérési bizonytalanság ugyanakkor nagyobb volt, mint a többi hiperfinom jelnél, mert az EPR hiperfinomjel intenzitásából 6 ± 1 szénatomra lehetett következtetni [280]. Ahogy azt korábban leírtam, a három atomos hiperfinomtenzor és hat atomos hiperfinomtenzor szinte teljesen megegyezik, így rendkívül nehéz konvencionális EPR mérésekkel külön-külön kimérni azokat, főleg abban az esetben, ha a vonalkiszélesedés miatt ezek a jelek egybefolyanak. Én itt eredetileg azt jósoltam, hogy effektíve egy hat atomos hiperfinomjelet fognak észlelni, ami valóban így is történt. Egy másik friss mérés, ahol egyedi NV centrumokat mértek spin-echo technikával alátámasztotta előrejelzésemet [287]. Ebben az esetben *számítási eredményeimen alapuló statisztikát használva* a kísérleti csoport képes volt értelmezni a mért eredményeket [275, 287], amelyek egymással teljes összhangban voltak. Ennek alapján igazolta azt, hogy valóban egy három atomos és egy hat atomos szén-csoportnak van hasonló hiperfinomtenzora. Az LAC mechanizmussal kapcsolatban megjósoltam, hogy lesznek olyan ^{13}C atommagok, amelyeket nem lehet polarizálni. Egy nagyon friss cikkben már megemlítették, hogy a kísérletekben nem minden ^{13}C atommagot sikerült polarizálni az LAC mechanizmusban hivatkozva egy korábbi arxiv.org internetes folyóiratban leközölt cikkemre [288]. Ennek az eredménynek a jelentőségét az is kiemeli, hogy egy szinte most közölt cikk szerint ez a polarizáció lehetőséget ad arra, hogy az elektronspin-magspin összefonott állapot koherenciaidejét növelni lehessen [289]. A disszertációmban felsorolt eredményeim alapján felkértek egy összefoglaló mű megírására a NEW JOURNALS OF PHYSICS folyóiratba, amely az NV centrum elméletét írja majd le részletesen.

5.6. A semleges nitrogén-vakancia hiba a gyémántban: azonosítás és lehetséges spintronikai alkalmazás

Az előző alfejezetekben az NV centrummal foglalkoztam, amely nem más, mint a *negatívan* töltött nitrogén-vakancia hiba a gyémántban. A negatív töltést a szubsztitúciós nitrogén (N_S) adja [257, 259].

A közelmúltban megmutatták, hogy a negatívan töltött NV hibában a kvantumbit dekoherenciájának fő forrása az N_S elektron spinfördője az Ib-típusú gyémántban, amelyet csak óriási nagy mágneses mezővel lehet megszüntetni alacsony hőmérsékleten [290]. Ez komoly behatároló tényező a praktikus alkalmazás szempontjából. Emellett, nemrégiben demonstrálták, hogy az NV centrumot fluoreszcens biomarkerként is lehet használni *in vitro* képalkotó alkalmazásokban [291, 292]. Ugyanakkor az NV centrumhoz szükséges N_S által szolgáltatott extra töltés kritikus lehet biomarker alkalmazásokban, ahol a nanogyémánt méretét néhány nanométernyi átmérőre csökkentjük [293]. Egy lehetséges megoldás ezekre a problémákra a paramágneses *semleges* NV hiba (NV⁰) alkalmazása, amely egy erős fotolumineszcencia jelet ad 2,156 eV-nél (hasonlóan az NV centrumhoz), és *nem igényel extra elektront*. Az NV centrumot már régen azonosították [257], míg az erős kapcsolatát a semleges párjához kísérletileg jól megalapozták [294–296]. Ennek ellenére az NV⁰ hibáról viszonylag keveset tudunk. Egy friss tanulmányban közöltek szerint egy $S = \frac{3}{2}$ EPR centrumot találtak egy foto-gerjesztett és ¹⁵N izotóppal adalékolt gyémántban [297]. Az EPR mérésekben viszonylag nagy ¹⁵N hiperfinomkölcsonhatást észleltek, és azt feltételezték, hogy az EPR jel az NV⁰ egyik gerjesztett állapotából származik [297]. Itt szeretném hangsúlyozni, hogy az NV⁰ EPR jelének pontos azonosítása *kulcs lépés* ahhoz, hogy azt esetleg kvantumbitként használni lehessen, ill. biomarker alkalmazásokban mágnesesen nyomon lehessen követni.

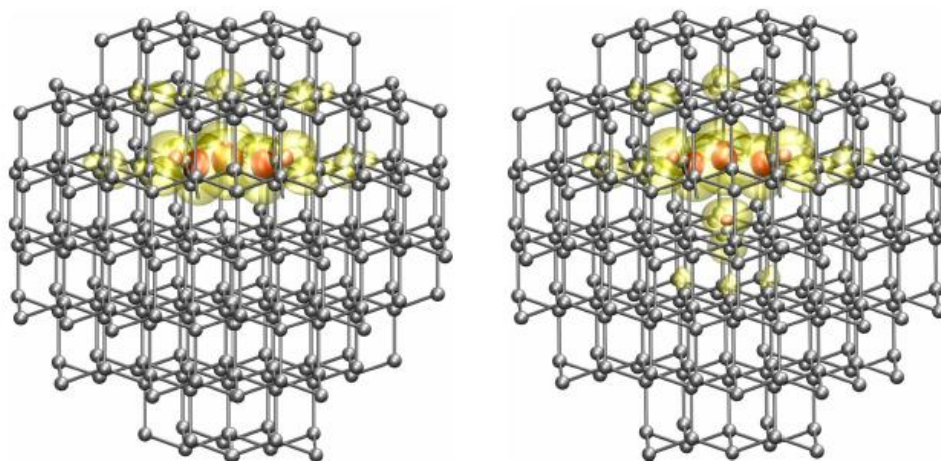
A következő alfejezetekben röviden elemzem a semleges NV hiba elektronszerkezetét csoportelmélet segítségével, felhasználva azt a tudást, amit a negatívan töltött NV hiba vizsgálatában már megszereztünk. Utána a DFT-LDA módszerrel számított geometriát, elektronszerkezetet és hiperfinomállandókat közlöm. Végül elemzem az EPR mérés folyamatát és ezzel kapcsolatban egy olyan forgatókönyvet ismertetek, amely szerint elméletileg van lehetőség a semleges NV hiba kvantumbites alkalmazására.

5.6.1. Az elektronszerkezet elemzése csoportelméleti megfontolások alapján

A negatívan töltött NV hibát már elemeztük csoportelmélet segítségével. Itt ugyanazt a formalizmust és jelölésrendszert használhatjuk. Az alapvető különbség az, hogy a vakanciakörnyéki lógó kötések nem hat, hanem csak öt elektron van a semleges NV hiba esetén. Emiatt a következő elektronkonfigurációt kapjuk: $a_1(1)^2 a_1(2)^2 e^1$. Ebben a konfigurációban a rendszer alapvetően JAHN–TELLER-instabil, mert a degenerált e állapot csak félig betöltött elektronnal. A PL mérések ugyanakkor azt sugallják, hogy a rendszernek C_{3v} szimmetriája van (2E alapállapot), amely talán dinamikus JAHN–TELLER-hatással rendelkezik, ezáltal megakadályozza a 2E alapállapot EPR mérését [298]. Azt állítom, hogy a C_{1h} szimmetriájú konfiguráció és a C_{3v} szimmetria 2E alapállapota leírható egy SLATER-determinánssal, így ezt a problematikát közvetlenül vizsgálhattam DFT-LDA módszerrel. Az talán nem triviális, hogy a 2E alapállapotot egy darab SLATER-determinánssal megkaphatom, emiatt azt alaposabban analizálom. A párosítatlan elektron vagy az e_x vagy az e_y állapotot tölti be az $a_1(1)^2 a_1(2)^2 e^1$ elektronkonfigurációban. Felhasználva a projekció-operátort

$$P^{(j)} = l_j/h \sum_R \chi^j(R)^* P_R,$$

ahol l_j a reprezentáció foka, h a C_{3v} pontcsoport elemeinek száma, $\chi(R)$ az R művelet karaktere és P_R az R szimmetriaoperációja, könnyen belátható, hogy az $E_x = a_1(1)^2 a_1(2)^2 e_x^1$ és $E_y = a_1(1)^2 a_1(2)^2 e_y^1$ egyszeres SLATER-determináns valódi és ortonormált sajátállapotai az $E = (E_x; E_y)$ degenerált alapállapotnak a C_{3v} szimmetriában. A legalacsonyabb energiájú gerjesztéseket úgy nyerhetjük, hogy egy elektront az $a_1(2)$ szintről az e szintre helyezzünk, ami $a_1(1)^2 a_1(2)^1 e^2$ konfigurációt eredményez. Az $a_1(1)^2 a_1(2)^1 e^2$ konfigurációból származó lehetséges gerjesztett állapotok a 2A_1 , 4A_2 és 2E multiplettek. A 4A_2 multiplett $M_S = \frac{3}{2}$ állapotát szintén leírhatjuk egy SLATER-determinánssal úgy, hogy egyszerűen mindegyik elektront $\uparrow$ spinnel helyezzünk el az $a_1(2)$ és e szinteken, így az ehhez tartozó spinsűrűség számítható DFT-LDA módszerrel. Megjegyzem, hogy nem lép fel JAHN–TELLER-hatás a 4A_2 állapotban, így emiatt csak a C_{3v} szimmetriájú esetet érdemes vizsgálni. A DFT-LDA számításokat alapvetően emiatt a C_{1h} és C_{3v} alapállapotokra, valamint a 4A_2 gerjesztett állapotra fókuszáltam, ahol az utóbbi releváns a nemrégiben mért EPR centrumra [297]. Itt megjegyzem újra, hogy a nitrogén lógó kötése az $a_1(2)$ állapotba is hibridizálódik, de az e állapotba nem, ezért azon elhanyagolható spinsűrűség várható az 2E alapállapotban, viszont jelentősebb a 4A_2 gerjesztett állapotban (ld. 5.11 ábrát). Ez korrigálja FELTON és munkatársai korábbi analízisét [297], mivel nem vették figyelembe, hogy *mindkét* a_1 hibaállapotba keveredhet a nitrogén lógó kötése.



5.11. ábra. A DFT-LDA módszerrel számított elektron spinsűrűség izofelületei. Bal oldal: alapállapot (2E , $M_S = \frac{1}{2}$); jobb oldal: gerjesztett állapot (4A_2 , $M_S = \frac{3}{2}$). A nitrogén és szén atomokat rendre halványszürke illetve sötétszürke golyókkal ábrázolom. A bal oldalon a spinsűrűség izofelületeiből két értéket mutatok: a nem-áttetsző piros színű lebernyegek értéke 0,128 (nagy spinsűrűség), míg az áttetsző sárgaszínű lebernyegek értéke 0,006 (nagyon kicsi spinsűrűség). A jobb oldalon normált értékeket mutatok, hogy ugyanazt a mágneses sűrűséget mutassa az atomokon, mint az $S = \frac{1}{2}$ állapot. A nitrogén atom körül 7,3 Å sugárban, az 512 atomos supercellából kivágott részben mutatom az atomokat. A spinsűrűség elhanyagolható ezen tartományon kívül. Érdemes megfigyelni azt, hogy a nitrogén atomon nincs észlelhető spinsűrűség az alapállapotban, míg a gerjesztett állapotban jelentős rajta a spinsűrűség lokalizációja. A lebernyegek a vakancia közvetlen nitrogén és szén szomszédjain egyben jól reprezentálják a lógó kötések.

A foto-EPR spektrum értelmezésében és az NV^0 hiba lehetséges kvantumbit alkalmazásában szerephez jut a spin-pálya csatolás, illetve az energiaszintek finomszerkezetében az elektron spin-spin kölcsönhatás.

Bár a spin-pálya csatolást 512 atomos rendszerre *ab initio* számításokból szinte lehetetlen pontosan kiszámítani a technikai nehézségek miatt, de azt csoportelméleti megfontolásokkal el lehet dönteni, hogy két állapot között létrejöhet-e a spin-pálya csatolás. Ezt is megvizsgáltam az NV⁰ hibára C_{3v} szimmetriát feltételezve.

A spin-pálya csatolás egy relativisztikus hatás, amely az elektron és az atommagok egymáshoz képesti mozgásából származik. Az elektronhoz rögzített koordináta-rendszerben, az atommag potenciálja, ϕ , egy mágneses teret kelt, amelyet $\nabla\phi \times v/c^2$ képlettel adhatunk meg. SI egységben ezt a kölcsönhatást

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{2c^2m^2} (\nabla V \times p) \cdot \left(\frac{s}{\hbar}\right) \quad (5.5)$$

egyenlettel írhatjuk le, ahol $V = e\phi$ az atommag potenciális energiája, m_e a szabad elektron tömege és p a lendület. A kristálytér megtöri ezen kölcsönhatás forgási szimmetriáját. Mivel az atommagok potenciálja hozta létre ϕ -t, emiatt az a teljesen szimmetrikus A_1 reprezentáció szerint transzformálódik⁴ és emiatt $\nabla V = (V_x, V_y, V_z)$ úgy transzformálódik, mint egy vektor. Ez a C_{3v} pontcsoportban azt jelenti, hogy a komponensek rendre (E_1, E_2, A_1) szerint transzformálódnak, ahol E_1, E_2 az E kétszeresen elfajult reprezentáció két tagja. Mivel p szintén vektorként transzformálódik, a $\nabla V \times p = (V_y p_z - p_y V_z, p_x V_z - V_x p_z, V_x p_y - p_x V_y) \propto (L_x, L_y, L_z)$ tag úgy transzformálódik mint $(E_2, E_1, A_2) = (E, A_2)$. Ebből az látszik, hogy az impulzusmomentum operátor két osztályra esik szét, $\langle l_x \rangle = \langle l_y \rangle$ -re és $\langle l_z \rangle$ -re, és emiatt a C_{3v} pontcsoportban a spin-pálya kölcsönhatás zárt alakja *nem* $\lambda S \cdot L$ lesz, hanem

$$H_{SO} = \lambda_{xy} (l_x s_x + l_y s_y) + \lambda_z l_z s_z = \quad (5.6)$$

$$= H_{SO}^\perp + H_{SO}^\parallel. \quad (5.7)$$

$H_{SO}^\perp$ -t nevezhetjük nem-axiális spin-pálya kölcsönhatásnak, amelynek pályafüggő része E irreducibilis ábrázolás szerint transzformálódik, míg $H_{SO}^\parallel$ -t nevezhetjük axiális spin-pálya kölcsönhatásnak, amelynek pályafüggő része A_2 irreducibilis ábrázolás szerint transzformálódik. Adott két állapot, ϕ_i és ϕ_j között akkor jön létre spin-pálya csatolás, amennyiben $(\phi_i, l_k, \phi_f) \supset A_1$ összefüggés teljesül⁵. Emellett érdemes megjegyezni, hogy $H_{SO}^\perp$ -t átírhatjuk az $l_\pm$ és $s_\pm$ léptető operátorokat használva a következő módon:

$$H_{SO}^\perp = \frac{1}{2} \lambda_{xy} (l_+ s_- + l_- s_+).$$

Ebből egyértelműen látszik, hogy a $H_{SO}^\perp$ csak olyan állapotokat köthet össze, ahol a két állapot spinvetülete ± 1 -gyel különbözik, míg a $H_{SO}^\parallel$ csak azonons spinvetületű állapotokat köthet össze. A fent elmondott szabályok elégségesek a különböző állapotok közötti spin-pálya csatolás kvalitatív vizsgálatához. Megemlítem, hogy részletesebben is meg lehet nézni, hogy az egyrészecke állapotok bázisában milyen impul-

⁴A C_{3v} duplacsoport karaktertáblája a Függelékben megtalálható.

⁵Lásd a magyarázatot a Függelékben!

zuszmomentum operátor mátrixelemeket kapok. Érdekes ekkor a levezetésben $e_{\pm}$ -re mint $p_{\pm}$ pályákra⁶, míg $a_1(2)$ -re mint p_z pályára gondolni, ahol az impulzusmomentum operátora kielégíti az $l_{\pm}a_1(2) \propto e_{\pm}$ összefüggést. Ebben az esetben az 5.5 táblázat szerint írhatók le a mátrixelemek, amelyeket a teljes állapotfüggvény – amely az $a_1(2)$ és $e_{\pm}$ állapotok determinánsfüggvénye – vizsgálatában fel lehet használni.

5.5. táblázat. A C_{3v} pontcsoport impulzusmomentum operátorának mátrixelemei e_x, e_y, a_1 bázisban, ahol A, B, C valós számok, és i a képzetes egység.

l_x	e_x	e_y	a_1
e_x	0	0	$-iC$
e_y	0	0	iA
a_1	iC	$-iA$	0

l_y	e_x	e_y	a_1
e_x	0	0	$-iA$
e_y	0	0	$-iC$
a_1	iA	iC	0

l_z	e_x	e_y	a_1
e_x	0	iB	0
e_y	$-iB$	0	0
a_1	0	0	0

5.6.2. Számított geometria, elektronszerkezet és hiperfinomtenzorok

Először az NV^0 alapállapotát vizsgáltam meg. Mivel JAHN–TELLER-torzulás léphet fel, a hiba szimmetriáját C_{1h} -ra redukáltam, és utána az atomokat engedtem relaxálni az energiaminimum elérése céljából DFT-LDA módszert használva. Azt találtam, hogy a geometriaoptimalás során a rendszer *megőrzi* az alacsony C_{1h} szimmetriát és nem megy spontán át a magasabb C_{3v} szimmetriába. Az elfajult egyrészecske e szint a tiltotsávban felhasadt 0,3 eV-vel, amely egy betöltött a' állapotot és egy üres a'' állapotot eredményezett az $\uparrow$ elektronokra $M_S = \frac{1}{2}$ spinállapotban. A vakancia elsőszomszéd N és C atomjai kifelé relaxáltak, csakúgy mint a negatívan töltött esetben. A vakanciától való távolságokat az 5.6 táblázatban foglaltam össze. A nitrogénatom nagyon közel maradt az $\langle 111 \rangle$ tengelyhez még C_{1h} szimmetria esetén is,

5.6. táblázat. A vakanciától vett távolságok Ångström egységben az első szomszéd nitrogén és szén atomokra különböző konfigurációkban DFT-LDA számításban. A tökéletes gyémántban a C-C kötéshossz 1,53 Å a DFT-LDA számításban. Két(három) szimmetrikusan ekvivalens szénatom van a $C_{1h}(C_{3v})$ szimmetriában, ahogy azt a harmadik oszlopban a zárójelekbe tett számok jelzik. Az utolsó oszlopban a számított energiakülönbséget adom meg a különböző konfigurációk között eV egységben. A legalacsonyabb energiájú konfigurációnak az energiáját nullának veszem.

állapot	szimmetria	atom	távolság	ΔE
$S = \frac{1}{2} A'$	C_{1h}	N	1,669	0,00
		C(2×)	1,632	
		C	1,578	
$S = \frac{1}{2} {}^2E$	C_{3v}	N	1,671	0,09
		C(3×)	1,620	
$S = \frac{3}{2} {}^4A_2$	C_{3v}	N	1,625	0,86
		C(3×)	1,661	

míg az egyik szénatom lényegesen közelebb van a vakancia helyéhez, mint a másik kettő. Itt megjegyzem,

⁶ $e_{\pm} = -e_x \mp e_y$; $p_{\pm} = -p_x \mp p_y$

hogy az aktuális számításban a σ_2 -nek megfelelő atom volt a közeli atom, de ugyanazt az energiát kapom, ha ez az atom a σ_3 vagy σ_4 , és a maradék kettő lesz távolabb a vakanciától. Azaz három egymással ekvivalens C_{1h} konfigurációt lehet találni a JAHN–TELLER-torzult alapállapotban. Ezekután a szimmetriát C_{3v} -ben rögzítettem a geometriaoptimalás alatt, hogy a 2E állapot energiáját kiszámítsam. Azt találtam, hogy az 0,09 eV-val magasabb, mint a JAHN–TELLER-torzult esetben. Ezután a C_{3v} optimált geometriából szimmetriamegkötés nélkül engedtem az atomokat relaxálni. Az atomok spontán a C_{1h} szimmetriájú geometriába mozogtak. Ez az eredmény azt sugallja, hogy a C_{3v} geometria egy energia-nyeregponthoz lehet. Ez az eredmény első ránézésre ellenkezik a PL spektrumával, amely 2E alapállapotot feltételez C_{3v} szimmetriával. Jogos kritika tárgya lehet az általam használt DFT-LDA közelítés abból a szempontból, hogy a 2E alapállapot és 2E gerjesztett állapot esetlegesen erős korrelációja miatt a 2E alapállapot energiája alacsonyabb lehetne, mint amit DFT-LDA módszerrel kapok. Bár az esetlegesen erős korreláció a C_{3v} és C_{1h} szimmetria esetén is felléphetne, talán előfordulhat, hogy a C_{3v} és C_{1h} konfigurációk energiasorrendje megfordul. A korrelációt a 2E állapotok között csak nagyon drága konfigurációs kölcsönhatás (angolul: „configuration interaction”, röviden CI) módszerrel lehetne megkapni a kiterjesztett HARTREE–FOCK-módszeren (HF) belül. Itt fontos megjegyezni, hogy a semleges NV hibát már vizsgálták nanogyémántban HF-CI közelítésben belül [299], és azt találták, hogy a C_{1h} konfiguráció az alacsonyabb energiájú. Ez az eredmény alátámasztja a saját DFT-LDA számításom eredményét. A végkövetkeztetésem az, hogy a C_{1h} konfiguráció a statikus alapállapota az NV⁰ hibának 0 K-en és a gátenergia az ekvivalens C_{1h} konfigurációk között nagyon kicsi. DAVIES arra következtetett nagyon részletes PL vizsgálatokból és azok analíziséből, hogy a rendszer JAHN–TELLER-energiája $0,14 \pm 0,07$ eV környékén van [298]. Ez nagyon közel van a DFT-LDA számításból kapott 0,09 eV értékhez. Ez az eredmény világosan mutatja az NV⁰ hiba alapállapotában a többvölgyes PES-t, ahogy azt DAVIES javasolta. Nem zárhatom ki, hogy van alacsonyabb gátenergiájú útvonal a C_{1h} konfigurációk közötti globális energiaminimumok között, mint a C_{3v} geometria, de a mostani eredményből leszögezhetem, hogy a gátenergia mindenképpen nagyon alacsony. Az atomok rezgése talán segít abban, hogy legyőzzék ezt a gátenergiát, amely a három ekvivalens C_{1h} konfiguráció közötti mozgásból származó átlagot eredményez, és effektíve C_{3v} szimmetriát mutat. Korábban azt feltételezték [297, 298], hogy a dinamikus JAHN–TELLER-hatás felelős az 2E alapállapot hiányzó EPR jeléért. Ezt a feltevést számításaim igazolják.

Ezután megvizsgáltam a 4A_2 gerjesztett állapotot. Ennek energiája valóban jóval magasabb, 0,86 eV-val, mint a statikus alapállapoté. Itt fontos megjegyezni, hogy a DFT-LDA teljesenergiakülönbségek nem adják vissza a mért átmenetek energiáját, mint ahogy azt az NV centrumnál már diszkutáltam. Ez különösen igaz erre az esetre. Mivel esetleg erős CI korreláció léphet fel az 2E alapállapot és 2E gerjesztett állapot között, emiatt az 2E alapállapot és a 4A_2 állapot közötti energiakülönbség nagyobb, mint amit a DFT-LDA számítás mutat. A 4A_2 állapotban az $a_1(2)$ pályát polarizáljuk, így a nitrogénatomot is polarizáljuk szemben a 2E alapállapottal (ld. 5.11 ábrát). Kiszámítottam az optimált geometriákban a hiperfinomtenzorokat és összehasonlítottam a kapott számokat a közelmúltban mért EPR centrum adataival [297] (ld. 5.7 táblázatot). Az egyezés a mért és a számított hiperfinomállandók között kiváló. A hiperfinomtenzor anizotró-

5.7. táblázat. A hiperfinomtenzor számított főértékei (2-4 oszlopok) összehasonlítva az ismert adatokkal (5-7 oszlopok) MHz egységben a *semleges* NV hiba 4A_2 gerjesztett állapotában DFT-LDA módszerrel. A ^{15}N kísérleti adatot [297] referenciából vettem. A ^{13}C hiperfinomjeleket nem tudták kimérni abban a kísérletben.

Atom	A_{11}	A_{22}	A_{33}	A_{11}^{exp}	A_{22}^{exp}	A_{33}^{exp}
^{15}N	-23,4	-23,4	-39,0	-23,8(3)	-23,8(3)	-35,7(3)
$^{13}\text{C}(3\times)$	60,6	61,0	126,2			

piája viszonylag nagy, ami várható a lógó kötés sp^3 karakteréből. Ennek alapján az új gyémántbeli EPR centrumot az NV^0 hibával azonosítottam. A vakancia helyéhez legközelebbi három szénatomra szintén megadtam a hiperfinomtenzorokat, amelyek eléggé nagyok ahhoz, hogy egy későbbi EPR mérésben ki tudják mutatni, ahol a jel/zaj arányt eléggé sikerült megnövelni.

5.6.3. A lehetséges spintronikai alkalmazás diszkussziója

Az NV centrummal kapcsolatos eddigi tudásunkat itt is hasznosíthatjuk. Ott az elektronspin a környező ^{13}C izotópok magspinjével fonódott össze a hiperfinomkölcsönhatás révén [40]. Ugyanakkor ha túl sok ^{13}C izotóp lenne az NV centrum környezetében, akkor az gyorsan a spin-echo jel dekoherenciájához vezetne [40], emiatt fontos ismerni az elektron spinsűrűség eloszlást. Az NV^0 esetében az alapállapot bonyolultabb, mint az NV centrumban. A mérési hőmérsékleten az ekvivalens C_{1h} konfigurációk közötti mozgásból eredő átlagot fogunk észlelni, amely effektív C_{3v} szimmetriát mutat. Ezt a szituációt nehéz kezelni kvázi-statisztikus számításokkal, ezért ezt az állapotot az általam talált C_{3v} szimmetriájú optimális geometriából veszem a 2E alapállapotban. Azt találtam, hogy az NV^0 ebben a tekintetben nagyon hasonlít az NV centrumra: a spinsűrűség nagyrészt a három vakanciaközeli szénatomra lokalizált, és a spinsűrűség hamar lecseng nagyobb távolságokon (ld. 5.11 ábrát). Az NV^0 esetleges kvantumbitje csak gyengén csatlódná a környezetéhez, így talán a megfelelő koherenciatulajdonságokat mutatná, csakúgy mint az NV centrum.

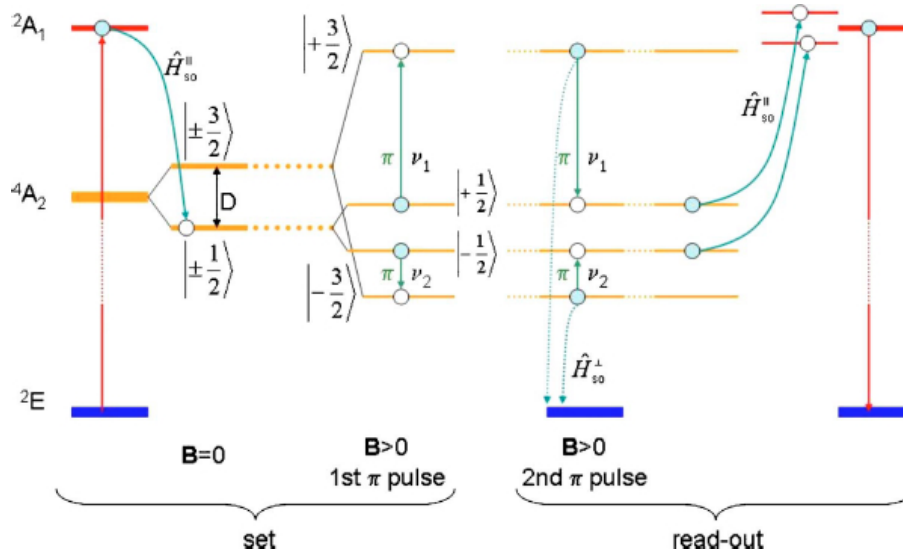
Ugyanakkor a lokalizált spinsűrűség nem az egyedüli kritérium a kvantumbitek létrehozására. Ehhez szükség van valamilyen szuperpozíciós állapot létrehozására és azok kiolvasására. Itt ugyancsak érdemes ismét feleleveníteni, amit az NV centrumból már tudunk. Az NV centrumban a tripllett alapállapot $M_S=0$ alállapotát optikailag fel lehet pumpálni, amelynek sokkal kisebb a hiperfinomkölcsönhatása a környező ^{13}C magspinekkal, mint az $M_S=1$ állapotban. Ez a hatás a felelős az elektron spin koherens állapotának összeeséséért és felépüléséért. Az M_S állapotokat optikailag ki lehet olvasni kihasználva azt a tényt, hogy a fenti állapotokhoz különböző fluoreszcencia ráta tartozik [40].

Az NV^0 hiba optikai pumpálásával az $S = \frac{1}{2}$ állapotot $S = \frac{3}{2}$ gerjesztett állapotra tudjuk változtatni és a fénygerjesztés kikapcsolása után ezt visszatranszformálhatjuk az $S = \frac{1}{2}$ állapotra. A spinátugrás folyamatának elemzésére hamarosan kitérek. A csoportelméleti analízis azt mutatja, hogy a 4A_2 gerjesztett állapotban nincs spin-pálya kölcsönhatás. Ugyanakkor az elektron spin-spin kölcsönhatás aktív, amelyet a következő SPIN-HAMILTON-operátorral tudunk megadni erre a rendszerre: $\hat{H}_{SS} = D'(S_z^2 - 5/4)$, ahol D'

nulltér felhasadási állandó és S_z az M_S sajátértéke. (A szokásos z -tengelyt választottam a spin kvantálási tengelyének, amely ebben a konkrét rendszerben az NV hiba C_3 szimmetriatengelyével esik egybe.) A spinállapotokat is számítva $4 \times$ elfajult 4A_2 állapot két darab $2 \times$ elfajult állapotra bomlik, amely az alacsonyabban fekvő $M_S = 1/2; -1/2$ és a magasabban fekvő $M_S = 3/2; -3/2$ szinteket eredményezi (ld. 5.12 ábrát). Ezek a szintek $2 \times D' = D$ energiával különülnek el egymástól. EPR méréssel $D \approx 1685$ MHz-t mértek ki erre a hibára [297]. DAVIES PL spektrum analízise szerint a $\sim 2,2$ eV gerjesztés a 2E alapállapot és a 2A_1 gerjesztett állapot között történik. Hipotézisem szerint az elektron 2A_1 gerjesztett állapot $M_S = 1/2; -1/2$ állapotaiból a 4A_2 állapot $M_S = 1/2; -1/2$ szintjeire tud relaxálni egy véges valószínűséggel, ahelyett hogy visszarelaxálna az alapállapotba. Bár a spin-pálya kölcsönhatás nem aktív magára az 2A_1 állapotra, az *axiális spin-pálya kölcsönhatás a 2A_1 állapotot kizárólag az $M_S = 1/2; -1/2$ 4A_2 állapotokkal kapcsolja össze*. Ez az oka a spinátugrás jelenségnek, amelyet még rezgések is segíthetnek, hogy az energiamegmaradás teljesüljön az átszórás folyamán. Valóban, a mért EPR jel gerjesztési energiájának a küszöbértéke $2,2(1)$ eV [297], amely nagyobb, mint $2,156$ eV-s ZPL energia, és a legnagyobb EPR jelintenzitást $2,5$ eV gerjesztés hatására kapták. Az eredeti 2E és 1A_1 ($S = \frac{1}{2}$) állapotok közti relaxációs folyamat valószínűsége nagyobb kell legyen, mint a 4A_2 ($S = \frac{3}{2}$) állapot felé. Egy durva becslést mondhatunk az NV centrum ismert adataiból [256]: a direkt átmenet ideje nagyjából 10 ns, míg a spinátugrásos folyamaté nagyjából 30 ns. Emiatt az optikai pumpálás ideje viszonylagosan hosszú kell legyen, hogy a 4A_2 -beli $M_S = 1/2; -1/2$ szintekhez jussunk el a 2E alapállapotból kiindulva. Az EPR mérésre jellemző körülményeket mutatom 4A_2 állapotaira az 5.12 ábrán. A kis külső konstans mágneses tér szétválasztja az $M_S = 1/2; -1/2$ állapotok energiáját, és végül $M_S = -1/2$ állapot energiája alacsonyabb lesz. Összegezve, azt jelzem előre, hogy az optikai pumpálás alatt a 4A_2 -beli állapotok közül *kizárólag az $M_S = 1/2; -1/2$ állapotokat fogjuk betölteni, valamivel nagyobb valószínűséggel az $M_S = -1/2$ -t, mivel annak alacsonyabb az energiája*. Ezután a váltakozó mikrohullámú mágneses tér indukálhat $M_S = \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ átmeneteket az EPR mérésben. Ez a forgatókönyv megmagyarázza az összes fotó-EPR mérési adatot és körülményt [297], amivel az NV⁰ hiba azonosítását még jobban alá tudom támasztani.

Felmerül a kérdés, hogy melyik entitást használhatjuk kvantumbitként az NV⁰ hibában. Az első választás lehet egyszerűen az S -állapot. Az NV⁰ hiba S -állapotának optikai pumpálásával az $1/2$ -ről $3/2$ -re állítható, a gerjesztő fény kikapcsolásával pedig visszaalakítható $3/2$ -ről $1/2$ -re $t \ll 1$ s [297] időn belül. Ugyanakkor nem biztos, hogy koherens állapotot lehet létrehozni az alapállapotban, mivel a DFT-LDA számításom azt mutatja, hogy az dinamikus JAHN–TELLER-hatással rendelkezik, ami miatt a környező ^{13}C magspinek *egy gyorsan változó mágneses teret* érzékelnek az NV⁰ hibában.

Egy másik lehetőség az, hogy a 4A_2 M_S állapotait használjuk kvantumbitként. Ahogyan azt korábban elmagyaráztam, az optikai pumpálás során nagyjából *egyforma* valószínűséggel szór az elektron a 4A_2 $M_S = 1/2; -1/2$ állapotaiba. Ez még nem alkalmas kvantumbitnek. Ugyanakkor, kizárólagosan be lehet állítani vagy $M_S = +3/2$ állapotot ($h\nu_1$ energiával) vagy $M_S = -3/2$ állapotot ($h\nu_2$ energiával) ún. π pulzust alkalmazva [40], amellyel EPR átmenetet okozunk ($\Delta M_S = \pm 1$) (ld. 5.12 ábrát). Az $M_S = \pm 3/2$ állapotokat *használhatjuk kvantumbitként*. Világosan látszik a fenti forgatókönyvből, hogy ν_1 -t *csak $M_S = +3/2$ -del*



5.12. ábra. Egy kvantumbit lehetséges manipulációjának folyamata az NV^0 hibában. Egyenes piros nyíl megszakítva a közepénél: sugárzásos átmenet. Hajlított zöld nyíl: spin-pálya csatolás ($\hat{H}_{SO}$) esetleg fononokkal segítve. A világoszöld pontozott nyilak nagyon gyenge kölcsönhatást jelentenek. A kék egyenes vonalak: mikrohullámú változó mágneses tér pulzusa. A betöltött (üres) körök: az elektron kezdeti (vég-) állapota. A kvantumbit állapotának beállítása („set”): 1) gerjesztés az 2E alapállapotból a 2A_1 gerjesztett állapotba, 2) spinátugrás a megfelelő 4A_2 állapotokba, 3) vagy $M_S = 3/2$ vagy $M_S = -3/2$ állapot beállítása egy π pulzussal. A kvantumbit állapotának kiolvasása „read-out”): 1) π pulzus alkalmazása, hogy visszatérjünk az $M_S = \pm 1/2$ állapotokba, 2) spinátugrás a 2A_1 állapotba, 3) sugárzásos rekombináció a 2E alapállapotba. A 4A_2 állapotok finomszerkezetét mutatom a külső mágneses tér hiányában ($B=0$ a második oszlopban) és $B > 0$ esetén jellemző EPR körülmények között a többi oszlopban. $D \approx 1685$ MHz nulltér felhasadási állandót mértek ki EPR mérésben [297]. Az ábra nem a valós arányokat mutatja a jobb átláthatóság kedvéért.

társíthatjuk, míg v_2 -t csak $M_S = -3/2$ -del. Szeretném hangsúlyozni, hogy ezek a metastabil $M_S = \pm 3/2$ állapotok várhatóan különösen hosszúéletűek ($> 1 \mu s$), mert

- 1) a 4A_2 állapot az egyedüli $S = 3/2$ állapot, így *nincs módja semmilyen sugárzásos rekombinációra*;
- 2) az $M_S = \pm 3/2$ állapotok *nem kapcsolódnak egyáltalán a 2A_1 gerjesztett állapothoz*, ami megakadályozza, hogy ezek az állapotok 2A_1 állapoton keresztül a 2E alapállapotba rekombináljanak.

Ez egyedülálló tulajdonság az NV centrumhoz képest [256]. Megjegyzem, hogy az $M_S = \pm 3/2$ állapotok gyengén kapcsolódnak a 2E alapállapothoz a *nem-axiális* spin-pálya kölcsönhatás révén. Ugyanakkor a nem-axiális spin-pálya kölcsönhatás gyenge szokott lenni (ahogy ezt az NV centrum esetén is feltételezték [256]) és *túl messze is van energiában, hogy a fononok/rezgések hatásosan segítsék ezt a folyamatot*. Így ennek a lecsengésnek kicsi a valószínűsége, ami biztosítja ezen állapotok hosszú élettartamát. A koherens állapotot az $M_S = \pm 3/2$ elektronspin és vakanciaközel ^{13}C magspinek között bizonyosan elő lehet állítani az NV centruméhoz hasonlóan [40]. A kiolvasás folyamata nagyon egyszerű lehet: megint egy π pulzust alkalmazva az $M_S = \pm 3/2$ állapotok a 4A_2 -beli $M_S = \pm 1/2$ állapotokba szórnak, amely a spin-pálya kölcsönhatáson keresztül visszajut a 2A_1 gerjesztett állapotba, végül sugárzásos rekombinációval a 2E alapállapotba. Emiatt a spin kvantumbit állapotát ki lehet olvasni optikailag. Ezt a folyamatot lehet finoman hangolni megfelelő konstans mágneses térrel, amellyel a szinteket szétválasztjuk, illetve a mikro-

hullámú mágneses térrel (π pulzus), amellyel a szétválasztott szintek között létrehozuk az átmeneteket.

Itt szeretném megemlíteni, hogy az NV^0 hibának van még egy fontos előnye az NV centrumhoz képest. Nemrégén negatívan töltött NV hibákat tartalmazó nanogyémántokkal ultraérzékeny magnetométert hoztak létre különböző stratégiákat használva [44, 45]. Mindkét esetben az érzékenység arányos volt az elektronspin állapotával, emiatt az NV^0 hiba $S=3/2$ gerjesztett állapota még érzékenyebb magnetometer alkalmazást feltételez, mint az eredeti NV centrum $S=1$ állapottal. Így a semleges hibának nemcsak a létrehozása lenne könnyebb egy nanogyémántban, hanem még érzékenyebb is lenne, mint a negatívan töltött társa.

6. fejezet

Tézispontok

Ebben a fejezetben röviden összefoglalom eredményeimet és megadom a hozzátartozó publikációkat. A publikációkat a tézispontok után sorolom fel. A tézispontokhoz tartozó publikációk sorszámát a tézispont végén jelzem szögletes zárójelben.

1. A hidrogénnel bombázott szilíciumkarbidban (SiC) egyrészt információt nyerhetünk az implantációval adalékolt SiC-ben keletkező hibákról, másrészt a hidrogén jelenlétéhez kapcsolódó parazita hibák megjelenését is megkaphatjuk spektroszkópai eszközökkel. Ezzel kapcsolatos eredményemet az alábbi tézispontban adom közre:
 - (a) Sűrűségfukcionál-elméleten alapuló számításokkal igazoltam, hogy a hidrogénnel bombázott szilíciumkarbidban szilíciumvakanciából és hidrogénből álló komplexum jön létre. A komplexum jelenlétét a komplexum számított rezgési spektrumából következtettem ki, ahol megjósoltam a nyújtó rezgési módusok anharmonicitását. A megjósolt anharmonikus tagot fotolumineszcencia (PL) mérésekkel igazolták az ún. „C-H” centrumban. [1]
2. Az implantációval adalékolt SiC-ben hibák keletkeznek a rács roncsolása következtében, amelyet hőkezeléssel próbálnak újrakristályosítani. A viszonylag nagyenergiájú elektronnal besugárzott mintákban hasonló jelenségek játszódhatnak le, mint az implantáció során: hibák keletkeznek, amelyek koncentrációját hőkezeléssel lehet csökkenteni. A besugárzott mintákban kapott tapasztalatok sokat segíthetnek a félvezető technológia optimalizálásában. A besugárzott mintákban tipikusan vakanciák és (ön)intersticiális hibák keletkeznek. Sűrűségfukcionál-elméleten alapuló számításokat végeztem a szén önintersticiálisok és antisite-ok komplexumaira a szilíciumkarbidban. *Itt kiemelem, hogy a szilárdtestben előforduló hibákat a világon elsőként vizsgáltam ún. hibridfukcionál-módszerekkel, amellyel pontosabban számíthatóak az ionizációs energiák, mint a standard DFT-módszerekkel.* A számításaim eredményei – számos – a besugárzott szilíciumkarbidban lejátszódó atomi folyamatot tártak fel. Ezzel kapcsolatos tézispontjaim a következők:

- (a) Megmutattam, hogy a szén önintersticiálisok termikusan stabil aggregátumokat hoznak létre egymással, illetve a szén antisite hibával. A számítások alapján megjósoltam, hogy a besugárzott mintákban a hőkezelési hőmérséklet függvényében szén klaszterek jöhetnek létre, illetve disszociálhatnak. Ennek következtében a nagy stabilitású szén klaszterekből mozgékony szén intersticiálisok léphetnek ki magas hőmérsékletű hőkezelés során, amelyek a még létező vakanciákkal gyorsan rekombinálhatnak hozzájárulva a vakanciák koncentrációjának csökkentéséhez, egyben folytonosan átmeneti, gyorsan összeálló, majd disszociáló, szén klasztereket hozhatnak létre egymással, amíg véglegesen ki nem diffundáltak a mintából. [2]
 - (b) A számítások alapján elsőként megjósoltam a termikusan stabil kétszénatomos antisite hiba (két szén atom kerül a szilícium atom helyére) jelenlétét a SiC-ben. Számításaim alapján a hiba elektromosan aktív, amelyet pozitívan és negatívan is lehet ionizálni. A semleges hiba rezgési frekvenciáját, valamint több töltésállapotban a hiba hiperfinom aktív izotópjainak hiperfinomállandóját is kiszámítottam. A számítások alapján azt jósoltam, hogy a $6H$ SiC-beli ún. P-T PL centrum a semleges hibához köthető. Feltevésemet kísérletileg igazolták. Számításaimmal megmutattam, hogy a negatívan töltött esetekben a $4H$ SiC-ben a köbös és hexagonális konfiguráció lényegesen eltérő geometriát ad, amely így különböző hiperfinomállandókat ad a komplexum központja körül elhelyezkedő hiperfinom aktív izotópokra. Jólataimat elektron paramágneses rezonancia (EPR) kísérletekkel igazolták (az ún. HEI5/6 centrumokban), ahol az eltérő konfigurációkat valóban megkapták. [2,3]
 - (c) Egy bonyultabb, antisite és intersticiális szén atomokból álló komplexum jelenlétét jósoltam meg nagyenergiájú besugárzott SiC mintákban, amellyel az ún. D_{II} PL centrum eredete jól magyarázható. Jelenleg az általam megadott komplexum az elfogadott modell a D_{II} centrum eredetére. [2]
 - (d) Megmutattam, hogy a szén önintersticiális és antisite hibák metastabil komplexumokat is létrehozhatnak, amelyek közül az egy szén antisite-ból és két intersticiális szén atomból alkotott gyűrű alakú komplexum jóslatom szerint az egyik legfontosabb elektroncsapdaként működik a SiC-ben, amely az ún. Z_1/Z_2 mélynívó tranziens spektroszkópia (DLTS) centrummal korrelál. A legújabb kísérleti eredmények igazolják feltevésemet. [4]
 - (e) Az egyik legstabilabb elektromosan aktív hiba az ún. D_I PL centrum, amelynek eredete több mint három évtizede ismeretlen. A világon elsőként mutattam meg, hogy a fenti centrum eredete antisite jellegű hiba kell legyen. A szilícium és C_{Si} szén antisite pár komplexum számított elektronszerkezete és rezgési frekvenciái jól korrelálnak a D_I mért tulajdonságaival, ahol a Si-antisite felelős az elektromos aktivitásért és a mért lokális rezgési módusokért. [5,6]
3. Az akaratlanul adalékolt szilíciumkarbid (SiC) mintákba olyan hibákat juttatnak be, amellyel az adalékolás hatását kompenzálni lehet, és így nagy ellenállású SiC félvezetőt lehet létrehozni. Ezeket a kompenzált mintákat „félszigetelőknek” nevezik. A félszigetelő mintákban a kompenzáló hibák

eredete ismeretlen volt. Sűrűségfukcionál-elméleten alapuló számításokkal a legfontosabb kompenzáló hibákat felderítettem. Ezzel kapcsolatos tézispontjaim a következők:

- (a) A világon először sikerült bebizonyítani az egyik legalapvetőbb hiba, az antisite-vakancia (AV) pár létezését egy vegyületfélvezetőben. Bebizonyítottam, hogy az ún. Si5 EPR centrum a negatívan töltött szén AV pár, amely egyben az egyik legfontosabb kompenzáló centrum a $4H$ SiC félszigetelő mintákban. A pozitívan töltött szén AV párt szintén megvizsgáltam. Megmutattam, hogy a tisztán köbös és hexagonális helyeken (C_{3v} szimmetria) a szén antisite eltérő módon relaxál, amely mérhető különbséget okoz a hiperfinomállandójában. Számításaimmal azt is megmutattam, hogy a köbös-hexagonális/hexagonális-köbös konfigurációiban (C_{1h} szimmetria) az alacsony szimmetria következtében több szilícium szomszéd hiperfinomállandója mérhető ki, mint a C_{3v} konfigurációkban. Számításaim eredményeit EPR mérésekkel igazolták. [7,8]
 - (b) Számításaimmal bizonyítottam, hogy a semleges divakancia fontos kompenzáló hiba félszigetelő $4H$ SiC mintákban. A számítások alapján a hiba alapállapota a magas $S=1$ spinű állapot, amely alacsony hőmérsékleten gerjesztés nélkül is észlelhető EPR mérésekkel. Meghatároztam a semleges divakancia különböző konfigurációiban a hiba centrumához közel eső atomokon a hiperfinomtenzorokat. A számítások eredményeit EPR mérésekkel igazolták, sikeresen azonosítva az egyes konfigurációkat. [9,10]
4. Kutatásaim során megvizsgáltam az egzotikus tulajdonságokat mutató egyfalú szilíciumkarbid nanocsöveket. Ezen nanocsövek, szemben a szén nanocsövekkel, néhány kivételtől eltekintve univerzális félvezető tulajdonságot mutatnak. Ez számos lehetőséget nyújt részben nanoelektronikai, részben szenzor alkalmazásokra. Mindkét esetben fontos, hogy a nanocső vezetőképességét szabályozni tudjuk. Kutatásaim nagyrészt a félvezető SiC nanocsövek adalékolására irányultak. Ezzel kapcsolatos tézispontjaim a következők:
- (a) LDA és hibridfukcionálok használatával megvizsgáltam a nitrogénnel és bórral adalékolt (8,0) karosszék és (6,6) cikkcakkos egyfalú szilíciumkarbid nanocsöveket. Számításaim alapján a nitrogén viszonylag mély ($\sim 1,6$ eV) donorszinteket hoz létre a (6,6) nanocsőben, míg viszonylag sekély ($\sim 0,3$ eV) donorszinteket a (8,0) nanocsőben. A bór mind a szén, mind a szilíciumot is helyettesítheti. A szén helyén viszonylag mély ($\sim 0,6$ eV), a szilícium helyén viszonylag sekély ($\sim 0,3$ eV) akceptorszinteket hoz létre mind a (6,6) és (8,0) nanocsövekben. [11]
 - (b) LDA és hibridfukcionálok használatával megvizsgáltam a hidrogén tulajdonságait a tökéletes, illetve a nitrogénnel és bórral adalékolt (8,0) karosszék és (6,6) cikkcakkos egyfalú szilíciumkarbid nanocsövekben. A szimulációk szerint NH, illetve BH gázt tartalmazó közegben a nitrogén azonnal beépül úgy, hogy a hidrogén kis gátenergiával leszakad róla. A hidrogén együtt épül be a bórral a mély bór és a sekély bór hibát létrehozva a SiC nanocsőben. Amíg

az első esetben a mély bór akceptort passzíválja a hidrogén, addíg a második esetben a sekély bórról azonnal disszociál a hidrogén. Ez azt jelenti, hogy mind a nitrogén donor, mind a sekély bór akceptort be lehet juttatni a SiC nanocsőbe. Számításaim jóslata szerint a SiC félvezető nanocsövek n és p típusú adalékolása lehetséges nitrogént és bört tartalmazó gázok alkalmazásával. Ezzel lehetővé válik, hogy terület-szelektíven befolyásoljuk a SiC nanocsövekehez tapadó molekulák kötési energiáját. Ez különösen fontos lehet később a biológiai molekulák vizsgálatánál. Másrészt a félvezető SiC nanocső adalékolása a nanoelektronikai felhasználást is lehetővé teszi elméletileg. [12]

- (c) Számításaim szerint a H_2 molekula csak kis valószínűséggel bomlik fel és köt a SiC nanocsövekhez. Ugyanakkor az atomi hidrogén szinte teljesen beépül a SiC nanocsövekbe, de közel egyforma valószínűséggel köt a donor állapotot létrehozó szénhez, vagy az akceptor állapotot létrehozó szilíciumhoz. Ezek egymást kompenzálják, és emiatt az SiC nanocső vezetőképessége nem változik. Számításaim szerint a SiC nanocső nem használható a hidrogén közvetlen elektromos detektálására. [12]

5. A nitrogén-vakancia hiba az egyik legnagyobb reményű jelölt a *szobahőmérsékleten* is működő, szilárdtestben létrehozott kvantumbitek megvalósítására. Emellett a hibát ultranagy érzékenységű magnetométerként lehetne használni. Bár eddig számos esetben demonstrálták a hiba ezen alkalmazásait, ennek ellenére a hiba eletronszerkezete és egyéb tulajdonságai részleteiben nem ismertek. Ezzel kapcsolatos eredményeimet az alábbiakban foglaltam össze:

- (a) LDA és PBE sűrűségfukcionálok használatával kiszámítottam a negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba hiperfinom állandóit alapállapotban. A számított hiperfinomállandók jó egyezést mutattak a korábban mért EPR spektrummal, illetve sikeresen jósoltam meg a hiba centrumától távolabbra eső ^{13}C izotópok hiperfinomállandóit. Megmutattam, hogy alapállapotban a ^{15}N izotóp hiperfinomállandója pozitív előjelű. Megmutattam, hogy a különböző ^{13}C izotópok hiperfinomállandói az optikai gerjesztés hatására megváltoznak, és a ^{13}C izotópok helyétől függően a hiperfinomtenzorok orientációja is megváltozik. [13-15]
- (b) Az ún. HSE06 hibridfukcionál használatával nagy pontossággal meghatároztam a negatívan töltött nitrogén-vakancia hiba gerjesztési energiáját mind a fonon nélküli, mind a fonon-segített esetekre. A számítások alapján bebizonyítottam, hogy konfokális lencsével végzett kísérletek esetén a hiba a gerjesztett rezgésállapotából relaxál az alapállapotba alacsony hőmérsékleten. [16,17]
- (c) LDA sűrűségfukcionál használatával kiszámítottam a semleges nitrogén-vakancia hiba hiperfinom állandóit a kvartett gerjesztett állapotában. A számítások alapján azonosítottam egy korábbi EPR centrumot ezzel a hibával. Számításaimban magyarázatot adtam arra, hogy a dublett alapállapotot miért nem észlelik EPR mérésekkel. Csoportelméleti megfontolásokat használva

megmagyaráztam, hogy optikai gerjesztés során hogyan észlelhető a hiba kvartett gerjesztett állapota EPR mérésekkel. Megadtam egy olyan protokollt, amellyel elvileg lehetséges a semleges nitrogén-vakancia hiba gerjesztett kvartett elektronspinjét és a környező hiperfinomaktív izotópok magspinjét kvantumbitek létrehozására használni. [18]

A tézispontokhoz kapcsolódó közleményeim

(a független hivatkozások száma 2009 végéig, 2008-as „impact factor”-ral a legfrissebb közlemények esetén)

1. Gali A, Aradi B, Heringer D, Choyke WJ, Devaty RP, Bai S
Anharmonicity of the C-H stretch mode in SiC: Unambiguous identification of hydrogen-silicon vacancy defect.
APPLIED PHYSICS LETTERS 80:(2) pp. 237-239. (2002)
idézettség: 9 „impact factor”: 4.207
2. Gali A, Deak P, Ordejon P, Son NT, Janzen E, Choyke WJ
Aggregation of carbon interstitials in silicon carbide: A theoretical study.
PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 68:(12) p. 125201. (2003)
idézettség: 23 „impact factor”: 2.962
3. Umeda T, Isoya J, Morishita N, Ohshima T, Janzén E, Gali A
Dicarbon antisite defect in n-type 4H-SiC
PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 79:(11) p. 115211. (2009)
idézettség: - „impact factor”: 3.322
4. Gali A, Son NT, Janzen E
Electrical characterization of metastable carbon clusters in SiC: A theoretical study
PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 73:(3) p. 033204. (2006)
idézettség: 4 „impact factor”: 3.187
5. Gali A, Deak P, Rauls E, Son NT, Ivanov IG, Carlsson FHC, Janzen E, Choyke WJ
Anti-site pair in SiC: a model of the D-I center.
PHYSICA B CONDENSED MATTER 340: pp. 175-179. (2003)
idézettség: 1 „impact factor”: 0.908
6. Gali A, Deak P, Rauls E, Son NT, Ivanov IG, Carlsson FHC, Janzen E, Choyke WJ
Correlation between the antisite pair and the D-I center in SiC.
PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 67:(15) p. 155203. (2003)
idézettség: 25 „impact factor”: 2.962
7. Umeda T, Son NT, Isoya J, Janzen E, Ohshima T, Morishita N, Itoh H, Gali A, Bockstedte M
Identification of the carbon antisite-vacancy pair in 4H-SiC.
PHYSICAL REVIEW LETTERS 96:(14) p. 145501. (2006)
idézettség: 7 „impact factor”: 7.072

8. Umeda T, Ishoya J, Ohshima T, Morishita N, Itoh H, Gali A
 Identification of positively charged carbon antisite-vacancy pairs in 4H-SiC
 PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 75:(24) p. 245202. (2007)
idézettség: 2 „*impact factor*”: 3.172

9. Son NT, Umeda T, Isoya J, Gali A, Bockstedte M, Magnusson B, Ellison A, Morishita N, Ohshima T, Itoh H, Janzen E
 Divacancy Model for P6/P7 Centers in 4H- and 6H-SiC.
 MATERIALS SCIENCE FORUM 527-229 pp. 527-530. (2006)
idézettség: 1 „*impact factor*”: -

10. Son NT, Carlsson P, ul Hassan J, Janzen E, Umeda T, Isoya J, Gali A, Bockstedte M, Morishita N, Ohshima T, Itoh H
 Divacancy in 4H-SiC.
 PHYSICAL REVIEW LETTERS 96:(5) p. 055501. (2006)
idézettség: 10 „*impact factor*”: 7.072

11. Gali A
 Ab initio study of nitrogen and boron substitutional impurities in single-wall SiC nanotubes
 PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 73:(24) p. 245415. (2006)
idézettség: 25 „*impact factor*”: 3.187

12. Gali A
 Ab initio theoretical study of hydrogen and its interaction with boron acceptors and nitrogen donors in single-wall silicon carbide nanotubes
 PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 75:(8) p. 085416. (2007)
idézettség: 7 „*impact factor*”: 3.172

13. Gali A, Fyta M, Kaxiras E
 Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors
 PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 77:(15) p. 155206. (2008)
 with **Editor's Suggestion**
idézettség: 15 „*impact factor*”: 3.322

14. Gali A
 Hyperfine tensors of nitrogen-vacancy center in diamond from *ab initio* calculations
<http://arxiv.org>; arXiv:0905.1169
idézettség: 1 „*impact factor*”: -

15. Gali A
 Identification of individual ^{13}C isotopes of nitrogen-vacancy center in diamond by combining the polarization studies of nuclear spins and first-principles calculations

PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 80 p. 241204(R) (2009).

Rapid Communication

idézettség: - „*impact factor*”: 3.322

16. Gali A, Kaxiras E

Comment on "Ab Initio Electronic and Optical Properties of the N-V- Center in Diamond"

PHYSICAL REVIEW LETTERS 102:(14) p. 149703. (2009)

idézettség: 2 „*impact factor*”: 7.180

17. Gali A, Janzén E, Deák P, Kresse G, Kaxiras E

Theory of Spin-Conserving Excitation of the N-V- Center in Diamond

PHYSICAL REVIEW LETTERS 103:(18) p. 186404. (2009)

idézettség: 2 „*impact factor*”: 7.180

18. Gali A

Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit

PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS 79:(23) p. 235210. (2009)

idézettség: - „*impact factor*”: 3.322

7. fejezet

Zárszó és köszönetnyilvánítás

A disszertációmban közel 10 év munkáját ölelem fel. A terjedelmi korlátok miatt nem vállalkozhattam arra, hogy az összes fontos eredményemet részletesen kifejtsem ebben a disszertációban. Emiatt önkényesen azokat a részeket emeltem ki eddigi pályafutásomból, amelyek nagyjából mutatják, hogy a fizikus PhD cím megszerzése után milyen tématerületekkel változott, bővült korábbi „repertoárom”.

Prof. DEÁK PÉTER már másodéves hallgatóként bevezetett a kvantummechanikai szimulációk világába, és 1996-tól PhD témavezetőként a szilíciumkarbidbeli ponthibák vizsgálatát tűzte ki számomra célul. A 2000-ben benyújtott PhD disszertációm e témában végül 2001. elején védtem meg. Az MTA Doktori disszertációmban eredményeim sorolását közvetlenül e pont után indítom, ahol már vizsgálataimat teljesen önállóan kiviteleztem és végeztem el. A besugárzott szilíciumkarbidban előforduló ponthibákkal kapcsolatos vizsgálataimat a fiatal kutatói OTKA is támogatta. A szilíciumkarbiddal kapcsolatos eredményeim kedvező fogadtatását több meghívott előadás, valamint konferenciaszervezői bizottsági tagság fémjelez. 2006-tól érdeklődésem már más témák felé is fordult. Az egyik irány a félvezető nanoszerkezetek kutatása, amiből disszertációmban a szilíciumkarbid nanocsövekkel kapcsolatos eredményeket mutatom meg. 2007-től megszakításokkal napjainkig Prof. EFTHIMIOS KAXIRAS látott vendégül a Harvard Egyetemen, ahol – többek között – a félvezetők spintronikai alkalmazásai felé terelte figyelmemet. Disszertációm ezzel kapcsolatos friss eredményeimmel zárom.

Végül szeretnék néhány nevet kiemelni, akik nélkül ez a pályafutás és disszertáció nem jöhetett volna létre. Szeretném megköszönni Prof. DEÁK PÉTERnek, hogy elindított ezen a pályán és hogy rengeteg dologra megtanított. Nélküle bizonyosan nem vált volna belőlem számítógépes fizikus. Szeretném megköszönni Prof. RICHTER PÉTERnek, a BME Atomfizika Tanszék tanszékvezetőjének, hogy biztosította számomra az önálló kutatás szabadságát munkahelyemen. Szeretném megköszönni Prof. ZAWADOWSKI ALFRÉDnak, hogy tanácsaival mindig támogatott pályámon. Szintén köszönettel tartozom Prof. GYULAI JÓZSEFnek, aki számos alkalommal segített nekem, és szemmel követte pályafutásomat. Szeretném megköszönni Prof. KERTÉSZ JÁNOSnak, hogy segítette kutatói életpályámat és tanácsaiért a disszertáció elkészítésében. És nem utolsósorban, köszönöm feleségemnek, LEDNICZKY KLÁRÁnak, hogy átolvasta a disszertációt és igazi társam volt a disszertációírás kemény napjaiban.

Irodalomjegyzék

- [1] J. A. Powell, L. G. Matus, and M. A. Kuczmarski, J. Electro. Chem. Soc. **134**, 1558 (1987).
- [2] G. L. Harris and C. Y.-W. Yang, *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide* (Springer-Verlag, Berlin New York, 1989).
- [3] D. Nakamura, H. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda, and K. Takatori, Nature **430**, 1009 (2004).
- [4] R. Madar, Nature **430**, 974 (2004).
- [5] A. R. Verma and P. Krishna, in *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, edited by J. Wiley & Sons (Inc, New York, 1966).
- [6] H. Baumhauer, Z. Krist. **55**, 249 (1915).
- [7] R. F. Adamsky and K. M. Merz, Z. Krist. **111**, 350 (1959).
- [8] G. R. Fisher and P. Barnes, Philos. Mag. **B61**, 217 (1990).
- [9] L. S. Ramsdell, Am. Min. **32**, 64 (1947).
- [10] H. Jagodzinski, Acta. Cryst. **2**, 201 (1949).
- [11] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience Publishers, New York, 1948), Vol. I.
- [12] A. Taylor and R. M. Jones, in *Silicon Carbide – A High Temperature Semiconductor*, edited by J. R. O'Connor and J. Smiltgen (Pergamon Press, Oxford, London - New York - Paris, 1960), p. 147.
- [13] R. G. Humphreys, D. Bimberg, and W. J. Choyke, Solid State Commun. **39**, 163 (1981).
- [14] H. Schulz and K. H. Thielmann, Solid State Commun. **32**, 783 (1979).
- [15] L. Patrick, D. R. Hamilton, and W. J. Choyke, Phys. Rev. **143**, 526 (1966).
- [16] A. Bauer, J. Kräußlich, L. Dressler, P. Kuschnerus, J. Wolf, K. Goetz, P. Käckell, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **57**, 2647 (1998).

- [17] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, and L. Patrick, *Phys. Rev.* **133**, A1163 (1964).
- [18] W. Suttrop, G. Pensl, W. J. Choyke, R. Stein, and S. Leibenzeder, *J. Appl. Phys.* **72**, 3708 (1992).
- [19] W. Goetz, G. Pensl, W. J. Choyke, R. Stein, and S. Leibenzeder, *J. Appl. Phys.* **72**, 3332 (1993).
- [20] P. J. Colwell and M. V. Klein, *Phys. Rev.* **B6**, 2498 (1972).
- [21] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [22] V. Zólyomi, A. Ruzsnyák, J. Kürti, A. Gali, F. Simon, H. Kuzmany, A. Szabados, and P. R. Surján, *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 3476 (2006).
- [23] V. Zólyomi, J. Koltai, A. Ruzsnyák, J. Kürti, A. Gali, F. Simon, H. Kuzmany, A. Szabados, and P. R. Surján, *Phys. Rev. B* **77**, 245403 (2008).
- [24] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, *Science* **269**, 966 (1995).
- [25] M. Menon and D. Srivastava, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 407 (1999).
- [26] X.-H. Sun, C.-P. Li, W.-K. Wong, N.-B. Wong, C.-S. Lee, and B.-K. Teo, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14464 (2002).
- [27] M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis, G. Froudakis, and A. N. Andriotis, *Phys. Rev. B* **69**, 115322 (2004).
- [28] Y. Miyamoto and B. D. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 586 (2002).
- [29] M. Zhao, Y. Xia, F. Li, R. Q. Zhang, and S.-T. Lee, *Phys. Rev. B* **71**, 085312 (2005).
- [30] I. J. Wu and G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **76**, 035343 (2007).
- [31] B. P. Lanyon, J. D. Whitfield, G. G. Gillett, M. E. Goggin, M. P. Almeida, I. Kassal, J. D. Biamonte, M. Mohseni, B. J. Powell, M. Barbieri, A. Aspuru-Guzik, and A. G. White, *Nature Chemistry* **2**, 106 (2009).
- [32] L. du Preez, PhD. dissertation, University of Witwatersrand, 1965.
- [33] G. Davies and M. F. Hamer, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **348**, 285 (1976).
- [34] J. Wrachtrup, S. Y. Kilin, and A. P. Nizotsev, *Opt. Sepctrosc.* **91**, 429 (2001).
- [35] F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, J. Wrachtrup, A. Nizovtsev, and S. Kilin, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2160 (2002).

- [36] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076401 (2004).
- [37] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 130501 (2004).
- [38] R. J. Epstein, F. Mendoza, Y. K. Kato, and D. D. Awschalom, *Nat. Phys.* **1**, 94 (2005).
- [39] R. Hanson, F. M. Mendoza, R. J. Epstein, and D. D. Awschalom, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 087601 (2006).
- [40] L. Childress, M. V. Gurudev Dutt, J. M. Taylor, A. S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, *Science* **314**, 281 (2006).
- [41] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Opt. Lett.* **25**, 1294 (2000).
- [42] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Phys. Rev. A* **64**, 061802(R) (2002).
- [43] L. Childress, J. M. Taylor, A. S. Sørensen, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 070504 (2006).
- [44] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Capallero, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Dogan, A. S. Zibrov, A. Yacobi, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, *Nature* **455**, 644 (2008).
- [45] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Nature* **455**, 648 (2008).
- [46] J. Wrachtrup, *Nature Physics* **5**, 248 (2009).
- [47] T. Gaebel, M. Domhan, I. Popa, C. Wittmann, P. Neumann, F. Jelezko, J. R. Rabeau, N. Stavrias, A. D. Greentree, S. Prawer, J. Meijer, J. Twamley, P. R. Hemmer, and J. Wrachtrup, *Nature Physics* **2**, 408 (2006).
- [48] M. V. Gurudev Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, *Science* **316**, 312 (2007).
- [49] P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Science* **320**, 1326 (2008).
- [50] J. R. Maze, J. M. Taylor, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. B* **78**, 094303 (2008).
- [51] L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, L. Childress, P. Cappellaro, J. M. Taylor, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 073001 (2008).

- [52] Y. Zhou, Y. Saad, M. L. Tiago, and J. R. Chelikowsky, Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics) **74**, 066704 (2006).
- [53] R. A. Evarestov, Phys. Stat. Sol(b) **72**, 569 (1975).
- [54] J. D. Chadi and L. M. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [55] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, Phys. Stat. Sol(b) **119**, 9 (1983).
- [56] P. Deák, Phys. Lett. **83A**, 39 (1981).
- [57] H. J. Monkhorst and J. K. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [58] N. Bohr and J. R. Oppenheimer, Ann. d. Physik **84**, 457 (1927).
- [59] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [60] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- [61] V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930).
- [62] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [63] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [64] H. Hellmann, *Einführung in der Quantenchemie* (Franz Deutsche, Leipzig, 1937).
- [65] R. P. Feynmann, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [66] J. F. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [67] C.-O. Almbladh and U. von Barth, Phys. Rev. B **31**, 3231 (1985).
- [68] O. Gunnarson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **20**, 3136 (1979).
- [69] D. M. Ceperley, Phys. Rev. B **18**, 3126 (1978).
- [70] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [71] G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B **50**, 1391 (1994).
- [72] Y. Kwon, D. M. Ceperley, and R. M. Martin, Phys. Rev. B **58**, 6800 (1998).
- [73] P. Gori-Giorgi, F. Sacchetti, and G. B. Bachelet, Phys. Rev. B **61**, 7353 (2000).
- [74] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [75] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Canadian Journal of Physics **58**, 1200 (1983).

- [76] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [77] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [78] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [79] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. B **59**, 7413 (1999).
- [80] R. Calle and O. Salvetti, Theo. Chim. Acta **53**, 59 (1979).
- [81] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [82] A. D. Becke, The Journal of Chemical Physics **98**, 1372 (1993).
- [83] A. D. Becke, The Journal of Chemical Physics **98**, 5648 (1993).
- [84] J. Muscat, A. Wander, and N. M. Harrison, Chemical Physics Letters **342**, 397 (2001).
- [85] A. D. Becke, The Journal of Chemical Physics **104**, 1040 (1996).
- [86] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, The Journal of Chemical Physics **105**, 9982 (1996).
- [87] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, The Journal of Chemical Physics **110**, 5029 (1999).
- [88] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, The Journal of Chemical Physics **118**, 8207 (2003).
- [89] J. Heyd and G. E. Scuseria, The Journal of Chemical Physics **120**, 7274 (2004).
- [90] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, The Journal of Chemical Physics **125**, 224106 (2006).
- [91] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, and G. Kresse, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 064201 (9pp) (2008).
- [92] P. Deák, A. Buruzs, A. Gali, and T. Frauenheim, Physical Review Letters **96**, 236803 (2006).
- [93] R. Rurali, B. Aradi, T. Frauenheim, and A. Gali, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **76**, 113303 (2007).
- [94] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [95] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [96] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).
- [97] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

- [98] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [99] F. Mauri, B. G. Pfrommer, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **77**, 5300 (1996).
- [100] T. Gregor, F. Mauri, and R. Car, The Journal of Chemical Physics **111**, 1815 (1999).
- [101] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [102] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [103] N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, R. B. Dunning, A. R. Tackett, and Y. Zeng, Phys. Rev. B **55**, 2005 (1997).
- [104] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **62**, 6158 (2000).
- [105] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London **series A**, **200**, 542 (1950).
- [106] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111 (2001).
- [107] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Angyan, The Journal of Chemical Physics **124**, 154709 (2006).
- [108] R. Jones, Philos. Trans. R. Soc. London **Ser. A** **341**, 351 (1992).
- [109] P. E. Blöchl, C. J. Först, and J. Schimpl, Bull. Mater. Sci. **26**, 33 (2003).
- [110] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causá, N. M. Harrison, R. Orlando, and C. M. Zicovich-Wilson, CRYSTAL98 User's Manual, University of Torino, Torino 1998.
- [111] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Comp. Phys. Comm. **107**, 187 (1997).
- [112] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, Int. J. Quantum Chem. **65**, 543 (1997).
- [113] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
- [114] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [115] W. J. Choyke and L. Patrick, Phys. Rev. Lett. **29**, 355 (1972).
- [116] W. J. Choyke and L. Patrick, Phys. Rev. B **9**, 3214 (1974).
- [117] B. Aradi, A. Gali, P. Deák, J. E. Lowther, N. T. Son, E. Janzén, and W. J. Choyke, Phys. Rev. B **63**, 245202 (2001).
- [118] A. Gali, B. Aradi, D. Heringer, W. J. Choyke, R. P. Devaty, and S. Bai, Appl. Phys. Lett. **80**, 237 (2002).

- [119] R. Jones, J. Goss, C. Ewels, and S. Öberg, *Phys. Rev. B* **50**, 8378 (1994).
- [120] J. W. Steeds, F. Carosella, G. A. Evans, M. M. Ismail, L. R. Danks, and W. Voegeli, *Mater. Sci. Forum* **353-356**, 381 (2001).
- [121] V. Y. Bratus, I. N. Makeeva, S. M. Okulov, T. L. Petrenko, T. T. Petrenko, and H. J. von Bardeleben, *Physica B* **308-310**, 621 (2001).
- [122] N. T. Son, P. N. Hai, and E. Janzén, *Phys. Rev. B* **63**, 201201(R) (2001).
- [123] H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura, and S. Yoshida, *phys. stat. sol. (a)* **162**, 173 (1997).
- [124] T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, and H. Overhof, *Phys. Rev. B* **56**, 7384 (1997).
- [125] G. A. Evans, J. W. Steeds, L. Ley, M. Hundhausen, N. Schulze, and G. Pensl, *Phys. Rev. B* **66**, 035204 (2002).
- [126] J. W. Steeds, private communication.
- [127] L. A. Rahn, P. J. Colwell, and W.J.Choyke, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* **31**, 515 (1977).
- [128] M. Bockstedte, M. Heid, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Mater. Sci. Forum* **389-393**, 471 (2002).
- [129] L. Torpo, S. Pöykkö, and R. M. Nieminen, *Physical Review B* **57**, 6243 (1998).
- [130] T. Hornos, N. T. Son, E. Janzén, and A. Gali, *Phys. Rev. B* **76**, 165209 (2007).
- [131] A. Gali, T. Hornos, N. T. Son, E. Janzén, and W. J. Choyke, *Phys. Rev. B* **75**, 045211 (2007).
- [132] E. Janzén, A. Gali, A. Henry, I. G. Ivanov, B. Magnusson, and N. T. Son, in *Defects in Microelectronic Materials and Devices*, edited by D. Fleetwood, R. Schrimpp, and S. Pantelides (Taylor and Francis/CRC press, New York, 2009), Chap. Defects in SiC, pp. 615–670.
- [133] J. Furthmüller, G. Cappellini, H.-C. Weissker, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66**, 045110 (2002).
- [134] A. Gali, T. Hornos, P. Deák, N. T. Son, E. Janzén, and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 102108 (2005).
- [135] P. Deák, A. Buruzs, A. Gali, and T. Frauenheim, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 236803 (2006).
- [136] P. Deák, T. Frauenheim, and A. Gali, *Phys. Rev. B* **75**, 153204 (2007).
- [137] P. Deák, A. Gali, A. Sólyom, A. Buruzs, and T. Frauenheim, *Journal of Phys.: Cond. Matter* **17**, S2141 (2005).

- [138] M. Causá, R. Dovesi, and C. Roetti, *Phys. Rev. B* **43**, 11937 (1991).
- [139] M. Bockstedte and O. Pankratov, *Mater. Sci. Forum* **338-342**, 949 (2000).
- [140] A. Mattausch, M. Bockstedte, and O. Pankratov, *Mater. Sci. Forum* **389-393**, 481 (2002).
- [141] A. Gali, N. S. P. Deák, and E. Janzén, *Mater. Sci. Forum* **389-393**, 477 (2002).
- [142] E. Rauls, T. Frauenheim, A. Gali, and P. Deák, *Phys. Rev. B* **68**, 155208 (2003).
- [143] A. Mattausch, M. Bockstedte, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **70**, 235211 (2004).
- [144] A. Mattausch, M. Bockstedte, O. Pankratov, J. W. Steeds, S. Furkert, J. M. Hayes, W. Sullivan, and N. G. Wright, *Phys. Rev. B* **73**, 161201 (2006).
- [145] C. G. Hemmingsson, N. T. Son, O. Kordina, J. P. Bergmann, E. Janzén, J. L. Lindström, S. Savage, and N. Nordell, *J. Appl. Phys.* **81**, 6155 (1997).
- [146] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **69**, 235202 (2004).
- [147] A. Mattausch, M. Bockstedte, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **69**, 045322 (2004).
- [148] J. W. Steeds and W. Sullivan, *Phys. Rev. B* **77**, 195204 (2008).
- [149] J. W. Steeds, W. Sullivan, S. A. Furkert, G. A. Evans, and P. J. Wellmann, *Phys. Rev. B* **77**, 195203 (2008).
- [150] J. Wong-Leung and B. G. Svensson, *Applied Physics Letters* **92**, 142105 (2008).
- [151] U. Grossner, G. Alfieri, E. V. Monakhov, B. G. Svensson, J. Grillenberger, J. W. Steeds, and W. Sullivan, még nem publikált kézirat.
- [152] L. Patrick and W. J. Choyke, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 565 (1973).
- [153] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **68**, 205201 (2003).
- [154] J. P. Doyle, M. K. Linnarson, P. Pellegrino, N. Keskitalo, B. G. Svensson, A. Schöner, N. Nordell, and J. L. Lindström, *J. Appl. Phys.* **84**, 1354 (1998).
- [155] C. G. Hemmingsson, N. T. Son, O. Kordina, E. Janzén, and J. L. Lindström, *J. Appl. Phys.* **84**, 704 (1998).
- [156] C. G. Hemmingsson, N. T. Son, O. Kordina, and E. Janzén, *J. Appl. Phys.* **91**, 1324 (2002).
- [157] S. A. Reshanov, O. Klettke, and G. Pensl, *Mater. Sci. Forum* **433-436**, 379 (2003).

- [158] A. Gali, P. Deák, P. Ordejón, N. T. Son, E. Janzén, and W. J. Choyke, Phys. Rev. B **68**, 125201 (2003).
- [159] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, E. Janzén, and A. Gali, Phys. Rev. B **79**, 115211 (2009).
- [160] T. Dalibor, G. Pensl, T. Kimoto, H. Matsunami, S. Sridhara, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, Diamond and Related Mater. **6**, 1333 (1997).
- [161] C. G. Hemmingsson, N. T. Son, A. Ellison, J. Zhang, and E. Janzén, Phys. Rev. B **58**, R10119 (1998).
- [162] L. Storasta, A. Henry, J. P. Bergman, and E. Janzén, Mater. Sci. Forum **457-460**, 469 (2004).
- [163] G. Alfieri, E. V. Monakhov, B. G. Svensson, and M. K. Linnarsson, Appl. Phys. Lett. **98**, 043518 (2005).
- [164] W. J. Choyke, private communication.
- [165] F. H. C. Carlsson, S. G. Sridhara, A. Hallén, J. P. Bergmann, and E. Janzén, Mater. Sci. Forum **433-436**, 344 (2003).
- [166] F. H. C. Carlsson, Ph.D. thesis, Linköping University, 2003.
- [167] I. G. Ivanov, U. Lindefelt, A. Henry, O. Kordina, C. Hallin, M. Aroyo, T. Egilsson, and E. Janzén, Phys. Rev. B **58**, 13634 (1998).
- [168] Y. A. Vodakov, G. A. Lomakina, E. N. Mokhov, V. G. Oding, M. G. Ramm, and V. I. Sokolov, Sov. Phys. Semicond. **20**, 900 (1986).
- [169] W. J. Choyke, in *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides* (Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1990), Vol. 185, p. 863.
- [170] T. A. Kennedy, J. A. Freitas, and S. G. Bishop, J. Appl. Phys. **68**, 6170 (1990).
- [171] K. Nishino, T. Kimoto, and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **34**, L1110 (1995).
- [172] A. Fissel, W. Richter, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Appl. Phys. Lett. **78**, 2512 (2001).
- [173] W. J. Choyke and L. Patrick, Phys. Rev. B **4**, 1843 (1971).
- [174] A. Gali, P. Deák, E. Rauls, N. T. Son, I. G. Ivanov, F. H. C. Carlsson, E. Janzén, and W. J. Choyke, Phys. Rev. B **67**, 155203 (2003).
- [175] T. Egilsson, A. Henry, I. G. Ivanov, J. L. Lindström, and E. Janzén, Phys. Rev. B **59**, 8008 (1999).

- [176] V. V. Makarov, *Sov. Phys. Solid State* **13**, 1974 (1972).
- [177] L. Patrick and W. J. Choyke, *Phys. Rev. B* **5**, 3254 (1972).
- [178] J. Schneider and K. Maier, *Physica B* **185**, 199 (1993).
- [179] C. Haberstroh, R. Helbig, and R. A. Stein, *J. Appl. Phys.* **76**, 6170 (1994).
- [180] P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **50**, 10761 (1994).
- [181] T. Egilsson, J. P. Bergman, I. G. Ivanov, A. Henry, and E. Janzén, *Phys. Rev. B* **59**, 1956 (1999).
- [182] W. J. Choyke, Z. C. Feng, and J. A. Powell, *J. Appl. Phys.* **64**, 3163 (1988).
- [183] K. Fujihira, T. Kimoto, and H. Matsunami, *App. Phys. Lett.* **80**, 1586 (2002).
- [184] W. J. Choyke, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **31**, 58 (1977).
- [185] L. Torpo, T. E. M. Staab, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **65**, 085202 (2002).
- [186] V. S. Vainer and V. A. Ili'n, *Sov. Phys. Solid State* **23**, 1432 (1981).
- [187] T. A. G. Eberlein, C. J. Fall, R. Jones, P. R. Briddon, and S. Öberg, *Phys. Rev. B* **65**, 184108 (2002).
- [188] A. Zywiets, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **59**, 15166 (1999).
- [189] M. Posselt, F. Gao, and W. J. Weber, *Phys. Rev. B* **73**, 125206 (2006).
- [190] F. Gao, J. Du, E. J. Bylaska, M. Posselt, and W. J. Weber, *Applied Physics Letters* **90**, 221915 (2007).
- [191] T. A. G. Eberlein, R. Jones, S. Öberg, and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **74**, 144106 (2006).
- [192] M. V. B. Pinheiro, E. Rauls, U. Gerstmann, S. Greulich-Weber, H. Overhof, and J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. B* **70**, 245204 (2004).
- [193] J. Lefèvre, J.-M. Costantini, S. Esnouf, and G. Petite, *Journal of Applied Physics* **106**, 083509 (2009).
- [194] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **50**, 8067 (1994).
- [195] A. Ellison, B. Magnusson, N. T. Son, L. Storasta, and E. Janzén, *Mater. Sci. Forum* **433-436**, 33 (2003).
- [196] S. G. Müller, M. F. Brady, W. H. Brixius, R. C. Glass, H. M. Hobgood, J. R. Jenny, R. T. Leonard, D. P. Malta, A. R. Powell, V. F. Tsvetkov, S. T. Allen, J. Palmour, and C. H. Carter Jr., *Mater. Sci. Forum* **433-436**, 39 (2003).

- [197] N. T. Son, B. Magnusson, Z. Zolnai, A. Ellison, and E. Janzén, *Mater. Sci. Forum* **457-460**, 437 (2004).
- [198] V. V. Konovalov, M. E. Zvanut, and J. van Tol, *Phys. Rev. B* **68**, 012102 (2003).
- [199] W. Carlos, E. Glaser, and B. Shanabrook, *Mater. Sci. Forum* **457-460**, 461 (2004).
- [200] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, B. Magnusson, and E. Janzén, *Phys. Rev. B* **75**, 155204 (2007).
- [201] G. A. Baraff and M. Schluter, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2340 (1985).
- [202] S. Pöykkö, M. J. Puska, M. Alatalo, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **54**, 7909 (1996).
- [203] M. Bockstedte and M. Scheffler, *Z. Phys. Chem.* **200**, 195 (1997).
- [204] H. Overhof and J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. B* **72**, 115205 (2005).
- [205] D. J. Chadi, *Applied Physics Letters* **71**, 2970 (1997).
- [206] E. Rauls, T. Lingner, Z. Hajnal, S. Greulich-Weber, T. Frauenheim, and J.-M. Spaeth, *Phys. Status Solidi B* **217**, R1 (2000).
- [207] T. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, U. Gerstmann, E. Rauls, Z. Hajnal, T. Frauenheim, and H. Overhof, *Phys. Rev. B* **64**, 245212 (2001).
- [208] U. Gerstmann, E. Rauls, and H. Overhof, *Phys. Rev. B* **70**, 201204 (2004).
- [209] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, E. Janzén, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, N. Morishita, T. Ohshima, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055501 (2006).
- [210] T. Umeda, N. T. Son, J. Isoya, E. Janzén, T. Ohshima, N. Morishita, H. Itoh, A. Gali, and M. Bockstedte, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 145501 (2006).
- [211] T. Umeda, J. Ishoya, T. Ohshima, N. Morishita, H. Itoh, and A. Gali, *Phys. Rev. B* **75**, 245202 (2007).
- [212] T. Umeda, Y. Ishitsuka, J. Isoya, N. T. Son, E. Janzén, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, and A. Gali, *Phys. Rev. B* **71**, 193202 (2005).
- [213] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, T. Kamiya, A. Gali, P. Deák, N. T. Son, and E. Janzén, *Phys. Rev. B* **70**, 235212 (2004).
- [214] G. Pensl and W. J. Choyke, *Physica B* **185**, 264 (1993).
- [215] N. T. Son, P. N. Hai, M. Wagner, W. M. Chen, A. Ellison, C. Hallin, B. Monemar, and E. Janzén, *Semiconductor Science and Technology* **14**, 1141 (1999).

- [216] W. E. Carlos, E. R. Glaser, and B. V. Shanabrook, *Physica B: Condensed Matter* **340-342**, 151 (2003), proceedings of the 22nd International Conference on Defects in Semiconductors.
- [217] A. Gali, M. Bockstedte, N. T. Son, T. Umeda, J. Isoya, and E. Janzén, *Mater. Sci. Forum* **527-529**, 523 (2006).
- [218] I. V. Ilyin, M. V. Muzafarova, E. N. Mokhov, P. G. Baranov, S. B. Orlinskii, and J. Schmidt, *Physica B* **340-342**, 128 (2003).
- [219] R. Aavikko, K. Saarinen, F. Tuomisto, B. Magnusson, N. T. Son, and E. Janzén, *Phys. Rev. B* **75**, 085208 (2007).
- [220] I. V. Ilyin, M. V. Muzafarova, E. N. Mokhov, and P. G. Baranov, *Semiconductor Science and Technology* **22**, 270 (2007).
- [221] A. Gali, *Phys. Rev. B* **73**, 245415 (2006).
- [222] X. Wang, B. Wang, J. Zhao, and G. Wang, *Chemical Physics Letters* **461**, 280 (2008).
- [223] Y. Zhang and H. Huang, *Computational Materials Science* **43**, 664 (2008).
- [224] P. Mélinon, B. Masenelli, F. Tournus, and A. Perez, *Nature Materials* **6**, 479 (2007).
- [225] A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, M. Schnell, and M. Mühlhäuser, *Nano Lett.* **3**, 1481 (2003).
- [226] B. Baumeier, P. Kruger, and J. Pollmann, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76**, 085407 (2007).
- [227] G. Mpourmpakis, G. Froudakis, G. Lithoxoos, and J. Samios, *Nano Letters* **6**, 1581 (2006).
- [228] H. Shen, *Journal of Materials Science* **42**, 6382 (2007).
- [229] S. P. Huang, D. S. Wu, J. M. Hu, H. Zhang, Z. Xie, H. Hu, and W. D. Chen, *Optics Express* **15**, 10947 (2007).
- [230] R.-A. He, Z.-Y. Chu, X.-D. Li, and Y.-M. Si, *Key Engineering Materials* **368-372**, 647 (2008).
- [231] I. J. Wu and G. Y. Guo, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76**, 035343 (2007).
- [232] I. J. Wu and G. Y. Guo, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78**, 035447 (2008).
- [233] A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, A. Andriotis, and M. Menon, *Applied Physics Letters* **89**, 123126 (2006).

- [234] M. Zhao, Y. Xia, R. Q. Zhang, and S.-T. Lee, *J. Chem. Phys.* **122**, 214707 (2005).
- [235] F. Li, Y.-Y. Xia, M.-W. Zhao, X.-D. Liu, B.-D. Huang, Z.-H. Yang, Y.-J. Ji, and C. Song, *J. Appl. Phys.* **97**, 104311 (2005).
- [236] T. He, M. Zhao, Y. Xia, W. Li, C. Song, X. Lin, X. Liu, and L. Mei, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 194710 (2006).
- [237] R. J. Baierle and R. H. Miwa, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76**, 205410 (2007).
- [238] A. Gali, P. Deák, N. T. Son, and E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1385 (2003).
- [239] R. Rurali, P. Godignon, J. Rebollo, E. Hernández, and P. Ordejón, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4298 (2003).
- [240] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankaratov, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 58 (2004).
- [241] A. Gali, T. Hornos, P. Deák, N. T. Son, E. Janzén, and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 102108 (2005).
- [242] A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **53**, 4458 (1996).
- [243] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **70**, 115203 (2004).
- [244] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Mater. Sci. Forum* **353-356**, 447 (2001).
- [245] P. Deák, B. Aradi, A. Gali, U. Gerstmann, and W. J. Choyke, *Mater. Sci. Forum* **433-436**, 523 (2003).
- [246] W. Suttrop, G. Pensl, and P. Lanig, *Appl. Phys. A* **51**, 231 (1990).
- [247] Y. Gao, S. I. Soloviev, and T. S. Sudarshan, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 905 (2003).
- [248] D. J. Larkin, S. G. Sridhara, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *J. Electronic. Mater.* **24**, 289 (1995).
- [249] A. Schöner, K. Rottner, N. Nordell, M. K. Linnarsson, C. Peppermüller, and R. Helbig, *Diam. Relat. Mater.* **6**, 1293 (1997).
- [250] B. Aradi, P. Deák, N. T. Son, E. Janzén, W. J. Choyke, and R. P. Devaty, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2746 (2001).
- [251] D. J. Larkin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 305 (1997).
- [252] M. S. Janson, M. K. Linnarson, A. Hallén, B. G. Svensson, N. Nordell, and H. Bleichner, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1434 (2000).

- [253] M. E. Samiji, A. Venter, M. C. Wagener, and A. W. R. Leitch, *J. Phys.: Cond. Mater.* **13**, 9011 (2001).
- [254] B. Aradi, P. Deák, A. Gali, N. T. Son, and E. Janzén, *Phys. Rev. B* **69**, 233202 (2004).
- [255] J. E. Northrup, R. Felice, and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **56**, R4325 (1997).
- [256] N. B. Manson, J. P. Harrison, and M. J. Sellars, *Phys. Rev. B* **74**, 104303 (2006).
- [257] J. H. N. Loubser and J. P. van Wyk, in *Diamond Research (London)* (Industrial Diamond information Bureau, London, 1977), pp. 11–15.
- [258] A. T. Collins, *J. Phys. C* **16**, 2177 (1983).
- [259] R. Hanson, O. Gywat, and D. D. Awschalom, *Phys. Rev. B* **74**, 161203(R) (2006).
- [260] D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, and S. C. Rand, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3420 (1991).
- [261] N. R. S. Reddy, N. B. Manson, and C. Wei, *J. Lumin.* **38**, 46 (1987).
- [262] E. van Oort, N. B. Manson, and M. Glasbeek, *J. Phys. C* **21**, 4385 (1988).
- [263] N. B. Manson, P. T. H. Fisk, and X.-F. He, *Appl. Magn. Reson.* **3**, 999 (1992).
- [264] J. P. Goss, R. Jones, P. R. Briddon, G. Davies, A. T. Collins, A. Mainwood, J. A. van Wyk, J. M. Baker, M. E. Newton, A. M. Stoneham, and S. C. Lawson, *Phys. Rev. B* **56**, 16031 (1997).
- [265] A. Lenef and S. C. Rand, *Phys. Rev. B* **56**, 16033 (1997).
- [266] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon, and S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3041 (1996).
- [267] A. Lenef and S. C. Rand, *Phys. Rev. B* **53**, 13441 (1996).
- [268] M. Łuszczek, R. Lakowski, and P. Horodecki, *Physica B* **348**, 292 (2004).
- [269] K. Huang and A. Rhys, *Proc. Roy. Soc. A* **204**, 406 (1950).
- [270] N. B. Manson and J. P. Harrison, *Diam. and Rel. Mater.* **14**, 1705 (2005).
- [271] J. Paier, M. Marsman, and G. Kresse, *Physical Review B* **78**, 121201 (2008).
- [272] A. Alkauskas, P. Broqvist, F. Devynck, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 106802 (2008).
- [273] J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, *Rep. Prog. Phys.* **41**, 1201 (1978).
- [274] X.-F. He, N. B. Manson, and P. T. H. Fisk, *Phys. Rev. B* **47**, 8816 (1993).

- [275] A. Gali, M. Fyta, and E. Kaxiras, Phys. Rev. B **77**, 155206 (2008).
- [276] V. Jacques, P. Neumann, J. Beck, M. Markham, D. Twitchen, J. Meijer, F. Kaiser, G. Balasubramanian, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, Phys. Rev. Lett. **102**, 057403 (2009).
- [277] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, R. Hanson, A. Batra, C. D. Weis, T. Schenkel, and D. D. Awschalom, Phys. Rev. Lett. **101**, 117601 (2008).
- [278] A. Batalov, V. Jacques, F. Kaiser, P. Siyushev, P. Neumann, L. J. Rogers, R. L. McMurtrie, N. B. Manson, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, Phys. Rev. Lett. **102**, 195506 (2009).
- [279] J. R. Rabeau, P. Reichart, G. Tamanyan, D. N. Jamieson, S. Praver, F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, and J. Wrachtrup, Applied Physics Letters **88**, 023113 (2006).
- [280] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, D. J. Twitchen, and J. M. Baker, Phys. Rev. B **79**, 075203 (2009).
- [281] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, New York, 1990).
- [282] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 084204 (7pp) (2009).
- [283] L. Jiang, J. S. Hodges, J. R. Maze, P. Maurer, J. M. Taylor, D. G. Cory, P. R. Hemmer, R. L. Walsworth, A. Yacoby, A. S. Zibrov, and M. D. Lukin, Science **326**, 267 (2009).
- [284] K.-M. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, L. J. Rogers, N. B. Manson, and R. G. Beausoleil, Phys. Rev. Lett. **103**, 256404 (2009).
- [285] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. W. L.-S. Bouchard, and D. Budker, arxiv.org <http://arxiv.org/pdf/0911.3938> (2009).
- [286] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker, Phys. Rev. Lett. **104**, 070801 (2010).
- [287] N. Mizuochi, P. Neumann, F. Rempp, J. Beck, V. Jacques, P. Siyushev, K. Nakamura, D. J. Twitchen, H. Watanabe, S. Yamasaki, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, Phys. Rev. B **80**, 041201 (2009).
- [288] B. Smeltzer, J. McIntyre, and L. Childress, Phys. Rev. A **80**, 050302 (2009).
- [289] M. Steiner, P. Neumann, J. Beck, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, Phys. Rev. B **81**, 035205 (2010).
- [290] S. Takahashi, R. Hanson, J. van Tol, M. S. Sherwin, and D. D. Awschalom, Physical Review Letters **101**, 047601 (2008).
- [291] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, and Y.-C. Yu, J. Am. Chem. Soc. **127**, 17604 (2005).

- [292] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, and W. Fann, *Nature Nanotechnology* **3**, 284 (2008).
- [293] J. Rabeau, A. Stacey, A. Rabeau, S. Prawer, F. Jelezko, I. Mirza, and J. Wrachtrup, *Nano Letters* **7**, 3433 (2007).
- [294] G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, and S. J. Sharp, *Phys. Rev. B* **46**, 13157 (1992).
- [295] Y. Mita, *Phys. Rev. B* **53**, 11360 (1996).
- [296] T. A. Kennedy, J. S. Colton, J. E. Butler, R. C. Linares, and P. J. Doering, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4190 (2003).
- [297] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, and D. J. Twitchen, *Phys. Rev. B* **77**, 081201(R) (2008).
- [298] G. Davies, *J. Phys. C* **12**, 2551 (1979).
- [299] A. S. Zyubin, A. M. Mebel, M. Hayashi, H. C. Chang, and S. H. Lin, *J. Comput. Chem.* **30**, 119 (2009).

A. függelék

Függelék

A.1. Energia-mértékegységek váltószámai

Ebben a fejezetben a (szilárdtest)fizikusok által használt energia mértékegységeket adom meg, amelyek gyakran előfordulnak a disszertációmban. Az egyik legfontosabb energiamértékegység az elektronvolt (eV), amely egy elektrontöltés 1 Volt feszültséggel való gyorsításának az energiája. Emiatt az SI energiaegység, a Joule (J) és az eV közti váltószám éppen az elektron elemi töltése SI egységben (Coulomb-egységben). Az elméleti szilárdtestfizikusok között pedig különösen népszerű az atomi egység (angolul „atomic unit”), mert úgy a SCHRÖDINGER-egyenlet felírása leegyszerűsödik. Az energia atomi egysége a „hartree”. A megfelelő váltószám megtalálható a lenti táblázatban. Néha nem a „szabvány” atomi egységben adják meg az energiát, hanem Rydberg (Ry) egységben. $1 \text{ Ry} = 0,5 \text{ hartree}$, így azt nem tüntettem külön fel a táblázatban. Különösen a MAXWELL-egyenletekben még mindig gyakran használják a

A.1. táblázat. Energiaegységek átszámítási táblázata

	1J	1 erg	1 cm^{-1}	1 eV	kT , 1 K	1 MHz
1J	1	10^7	$5,0340 \cdot 10^{18}$	$6,2414 \cdot 10^{18}$	$7,2432 \cdot 10^{22}$	$1,5092 \cdot 10^{27}$
1 erg	10^{-7}	1	$5,0340 \cdot 10^{15}$	$6,2414 \cdot 10^{11}$	$7,2432 \cdot 10^{15}$	$1,5092 \cdot 10^{20}$
1 cm^{-1}	$1,9865 \cdot 10^{-23}$	$1,9865 \cdot 10^{-16}$	1	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	1,43883	$2,9979 \cdot 10^4$
1 eV	$1,6022 \cdot 10^{-19}$	$1,6022 \cdot 10^{-12}$	8065,5	1	11605	$2,4180 \cdot 10^8$
kT (1 K)	$1,3806 \cdot 10^{-23}$	$1,3806 \cdot 10^{-16}$	0,69501	$8,6169 \cdot 10^{-5}$	1	$2,0837 \cdot 10^3$
1 MHz	$6,62620 \cdot 10^{-28}$	$6,62620 \cdot 10^{-21}$	$3,3356 \cdot 10^{-5}$	$4,1356 \cdot 10^{-9}$	$4,7993 \cdot 10^{-5}$	1
1 a.e.(hartree)	$4,35983 \cdot 10^{-18}$	$4,35983 \cdot 10^{-11}$	$2,19475 \cdot 10^5$	27,2116	$3,15787 \cdot 10^5$	$6,57969 \cdot 10^9$
1 Gauss/Oersted	$1,8548 \cdot 10^{-27}$	$1,8548 \cdot 10^{-20}$	$9,3373 \cdot 10^{-5}$	$1,1577 \cdot 10^{-8}$	$1,3435 \cdot 10^{-4}$	2,7992

régi „cgs” egységet (hosszra centiméter, tömegre gramm, időre másodperc). Ennek az energiaegysége az 1 erg. A spektroszkópusok viszont gyakran szeretik az energiát a mért frekvenciában vagy annak megfelelő hőmérsékletben vagy mágneses térben megadni. Ezek váltószámait is megadtam. A kT szorzatban k a BOLTZMANN-állandót jelenti.

A.2. A C_{3v} duplacsoport

Megjegyzés: az A.2 táblázat első sorában a csoportműveletek láthatóak, ahol ott E az egységelemet jelöli. Az első oszlopban találhatóak a C_{3v} duplacsoport irreducibilis ábrázolásai. Látható az egységművelethez tartozó oszlopban, hogy az E irreducibilis ábrázolás kétszeresen elfajult. Az $E_{1/2}$ és ${}^1,2E_{3/2}$ ábrázolások a megfelelő spinfüggvények szerint transzformálódnak, ahol $E_{1/2}$ -t gyakran jelölik $D_{1/2}$ -nek is. Az ${}^1,2E_{3/2}$ ábrázolások az időtükrözési-szimmetria miatt mindig párban lépnek fel, ${}^1E_{3/2} \oplus {}^2E_{3/2}$ -ként. A $\{z, x^2 + y^2, z^2\}$ függvények úgy transzformálódnak, mint A_1 , az $\{(x, y), (R_x, R_y), (xy, x^2 - y^2), (yz, xz)\}$ függvények úgy mint E , és az R_z úgy mint A_2 irreducibilis reprezentáció, ahol (R_x, R_y, R_z) ún. axiális vagy forgási vektorok.

A.2. táblázat. A C_{3v} duplacsoport karaktertáblája

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$\bar{E}$	$2\bar{C}_3$	$3\bar{\sigma}_v$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	1	1	1
E	2	-1	0	2	-1	0
$E_{1/2}$	2	1	0	-2	-1	0
${}^1E_{3/2}$	1	-1	i	-1	1	$-i$
${}^2E_{3/2}$	1	-1	$-i$	-1	1	i

Gyakran a teljesállapotfüggvények irreducibilis ábrázolását nagy betűvel, míg az egyrészcseke állapotokét kis betűvel jelölik. Ezt a jelölésrendszert használtam én is a disszertációmban.

A.3. táblázat. A C_{3v} duplacsoportbeli irreducibilis ábrázolások direktszorzatai

A_1	A_2	E	$E_{1/2}$	${}^1E_{3/2}$	${}^2E_{3/2}$	
A_1	A_2	E	$E_{1/2}$	${}^1E_{3/2}$	${}^2E_{3/2}$	A_1
	A_1	E	$E_{1/2}$	${}^2E_{3/2}$	${}^1E_{3/2}$	A_2
	$A_1 \oplus A_2$	$E_{1/2} \oplus {}^1E_{3/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	E
	$\oplus E$	$\oplus {}^2E_{3/2}$	$A_1 \oplus A_2$	E	E	$E_{1/2}$
		$\oplus E$		A_2	A_1	${}^1E_{3/2}$
					A_2	${}^2E_{3/2}$

A csoportelmélet egyik erőssége, hogy meg tudja előre jósolni az állapotfüggvények szimmetriája alapján, hogy egy adott $\hat{O}$ operátor és bázisfüggvények közötti integrálértéke (mátrixeleme) zérus lesz-e vagy sem. Ezt röviden kiválasztási szabálynak nevezzük. A csoportelmélet szerint csak akkor nem-zérus az integrál értéke, ha $(\varphi_i, \hat{O}, \varphi_f) \supset A_1$ teljesül, ahol φ_i, φ_f állapotfüggvények és $\hat{O}$ operátor az adott pontcsoport valamely irreducibilis ábrázolása szerint transzformálódik. Ezen ábrázolások direktszorzatai kell tartalmazzák A_1 ábrázolást. A fenti kiválasztási szabály kiszámításához érdemes tudni a különböző irreducibilis ábrázolások direktszorzatait. Az A.3 táblázatból kiolvasható, mely esetekben jelenik meg A_1

irreducibilis ábrázolás a C_{3v} pontcsoportban.

Végül megjegyzem, hogy szimmetriaredukcióval C_{3v} szimmetriából C_{1h} szimmetriába juthatunk. A C_{1h} szimmetriához a teljesen szimmetrikus A' , valamint a tükrözésre előjelet váltó A'' ábrázolások tartoznak. A $C_{3v} \rightarrow C_{1h}$ esetén az alábbi relációk teljesülnek (kompatibilitási reláció): $A_1 \rightarrow A'$, $A_2 \rightarrow A''$, $E \rightarrow A' \oplus A''$.

Táblázatok jegyzéke

1.1. Magas hőmérsékletű, ill. nagyteljesítményű alkalmazásban fontos tulajdonságok összehasonlítása néhány anyagra	3
1.2. A Ramsdell, Jagodzinski és a klasszikus ABC jelölések a legfontosabb SiC politípusokra	5
1.3. A legfontosabb SiC politípusok fizikai tulajdonságai (a 3C esetén a hexagonális típusokkal való összehasonlítás könnyítéseként a zárójelben feltüntettem a második szomszéd távolságot)	7
2.1. Az általam használt programcsomagok és legfőbb jellemzői	79
3.2. A V_{Si-H} hibában a C-H rezgésre kapott számított dinamikus mátrixelemei atomi egységben	84
3.3. Azon nyolcadfokú polinom együtthatói, amely a C-H kötés mentén számított potenciális energia illesztéséből származik a V_{Si-H} hibában.	85
3.6. A legmagasabb betöltött energiaszintek LDA+GW módszerrel és hibridfunkcionálokkal számítva néhány hibára a SiC-ben. A hibaszinteket a vegyértéksáv tetejéhez képest adjuk meg eV egységben. $B_{Si}(C_i)_2^+$ és $B_{Si}(C_i)_2^-$ hibák a 3C SiC-ben [134], $l=4c$ polarizációs szuperrács (részleteiben ld. a [135] hivatkozásban) 4H SiC-ben.	90
3.7. A számított DFT (LDA/GGA) és korrigált DFT betöltési szintek hibákra a szilíciumban. A DFT teljesenergia korrekciója a hibridfunkcionál számításra alapszik, amelyet a szövegben lehet követni. A betöltési szinteket a vegyértéksáv tetejéhez képest adjuk meg eV egységben. A hibák és tulajdonságaik leírását a [136, 137] irodalmi hivatkozásban megtalálhatóak.	90
3.8. Számított képződési energiák (E_{form}) néhány szerkezeti hibára 3C SiC-ben síkhullámbázisú (PW) kóddal (FHI98MD) 128 atomos szupercellában illetve a SIESTA kóddal 64 atomos szupercellában, amely numerikus atomi bázist (NAO) használ. Mindkét esetben 2^3 MONKHORST–PACK-sémát alkalmaztam a K -pont halmazra.	92
3.9. A $[(C_2)_C-(C_2)_{Si}]$ hiba három izomerjének lokális rezgési módusai. Az izomerek szerkezete a 3.5 ábrán található. A lokális rezgési módusokat megadom cm^{-1} és zárójelben meV egységben is.	97

- 3.10. A szénhibák számított képződési energiája 3C SiC-ben. 98
- 3.11. A mért lokális rezgési módusok a P és U centrumokra [125] 6H SiC-ben, a Raman centrum [127] 6H SiC-ben, és a D_{II} centrum [152] 3C SiC-ben összehasonlítva a számított LVM-ekkel 3C SiC-ben meV egységet használva. A $(C_2)_{Si}$ esetén az alacsonyabb szimmetriához tartozó rezgési módusokat mutatom, amely a hexagonális SiC-re jellemző. Megjegyzem, hogy a P, Q, R, S, T centrumoknak nagyon hasonló rezgései vannak [125], emiatt csak a P centrumét mutatom a táblázatban. 99
- 3.12. A mért lokális rezgési módusok a P centrumra (ld. [125] hivatkozást) összevetve a $(C_2)_{Si}$ és C_i hibák számított rezgési módusaival meV egységben. Szintén megadom az izotópeltolódást és arányt a ^{12}C - ^{12}C és ^{12}C - ^{13}C , ^{12}C - ^{12}C és ^{13}C - ^{13}C izotópok között. A $(C_2)_{Si}$ esetén az LVM2 nagyon picit felhasad a szimmetriacsökkenés miatt, de a felhasadás mértéke 0,5 meV alatt maradt, emiatt oda egy átlagértéket írtam be. Részletesebb magyarázatot a szövegben lehet megtalálni. 104
- 3.13. A negatívan töltött $(C_2)_{Si}$ ponthiba számított hiperfinomállandói illetve az ún. HEI5/6 EPR centrumokban mért hiperfinomállandók (ld. [159] hivatkozást). A számított és mért hiperfinomállandók abszolútértékeit adom meg mT egységben. A harmadik komponens főtengeleyének irányát a polár és azimut szögekkel adom meg a 3.8 ábrán mutatott koordináta-rendszerben. Az atomok címkéit szintén a 3.8 ábrán láthatóak. A HEI5 centrumban a $Si_{I,II}$ atomokra a polárszöget nem tudták meghatározni. 107
- 3.14. A $[(C_2)_{Si}]_2$ -(kk) hiba számított lokális rezgési módusai 4H SiC-ben. A módusok szimmetriája, az izotópeltolódás és arány szintén szerepel az Iso-LVM, eltolódás és arány oszlopokban. Az izotóphelyettesítés esetén négy szénatom helyettesítését vettem figyelembe (a hiba központjában levő antisite és az intersticiális szén atomokét). Az LVM-eket cm^{-1} és meV egységben adom meg (utóbbit zárójelben). 110
- 3.15. A fonon tiltottsávba eső módusok a D_I PL centrumban 3C, 4H és 6H SiC-ben. Az inekvivalens ZPL-hez tartozó módusokat is megadtuk a hexagonális politípusokban. 113
- 3.16. A V_C - C_{Si}^- ponthiba számított hiperfinomállandói összehasonlítva az SI5 centrumával. Az atomokat a 3.11 ábrán címkéztük meg. A „kacsacsőrök” közé tett értékek konfigurációs átlagra utalnak (ld. a szöveget). 120
- 3.17. A HEI9/10 EPR centrum és a $C_{Si}V_C^+$ hiba hiperfinomállandói 4H SiC-ben. A θ szög a hiperfinomtenzor főtengeleye és a kristály c-tengelye közti szöget jelöli. A számított és mért hiperfinomállandókat mT egységben adom meg. Az atomok címkéi a 3.12 ábrán találhatóak. A (hk) és (kh) konfigurációkra három további mérhető ^{29}Si hiperfinomkölcsonhatás található a C_{Si} mellett, amelyeket a 3.12 ábrán nem jelöltem. 123
- 3.18. A számított és mért hiperfinomállandók a divakanciára és P6/P7 EPR centrumra 4H SiC-ben MHz mértékegységben. Az atomok címkéit a 3.13 ábrán adom meg. 126

- 4.1. A számított ionizációs energiák a nitrogén donorra és bór akceptorra a (8,0) és (6,6) SiC nanocsövekben. Az ionizációs energiákat a CBM-hez képest adom meg a nitrogén donor esetén, míg a VBM-hez képest a bór akceptorokra. A becsült bizonytalanság a számításokban kb. 0,05 eV a konvergenciatesztek alapján (ld. a szöveget). Az adatokat eV egységben adom meg. 136
- 4.2. A C-H, Si-H és H-C-Si-H hibák lokális rezgési módusai a stabil külső konfigurációkban a (8,0) és (6,6) egyfalú SiC nanocsövekben. A frekvenciákat 1/cm egységben adom meg. . . 147
- 4.3. A bór-hidrogén és nitrogén-hidrogén komplexumok számított lokális rezgési módusai a (6,6) SiC nanocsövekben 1/cm egységben. 151
- 5.1. Elektronkonfigurációk és a lehetséges teljes állapotfüggvények C_{3v} szimmetriával. Az egyszerűség kedvéért $\phi_2 \rightarrow 2$ szerint rövidítem a jelölést a legutolsó oszlopban. Az állapotfüggvény feletti vonal a $\downarrow$ spint jelzi, a többi a $\uparrow$ spinű elektront. Feltételezem, hogy $a_1(1) : \phi_1$ teljesen betöltött, emiatt ezt az állapotfüggvényt nem mutatom ebben a táblázatban. A második és harmadik oszlopban rendre a teljes állapotfüggvény szimmetriáját (Γ) és spinvetületét (M_S) mutatom. A kétszeresen elfajuló reprezentáció esetén (E állapot) külön jelölöm az utolsóelőtti oszlopban, melyik transzformálódik x -ként ill. y -ként. 160
- 5.2. A vertikális abszorpció ($A \rightarrow B$), vertikális emisszió ($C \rightarrow D$) energiák és a zéró-fonon vonal (ZPL), amelyeket PBE és HSE06 funkcionál számításokból kaptam összehasonlítva a [33] referencia mérési eredményekkel (Exp.). A STOKES-eltolódást (S) a vertikális abszorpció és a ZPL között, valamint az ANTI-STOKES-eltolódást (AS) a ZPL és a vertikális emisszió között szintén megadom. Minden értéket eV egységben adok meg. 168
- 5.3. A DFT-LDA-val számított hiperfinomtenzorok főértékei (3-5 oszlop) összehasonlítva a mért kísérleti adatokkal a számításaim megkezdése előtt (6-8 oszlop) MHz egységben. A három főérték átlaga adja a Fermi-kontakt tagot. A Fermi-kontakt tag és főértékek közötti különbség adja a dipól-dipól tagot. Csak a 2 MHz-nél nagyobb hiperfinomértékekkel bíró atomokat mutatom. A szimmetrikusan ekvivalens C atomok számát az első oszlopban tartalmazza, távolságukat a vakancia helyétől a második oszlop Å egységben. A ^{14}N kísérleti adatot a [273, 274] referenciákból vettem. A ^{13}C -re vonatkozó kísérleti adatokat a [273] referenciából vettem. Az EPR mérések csak a hiperfinomállandók abszolútértékeit mérik közvetlenül, amelyet a $\pm$ jellel jelzünk a kísérleti értékeknél. A számított hiperfinomtenzorokat össze lehet vetni a spin-echo mérések eredményeivel (ld. a szöveget). 172
- 5.4. 3A_2 alapállapot (2-5 sorok) szemben 3E gerjesztett állapot (6-8 sorok). A hiperfinomtenzorok DFT-PBE funkcionállal számított adatai (2-6 oszlopok) összehasonlítva az ismert kísérleti adatokkal (7-11 oszlopok) MHz egységben. A kísérleti adatokat [277, 280] referenciákból vettem. Az atomokat az 5.9 ábra szerint címkéztem. 177
- 5.5. A C_{3v} pontcsoport impulzusmomentum operátorának mátrixelemei e_x, e_y, a_1 bázisban, ahol A, B, C valós számok, és i a képzetes egység. 186

5.6. A vakanciától vett távolságok Ångström egységben az első szomszéd nitrogén és szén atomokra különböző konfigurációkban DFT-LDA számításban. A tökéletes gyémántban a C-C kötéshossz 1,53 Å a DFT-LDA számításban. Két(három) szimmetrikusan ekvivalens szénatom van a $C_{1h}(C_{3v})$ szimmetriában, ahogy azt a harmadik oszlopban a zárójelekbe tett számok jelzik. Az utolsó oszlopban a számított energiakülönbséget adom meg a különböző konfigurációk között eV egységben. A legalacsonyabb energiájú konfigurációnak az energiáját nullának veszem.	186
5.7. A hiperfinomtenzor számított főértékei (2-4 oszlopok) összehasonlítva az ismert adatokkal (5-7 oszlopok) MHz egységben a <i>semleges</i> NV hiba 4A_2 gerjesztett állapotában DFT-LDA módszerrel. A ^{15}N kísérleti adatot [297] referenciából vettem. A ^{13}C hiperfinomjeleket nem tudták kimérni abban a kísérletben.	188
A.1. Energiaegységek átszámítási táblázata	219
A.2. A C_{3v} duplacsoport karaktertáblája	220
A.3. A C_{3v} duplacsoportbeli irreducibilis ábrázolások direktszorzatai	220

Ábrák jegyzéke

1.1.	A vörösén izzó körkörös fűtőegység közepén egy szintén izzó $5 \times 5 \text{ mm}^2$ SiC chip látható. Az SiC dióda 650°C -on működik folyamatosan. A szilíciumalapú félvezető elektronika nem működik ilyen magas hőmérsékleten. Forrás: http://www.grc.nasa.gov/WWW/SiC honlap.	4
1.2.	A rétegzési sorrend illusztrálása	5
1.3.	A legfontosabb SiC politípusok	6
1.4.	A 3C SiC Brillouin-zónája	6
1.5.	A hexagonális SiC politípusok Brillouin-zónája	7
1.6.	Fent: egy grafénlemez ideális rácsa, amelynek rácsvektorai: $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$. A vastagabb vonalak jelzik a kivágott rész szélének profilját a (6,0) cikk-cakk, a (4,4) karosszék, és a (4,2) királis csövekben. A csövek úgy képződnek, hogy ezen profilok végpontjait összeillesztjük. A beárnyékolt hatszögek jelzik az adott nanocső bázisát, és a megvastagított nyilak jelzik azokat a vektorokat, amelyek párhuzamosak illetve merőlegesek a nanocső tengelyére, mielőtt csővé tekernénk fel a grafénlemezt. Lent: a (8,4) királis, a (7,0) cikk-cakk és a (7,7) karosszék nanocsövek perspektivikus képe a tengelyükből nézve.	11
2.1.	A klaszterek lehetséges modellezési módjai	16
2.2.	Molekuláris klaszter illusztrálása	16
2.3.	A szupercella illusztrálása: végtelen kristály, amelynek egységcellája a klaszter, ami az eredeti tökéletes kristály néhány elemi celláját tartalmazza.	18
3.1.	A szilíciumvakancia-hidrogén hiba optimált geometriája a szilíciumkarbidban. A szénatomokon a lógó kötéseket jeleztük. A szénatomok vakanciától kifelé relaxáltak, míg a hidrogén „visszahúzta” a kapcsolódó szénatomot a rácshelyére. A C-H kötés $0,5^\circ$ eltéréssel egybeesik a vakancia és szénatom közötti egyenessel. A hiba szimmetriája nagyon gyengén torzult C_{3v} . Az atomok közti távolságokat megadjuk az ábrán. A tökéletes rácsban a második szomszéd távolság $\sim 3,0 \text{ \AA}$	82
3.2.	Intersticiális szén megosztva egy (a) C helyen: $C_i + C_C = (C_2)_C$, (b) Si helyen: $C_i + C_{Si} = (C_2)_{Si}$. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.	93

3.3. (a) stabil, (b) a metastabil $[(C_2)_C]_2$ a 3C SiC-ben. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.	95
3.4. A $[(C_2)_{Si}]_2$ hiba optimált geometriája 3C SiC-ben. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.	96
3.5. A két pentagon (a,b) és a gyűrű szerkezetű (c) $[(C_2)_C-(C_2)_{Si}]$ hiba a 3C SiC-ben. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.	97
3.6. A semleges $(C_2)_C$ geometriája a) k -helyen, b) h -helyen a 4H SiC-ben. A kis golyók a szén, a nagy golyók a Si atomokat jelképezik.	99
3.9. A semleges $[(C_2)_{Si}]_2$ geometriája a 4H SiC-ben (a) kk , (b) kh konfigurációban.	109
3.11. A c-tengely irányába álló V_C-C_{Si} komplexum (a) (kk) és (b) (hh) helyen; (c) ekvivalens orientációk a JAHN–TELLER-torzult alapállapotban a c-tengely mentén mutatva.	119
3.12. A szén AV komplexum modellje 4H SiC-ben. Az ábrát az $(11\bar{2}0)$ síkban mutatom. A $HEI9a/b$ és $HEI10a/b$ EPR centrum négy konfigurációnak felel meg, ahogy az ábrán jelölöm. A g -tenzor ($ $) és hiperfinomtenzor főtengele és a kristály c-tengelye közti szöget külön jelöltem. A szén(szilícium) atomokat kis(nagy) golyókkal, a lógó kötések ovális alakkal, míg a vakancia helyét üres körrel jelzem.	122
3.13. A divakancia (a) (hh) axiális és (b) (hk) nem-axiális konfigurációi. Az ábra jobb oldalán mutatom a mérésben kapott hiperfinomtenzor szögfüggését, ahogy a B -teret forgatjuk az $(11\bar{2}0)$ síkban (c) $P6b, P6'b$ EPR centrumokban C_I -re és (d) $P7b, P7'b$ EPR centrumokban C_{Ia} -ra és C_{Ib} -re.	126
4.1. Az N_C optimált geometriája az (a) (8,0), (b) (6,6) egyfalú SiC nanocsövekben. A nagy golyók a Si atomokat, a kisebbek a C atomokat jelképezik. A nitrogén atomot külön megcímkeztem.	133
4.2. A számított HIBRID sáv szerkezet a tiltotsáv közelében: (a) tökéletes (8,0) SiC nanocső szupercella, (b) nitrogén donor a (8,0) SiC nanocső szupercellában, (c) tökéletes (6,6) SiC nanocső szupercella, (b) nitrogén donor a (6,6) SiC nanocső szupercellában. A folytonos és szaggatott vonalak a felfelé ill. lefelé álló spinű sávokat mutatják a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszintet egy elektron tölti be. Itt az energiaskálát atomi egységben használom: 0,1 hartree $\approx$ 2,7 eV.	134
4.3. Az N_C számított donor állapotfüggvényének térbeli eloszlása (a) a (8,0), (b) a (6,6) nanocsőben. A piros(kék) átlátszó „lebernyegek” mutatják a pozitív(negatív) értékeit az állapotfüggvénynek. A kicsi(nagy) golyók jelképezik a szén(szilícium) atomokat, a nitrogén atom a kis sötétkék golyó.	135
4.4. A B_C optimált geometriája (a) (8,0), (b) (6,6) egyfalú SiC nanocsőben. A nagy golyók a Si atomokat, a kisebbek a C atomokat jelzik. A bór atomot külön címkéztem.	135

- 4.5. A számított HIBRID sáv szerkezet a tiltottsáv közelében: (a) tökéletes (8,0) SiC nanocső szupercella, (b) B_C a (8,0) SiC nanocső szupercellában, (c) tökéletes (6,6) SiC nanocső szupercella, (b) B_C a (6,6) SiC nanocső szupercellában. A folytonos és szaggatott vonalak a felfelé és lefelé álló spinű sávokat mutatják a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszintet egy elektron tölti be. Itt az energiaskálát atomi egységben használom: $0,1 \text{ hartree} \approx 2,7 \text{ eV}$ 136
- 4.6. A B_C számított akceptor állapotfüggvényének térbeli eloszlása (a) a (8,0), (b) a (6,6) nanocsőben. A piros(kék) átlátszó lebernyegek mutatják a pozitív(negatív) értékeit az állapotfüggvénynek. A kicsi(nagy) golyók jelképezik a szén(szilícium) atomokat, a bór atom a kis zöld golyó. 137
- 4.7. A B_{Si} optimált geometriája (a) (8,0), (b) (6,6) egyfalú SiC nanocsőben. A nagy golyók a Si atomokat, a kisebbek a C atomokat jelzik. A bór atomot külön címkéztem. 137
- 4.8. A számított HIBRID sáv szerkezet a tiltottsáv közelében: (a) tökéletes (8,0) SiC nanocső szupercella, (b) B_{Si} a (8,0) SiC nanocső szupercellában, (c) tökéletes (6,6) SiC nanocső szupercella, (b) B_{Si} a (6,6) SiC nanocső szupercellában. Az egyenes és folytonos vonalak a felfelé és lefelé álló spinű sávokat mutatják a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszintet egy elektron tölti be. Itt az energiaskálát atomi egységben használom: $0,1 \text{ hartree} \approx 2,7 \text{ eV}$ 138
- 4.9. A B_{Si} számított akceptor állapotfüggvényének térbeli eloszlása (a) a (8,0), (b) a (6,6) nanocsőben. A piros(kék) átlátszó lebernyegek mutatják a pozitív(negatív) értékeit az állapotfüggvénynek. A kicsi(nagy) golyók jelképezik a szén(szilícium) atomokat, a nitrogén atom a kis zöld golyó. 138
- 4.10. A H_i optimált geometriája (a) szénatomhoz kötve a külső konfigurációban, (b) szénatomhoz kötve a belső konfigurációban, (c) szilíciumatomhoz kötve a külső konfigurációban, (d) szilíciumatomhoz kötve a belső konfigurációban a (8,0) egyfalú SiC nanocsőben. A nagy sárga (kicsi cián) golyók a Si(C) atomokat, míg a legkisebb golyó a H-t reprezentálja. A legfelső betöltött szinthez tartozó pálya lokalizációját is mutatom. A piros (kék) átlátszó lebernyegek az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit mutatják. 140
- 4.11. A HIBRIDDEL számított sáv szerkezet (a) tökéletes (8,0) SiC nanocső, (b) szénhez kötött hidrogénre (C-H hiba), (c) szilíciumhoz kötött hidrogénre (Si-H hiba) a külső konfigurációban a (8,0) SiC nanocső 128 atomos szupercellájában közel a tiltottsávhoz. A folytonos és szaggatott vonalak reprezentálják rendre a felfelé és lefelé álló spinű sávokat a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszint a tiltottsávban egy elektronnal van betöltve a C-H hibában. Az üres lefelé álló spinű akceptor szint a tiltottsávba esik a Si-H hibára. 141

- 4.12. Két hidrogénatom legközelebbi párjának optimált geometriái a (8,0) SiC nanocsőben: (a) H-C-Si-H hiba, (b) H(u)-C-Si-H(d) hiba, (c) H(d)-C-Si-H(u) hiba, (d) H-C-Si-C-H hiba, (e) H-Si-C-Si-H hiba. A nagy sárga (kicsi cián) golyók a Si(C) atomokat, míg a legkisebb golyó a H-t reprezentálja. A legfelső betöltött szinthez tartozó pálya lokalizációját is mutatom. A piros (kék) átlátszó lebernyegek az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit mutatják. 143
- 4.13. A H_i optimált geometriája (a) szénatomhoz kötve a külső konfigurációban, (b) szénatomhoz kötve a belső konfigurációban, (c) szilíciumatomhoz kötve a külső konfigurációban, (d) szilíciumatomhoz kötve a belső konfigurációban a (6,6) egyfalú SiC nanocsőben. A nagy sárga (kicsi cián) golyók a Si(C) atomokat, míg a legkisebb golyó a H-t reprezentálja. A legfelső betöltött szinthez tartozó pálya lokalizációját is mutatom. A piros (kék) átlátszó lebernyegek az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit mutatják. 144
- 4.14. A HIBRIDDEL számított sávszerkezet (a) tökéletes (6,6) SiC nanocső, (b) szénhez kötött hidrogénre (C-H hiba) külső konfigurációban, (c) C-H hiba belső konfigurációban, (d) szilíciumhoz kötött hidrogénre (Si-H hiba) a külső konfigurációban a (6,6) SiC nanocső 96 atomos szupercellájában közel a tiltotsávhoz. A folytonos és szaggatott vonalak reprezentálják rendre a felfelé és lefelé álló spinű sávokat a hibát tartalmazó szupercellákban. A felfelé álló spinű donorszint a tiltotsávban egy elektronnal van betöltve a C-H hibában. Az üres lefelé álló spinű akceptor szint a tiltotsávba esik a Si-H hibára. 145
- 4.15. Két hidrogénatom legközelebbi párjának optimált geometriái a (6,6) SiC nanocsőben: (a) H-C-Si-H hiba, (b) H(u)-C-Si-H(d) hiba, (c) H(d)-C-Si-H(u) hiba, (d) H-C-Si-C-H hiba, (e) H-Si-C-Si-H hiba. A nagy sárga (kicsi cián) golyók a Si(C) atomokat, míg a legkisebb golyó a H-t reprezentálja. A legfelső betöltött szinthez tartozó pálya lokalizációját is mutatom. A piros (kék) átlátszó lebernyegek az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit mutatják. 146
- 4.16. A számított képződési entalpiák hidrogénes hibákra: (a) C-H@(8,0), (b) Si-H@(8,0), (c) C-H@(6,6) és (d) Si-H@(6,6) külső konfigurációban. Az 5 vonal alulról felfelé a megfelelő fajták parciális nyomásának változása szerinti értékeket mutatja: 1 atm, 0,1 atm, 0,01 atm, 0,001 atm és 0,0001 atm rendre piros, lila, viola, kék és zöld színekkel jelezve. Az (e) ábrán az egy H atomra jutó kémiai potenciált mutatom a nyomás függvényében. Az öt felső egyenes vonal a H_2 forrásnak, az alsó 5 szaggatott vonal az atomi hidrogén forrásnak felel meg. Az 5 vonal a különböző parciális nyomások melletti kémiai potenciált mutatja, amelynek értékeit a vonalon tüntettem fel atm egységben, és ugyanúgy színezttem, mint korábban. A kémiai potenciál nullpontját a fajták vákuumbeli teljesenergiájára állítottam be a zérus ponti energia nélkül. 148

- 4.17. Számított képződési entalpiák: (a) H-C-Si-H@(8,0), (b) H-C-Si-H@(6,6) hiba H₂ gázt és termikus egyensúlyt feltételezve a környezetben. Az 5 vonal alulról felfelé a H₂ molekula parciális nyomásának változása szerint megy: 1 atm, 0,1 atm, 0,01 atm, 0,001 atm és 0,0001 atm rendre piros, lila, viola, kék és fekete színekkel jelezve. 150
- 4.18. A bór-hidrogén komplexum optimált geometriája: nagy sárga (kisebb cián) golyók a szilícium (szén) atomok. A bór (kisebb zöld golyó) és hidrogén (legkisebb fehér golyó) atomokat megcímkéztem. (a) B_CH komplexum és a számított teljes elektronsűrűség (jégkék színben), (b) B_{Si}H komplexum és a számított teljes elektronsűrűség (jégkék színben), (c) B_{Si}H komplexum és a legfelső betöltött szint pályájának számított eloszlása. A piros (kék) lebernyegek mutatják az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit. 150
- 4.19. A nitrogén-hidrogén komplexum optimált geometriája: nagy sárga (kisebb cián) golyók a szilícium (szén) atomok. A nitrogén (kisebb sötétkék golyó) és hidrogén (legkisebb fehér golyó) atomokat megcímkéztem. (a) A metastabil N_CH komplexum és a legfelső betöltött szint pályájának számított eloszlása, (b) N_CH komplexum és a számított teljes elektronsűrűség (jégkék színben), (c) N_CH komplexum és a legfelső betöltött szint pályájának számított eloszlása. A piros (kék) lebernyegek mutatják az állapotfüggvény pozitív (negatív) értékeit. 153
- 5.1. A nitrogén-vakancia centrum perspektivikus nézetből. A vakancia helyét kis rózsaszín körrel jelölöm. A szomszédos szén és nitrogén atomokat rendre szürke és ciánszínű golyókkal reprezentálom. A vakancia körüli első szomszéd atomok sp^3 lógó kötése a vakancia helye felé mutatnak. A pontthibának C_{3v} a szimmetriája. Olyan orientációban dolgoztam, ahol a C₃ tengely párhuzamos azon $\langle 111 \rangle$ rácsiránnyal, amely keresztülmegy a vakancia helyén és a nitrogénatomon. A lógó kötések σ_i ($i = 1, 4$)-ként címeztem meg, ahogy azt a csoportelméleti analízisben is használom. Az ábrában az NV centrumot kétféle nézetből mutatom: merőlegesen (bal oldali rész) és párhuzamosan (jobb oldali rész) a C₃ tengellyel. 158
- 5.2. A számított spinpolarizált egyelektron-szintek a vegyértéksáv tetejéhez (VBM) képest az NV centrum alapállapotában. A gyémántkristály vegyérték („Valence”)– és vezetési („Conduction”) sávjait rendre a késsel és rózsaszínnel satírozott négyszögek jelképezik. A szinteket úgy címkéztem, ahogyan (5.1) egyenletben és a betöltésük a negatívan töltött hibára vonatkozik (összesen hat elektronnal). 159
- 5.3. (a) Az NV centrum szerkezete a gyémántban; csak az első és második szomszéd szén (ciánszínű golyók) és nitrogén (kék golyó) atomokat mutatom a vakancia környékén. A sárga és vörös lebernyegek a 3E állapot a HSE06 és PBE funkcionálokkal számított spinsűrűségkülönbség kontúrjai. (b) A hibaállapotok sematikus diagrammjai és betöltéseik a 3A_2 (alap) és 3E gerjesztett állapotokban. „Valence band”: a vegyértéksáv; „Conduction band”: a vezetési sáv sematikus. 162

- 5.4. A gerjesztési folyamat energia (E) - konfigurációs koordináta (q) diagrammja a FRANCK–CONDON-közelítésben: E_g , E_e a ponthiba kvázi-parabolikus potenciális-energia felületei rendre az alap- és gerjesztett állapotban és q_g , q_e a hozzájuk tartozó koordináták. ZPE a zérusponthi energia, amelyet csak az alapállapotban mutatunk. Az energialetrák a fonon-energiákat mutatják, amelynek fonon alapállapota $n = 0$ (a ponthiba alapállapotában) és $m = 0$ (a gerjesztett állapotában). Magasabb hőmérsékleten a nagyobb energiájú fononállapotok is betöltődnek, amely $A \rightarrow B$ (vertikális abszorpció, zöld nyíl) és $C \rightarrow D$ (vertikális emisszió, vörös nyíl) átmeneteket okoz. Az $A \leftrightarrow C$ átmenet felel meg a zéró-fonon vonalnak (ZPL, kék kettős nyíl) mind az abszorpcióban, mind az emisszióban. A STOKES-eltolódás (S) és ANTI-STOKES-eltolódás (AS) energiáit is jelölöm. 162
- 5.5. A megfelelő ponthibához tartozó számított állapotfüggvények izofelületei a vakancia környékén. A kék (piros) izofelületek az állapotfüggvény negatív (pozitív) értékeit mutatják. A kis rózsaszín kör a vakancia helyét reprezentálja, míg a szürke és ciánszínű golyók rendre a szén és nitrogénatomot. Az atomokat a vakanciától a második szomszédig mutatom. Bal oldali rész: oldalnézet; jobb oldali rész: felülnézet. A teljesen szimmetrikus állapotfüggvény (a_1) mutatja a C_{3v} szimmetriát, míg az elfajult e állapotok nem, mint ahogy az várható. Az állapotfüggvények alakját közvetlenül össze lehet vetni az (5.1) egyenletben szereplő állapotfüggvényekkel, amelyeket a ponthiba csoportelméleti analiziséből kaptam. 166
- 5.6. A számított spinsűrűség izofelületei az $M_S=1$ állapotban. Bal oldali ábra: 3A_2 állapot; jobb oldali ábra: 3E állapot. A vakancia helyét egy kis rózsaszín körrel jelzem az ábra közepén. A spinsűrűség mindig erősen lokalizált a három C atomon a vakancia körül (narancssárga lebernyegek az ábrán). Jól láthatóan a N atom csak gyengén polarizált (kis *negatív* spinsűrűség) a 3A_2 alapállapotban, míg erősen polarizált a 3E gerjesztett állapotban, hasonló mértékben, mint a C-atomok (nagy *pozitív* spinsűrűség). 167
- 5.7. (a) Az 512 atomos köbös szupercella az összes C atommal. A 64 atomos szupercellába eső atomokat piros golyókkal jelölöm. A DFT-LDA számításban kapott szupercella méretét Ångströmben és a konvencionális köbös cella rácsállandójának egységében is megadom. (b) A számított DFT-LDA spinsűrűség izofelületei az $M_S=1$ alapállapotban. Az atomokat csak a vakancia második szomszédjáig mutatom. (c) Az $\langle 111 \rangle$ irányból nézve látható C_{3v} szimmetriájú spinsűrűség, amelyet a megadott színezett kontúrokban rajzoltam ki. A fekete vonalak mutatják az 512-atomos szupercella méretét, míg a piros vonalak a 64 atomos szupercella határait mutatják. 171
- 5.8. Az A_{11} és A_{33} hiperfinomtenzorok változása a vakancia helyétől vett távolság (R_{vac}) függvényében a három szimmetrikusan ekvivalens C atom csoportjaira (3C). A betűzött ábrában a változásokat finomabb skálán is mutatom. A hat szimmetrikusan ekvivalens C atom csoportok variációja szorosan követi az ábrázolt 3C-jét. 173

- 5.9. a) A számításomban használt orientációban ábrázolt nitrogén-vakancia (NV) centrum geometriája. A vakancia helyét egy üres körrel is jeleztem. A szövegben felbukkanó C_d atomokat itt nem ábrázoltam; azok a C_c atomok első szomszédjai. b) A sematikus egyelektronképe a magasspinű $M_S=1$ alapállapotnak ($^3A_2, GS$) illetve gerjesztett állapotnak ($^3E, ES$). A vegyérték- („Valence band”) és vezetési („Conduction band”) sávokat szintén jeleztem. c) A 3A_2 és 3E állapotok finomszerkezete szobahőmérsékleten az elektron spin-spin kölcsönhatásnak köszönhetően. A nulltérfelhasadási állandók $D_{gs}=2,88$ GHz [257], $D_{es}=1,42$ GHz [277,278]. Az optikai gerjesztés alatt a fluoreszcencia túlnyomóan az $M_S=0$ alapállapotra ($|0\rangle$) aktív a $|\pm 1\rangle$ ES állapotok és a multi-determináns szingulett állapotok (nem mutatom az ábrán) közötti nem-sugárzásos átmenet következtében. d) LAC várható a $|0\rangle$ és $|-1\rangle$ állapotok között megfelelő állandó mágneses tér mellett. e) Egyszerűsített energiaszint diagramm a ^{15}N $|\uparrow\rangle$ és $|\downarrow\rangle$ magspinállapotokhoz tartozó hiperfinomszerkezetet is mutatva az adott mágneses térhez tartozó LAC tartományban. Az LAC mechanizmusnál az Ω precessziós frekvencia a $|0, \downarrow\rangle$ és $|-1, \uparrow\rangle$ gerjesztett állapot alszintjei között magspin átugráshoz vezethet, amelyet átvihetünk az alapállapotba a nem-sugárzásos átmenet során (hajlított nyíllal jelképezve). 176
- 5.10. A DFT-PBE funkcionállal számított spinsűrűség-különbség a 3E gerjesztett és a 3A_2 alapállapot között az NV centrumban. Felülnézetből („top”) és oldalnézetből („side”) mutatom az 512 atomos szupercellából kivágott gyémántdarabban az NV ponthibát, ahol az oldalnézetben a N atomot külön megjelöltem. A vakancia helye a nitrogénatom alatt van. Két reprezentatív izofelületet választottam a spinsűrűség-különbség ábrázolására. 178
- 5.11. A DFT-LDA módszerrel számított elektron spinsűrűség izofelületei. Bal oldal: alapállapot ($^2E, M_S = \frac{1}{2}$); jobb oldal: gerjesztett állapot ($^4A_2, M_S = \frac{3}{2}$). A nitrogén és szén atomokat rendre halványszürke illetve sötétszürke golyókkal ábrázolom. A bal oldalon a spinsűrűség izofelületeiből két értéket mutatok: a nem-áttetsző piros színű lebernyegek értéke 0,128 (nagy spinsűrűség), míg az áttetsző sárgaszínű lebernyegek értéke 0,006 (nagyon kicsi spinsűrűség). A jobb oldalon normált értékeket mutatok, hogy ugyanazt a mágneses sűrűséget mutassa az atomokon, mint az $S = \frac{1}{2}$ állapot. A nitrogén atom körül 7,3 Å sugárban, az 512 atomos szupercellából kivágott részben mutatom az atomokat. A spinsűrűség elhanyagolható ezen tartományon kívül. Érdeemes megfigyelni azt, hogy a nitrogén atomon nincs észlelhető spinsűrűség az alapállapotban, míg a gerjesztett állapotban jelentős rajta a spinsűrűség lokalizációja. A lebernyegek a vakancia közvetlen nitrogén és szén szomszédjain egyben jól reprezentálják a lógó kötéseket. 184

5.12. Egy kvantumbit lehetséges manipulációjának folyamata az NV^0 hibában. Egyenes piros nyíl megszakítva a közepénél: sugárzásos átmenet. Hajlított zöld nyíl: spin-pálya csatolás ($\hat{H}_{SO}$) esetleg fononokkal segítve. A világoszöld pontozott nyilak nagyon gyenge kölcsönhatást jelentenek. A kék egyenes vonalak: mikrohullámú váltakozó mágneses tér pulzusa. A betöltött (üres) körök: az elektron kezdeti (vég-) állapota. A kvantumbit állapotának beállítása („set”): 1) gerjesztés az 2E alapállapotból a 2A_1 gerjesztett állapotba, 2) spinátugrás a megfelelő 4A_2 állapotokba, 3) vagy $M_S = 3/2$ vagy $M_S = -3/2$ állapot beállítása egy π pulzussal. A kvantumbit állapotának kiolvasása „read-out”): 1) π pulzus alkalmazása, hogy visszatérjünk az $M_S = \pm 1/2$ állapotokba, 2) spinátugrás a 2A_1 állapotba, 3) sugárzásos rekombináció a 2E alapállapotba. A 4A_2 állapotok finomszerkezetét mutatom a külső mágneses tér hiányában ($\mathbf{B}=0$ a második oszlopban) és $\mathbf{B} > 0$ esetén jellemző EPR körülmények között a többi oszlopban. $D \approx 1685$ MHz nulltérfelhasadási állandót mértek ki EPR mérésben [297]. Az ábra nem a valós arányokat mutatja a jobb átláthatóság kedvéért. 190

Tárgymutató

- adiabatikus bázis, 22
általánosított sajátértékegyenlet, 66
anti-Stokes - eltolódás, 162, 163, 168
antiszimmetrizáló operátor, 30
asszociált Legendre - polinomok, 63
átfedési mátrix, 65
átlagtér-elmélet, 28
atomi egység, 25, 219
- B3LYP funkcionál, 49
B3P91 funkcionál, 49
bázisfüggvény-rendszer szuperpozíciós hiba, 70
Bader - analízis, 177
befagyott törzsállapot, 60
bistabilitás, 117
Bloch - tétel, 66
Bohr - magneton, 171, 175, 179
Bohr - sugár, 25
Boltzmann - állandó, 219
Born – Oppenheimer - közelítés, 21, 24, 63
Boys - függvények, 68
Brillouin - zóna, 6, 11, 19, 20, 66
BSSE, 70
- CDFT, 167
Chadi – Cohen - feltétel, 20
Cole – Salvetti - funkcionál, 48
Coulomb - kölcsönhatás, 38
csatolási konstans integrálási technika, 39
- dekoherencia, 12, 181, 183
dielektromos állandó, 52
- dipól-dipól hiperfinomkölcsönhatás, 91, 124, 170–172
Dirac - egyenlet, 30
Dirac - jelölés, 23, 35
diszperziós kölcsönhatás, 48
- ECP, 69
egyrészecske elektronsűrűség, 28
egyrészecske-egyenlet, 38
elektron spin-spin kölcsönhatás, 30, 124, 161, 175, 184, 188
elektronkorreláció, 35
- Fermi - hőmérséklet, 24
Fermi - hullámszám, 41
Fermi - szint, 90, 94, 100, 103, 105, 117, 120, 126, 139
Fermi – Dirac - eloszlás, 30, 74
Fermi-kontakt - hiperfinomkölcsönhatás, 91, 170–172
FFT, 72, 75
Fock - operátor, 33, 34
Fourier - transzformáció, 72, 74
Franck – Condon - közelítés, 162, 168
- Gauss - függvények, 53, 59, 67, 68, 83
Gauss - pályák, 63, 67–69
geometriaoptimalás, 25
- Hamilton - mátrix, 180
Hamilton - mátrixelem, 66
Hamilton - operátor, 22, 25, 31, 37, 38, 40, 54, 62, 65, 66, 179

- Hartree - energia, 39
Hartree - energiatag, 29, 33
Hartree - közelítés, 29, 30, 33
Hartree - módszer, 35
Hartree - potenciál, 28
Hartree – Fock - egyenlet, 31–33
Hartree – Fock - közelítés, 30, 51
Hartree – Fock - kicserélődés, 48–50, 52, 66, 67, 164, 168
Hartree – Fock - módszer, 2, 26, 32, 34, 39, 42, 45, 48, 67, 68, 72, 73, 75, 187
Hartree – Fock - teljesenergia, 33, 34
Hellman – Feynmann - tétel, 40
helyreprezentáció, 35, 36
hiba-molekula modell, 125
hibafüggvények, 50
hiperfinomállandó, 91, 105, 106, 119, 122, 124, 126, 170–172, 174, 177, 181
hiperfinomkölsönhatás, 13, 90
hiperfinomtenzor, 90, 91, 106, 117–119, 121, 122, 124, 174, 177, 187
Hohenberg – Kohn - tétel, 38
Hund - szabály, 125, 159
időtükroztési-szimmetria, 220
ISC, 161, 163
Jahn – Teller - energia, 187
Jahn – Teller - hatás, 23, 183, 184, 187, 189
Jahn – Teller - torzulás, 94, 114, 118, 119, 121, 125, 186, 187
jellium-modell, 76
kémiai eltolódás, 53
kanonikus pályareprezentáció, 33
kanonikus pályák, 35
kicserélődési integrál, 32
kicserélődési sűrűség, 32
kiválasztási szabály, 185, 220
Kohn – Sham - állapot, 42
Kohn – Sham - egyenletek, 39, 40, 42, 43, 76
Kohn – Sham - elmélet, 43, 164
Kohn – Sham - potenciálfüggvény, 42
Kohn – Sham - sajátérték, 164
Kohn – Sham - szint, 90
kompatibilitási reláció, 221
konfigurációs kölcsönhatás, 35, 167, 187
Koopmans - tétel, 42
kvantum Monte Carlo szimuláció, 45
kvantumbit, 12
kvantumkémia, 48
LAC, 13, 175
Lagrange - multiplikátor, 28, 29
Laplace - operátor, 68
Larmor - frekvencia, 13
LCAO, 63
levágási sugár, 56, 57, 92, 130
Mülliken - analízis, 133–135, 177
Maxwell - egyenletek, 1, 219
minimális bázis, 64
molekuladinamika, 25
Monkhorst – Pack - séma, 20, 89, 92
Monte – Carlo - módszer, 1
negatív-U tulajdonság, 100, 108
nem-lokális operátor, 32
nem-folytonos derivált potenciálfüggvény, 42
nemkölsönható elektronrendszer, 38, 41
Newton - mechanika, 1
nulltér felhasadási állandó, 124, 175, 179, 181, 189
önkölsönhatási energia, 33, 164, 168
önkonzisztens-tér, 35
összefonott állapot, 12, 173, 181, 182, 188
párhuzamosítás, 78
párkorrelációs függvény, 36, 39

- Pauli - elv, [30](#), [32](#)
PBE0 funkcionál, [50](#)
PBEh funkcionál, [50](#)
PES, [161](#), [168](#), [187](#)
Planck - állandó, [25](#), [179](#)
Poisson - egyenlet, [71](#)
projekció-operátor, [183](#)
projektor, [55](#)
Pulay - korrekció, [71](#), [77](#)

QMC, [1](#)

Raman - aktív, [95](#)
Rayleigh – Ritz - variációs elv, [38](#)
redukált sűrűséggradiens, [46](#)

síkhullám levágás, [77](#), [92](#), [113](#), [118](#), [125](#), [164](#)
sávenergia, [29](#)
Schrödinger - egyenlet, [1](#), [15](#), [21–30](#), [39](#), [42](#), [54](#), [55](#),
[57](#), [59](#), [62](#), [63](#), [66](#), [71–73](#), [75](#), [77](#), [85](#), [219](#)
skalázás, [78](#)
Slater - determináns, [31](#), [33](#), [42](#), [160](#), [183](#), [184](#)
Slater - pályák, [63](#), [67](#)
Slater-típusú - pálya, [68](#)
spin-echo, [173](#), [174](#), [182](#), [188](#)
spin-Hamilton - operátor, [179](#), [188](#)
spin-pálya csatolás, [30](#), [161](#), [184](#), [185](#), [189](#)
spin-skála reláció, [46](#)
spinátlagolt, [34](#)
spintronika, [12](#)
Stokes - eltolódás, [162](#), [163](#), [168](#)
szellemállapotok, [60](#)

tört-spinpolarizációs függvény, [44](#), [45](#)
Thomson - sugár, [91](#)
tiltottsáv diszkontinuitás, [43](#)
Troullier – Martins - pszeudopotenciál, [59](#), [60](#), [113](#),
[118](#), [125](#), [130](#)

variációs elv, [27](#)
variációs főtétele, [38](#)
zárt-héjú rendszer, [34](#)
zérusponthoz tartozó energia, [142](#), [147](#), [162](#), [167](#)
Zeeman - felhasadás, [175](#), [179](#)