

# Druckinduzierte Phasenübergänge in Halbleitern mit *Ab-initio*-Methoden



## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der naturwissenschaftlichen Fakultät II - Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Katalin Gaál-Nagy  
aus Hattingen

2004

Diese Arbeit wurde von Prof. Dr. D. Strauch angeleitet.

Das Promotionsgesuch wurde am 19.04.2004 eingereicht.

Das Promotionskolloquium fand am 08.06.2004 statt.

Prüfungsausschuß:	Vorsitzender:	Prof. Dr. K. Renk
	1. Gutachter:	Prof. Dr. D. Strauch
	2. Gutachter:	Prof. Dr. I. Morgenstern
	weiterer Prüfer:	Prof. Dr. K. Richter

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Beschreibung von Festkörpern in der Theorie</b>	<b>5</b>
1.1 Adiabatische Näherung . . . . .	6
1.2 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	7
1.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem . . . . .	7
1.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	8
1.2.3 Austausch-Korrelationspotentiale . . . . .	10
1.3 Basisfunktionen und Pseudopotentiale . . . . .	11
1.3.1 Basisfunktionen und Gesamtenergieberechnung . . . . .	11
1.3.2 Pseudopotentiale . . . . .	14
1.3.3 Spezielle $\mathbf{k}$ -Punkte und Besetzung der Zustände . . . . .	17
1.4 Energieminimierungsverfahren . . . . .	21
1.4.1 Davidson-Verfahren . . . . .	21
1.4.2 Conjugate-Gradient-Verfahren . . . . .	22
1.5 Gitterdynamik . . . . .	24
1.5.1 Harmonische Näherung . . . . .	24
1.5.2 Berechnung von Kräften . . . . .	26
1.6 Implementationen . . . . .	29
1.6.1 Verfahren in PWSCF . . . . .	29
1.6.2 Verfahren in VASP . . . . .	30
<b>2 Grundlagen zur Untersuchung von Phasenübergängen</b>	<b>33</b>
2.1 Kristallstrukturen der beteiligten Phasen . . . . .	33
2.1.1 Kristallgitter . . . . .	33
2.1.2 Brillouin-Zonen . . . . .	35
2.1.3 Punkt- und Raumgruppen . . . . .	36
2.2 Untersuchung der Phasenübergänge in der Theorie . . . . .	36
2.2.1 Wichtige Energien . . . . .	36

2.2.2	Bestimmung des Übergangsdrucks . . . . .	39
2.2.3	Enthalpie unter nichthydrostatischen Bedingungen . . . . .	41
2.3	Zustandsgleichungen . . . . .	44
2.3.1	Murnaghan-Zustandsgleichung . . . . .	44
2.3.2	Vinet-Zustandsgleichung . . . . .	45
2.4	Untersuchung der Phasenübergänge im Experiment . . . . .	46
2.4.1	Diamantstempelzelle . . . . .	46
2.4.2	Druckbestimmung . . . . .	47
2.4.3	Röntgenbeugung an Pulver . . . . .	48
2.4.4	Weitere Methoden . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Phasenübergänge ohne Berücksichtigung von Temperatureffekten</b>	<b>51</b>
3.1	Konvergenzverhalten . . . . .	52
3.1.1	Konvergenzparameter des selbstkonsistenten Zyklus . . . . .	52
3.1.2	Spezielle <b>k</b> -Punkte, Gaußsche Verbreiterung und Abschneide- energie . . . . .	53
3.1.3	Pulay-Drücke . . . . .	54
3.2	Relaxation der Strukturen . . . . .	54
3.2.1	Volumenabhängigkeit der Strukturparameter . . . . .	55
3.2.2	Gleichgewichtsparameter . . . . .	58
3.3	Druckabhängigkeit der Strukturparameter . . . . .	61
3.3.1	Bestimmung des zu einer Struktur gehörenden Drucks . . . . .	61
3.3.2	Übergangsdrücke und Hysterese-Effekt I . . . . .	62
3.4	Ordnung der Phasenübergänge . . . . .	64
3.5	Energie- und Druckflächen I: Barrieren . . . . .	68
3.5.1	Enthalpiebarriere zwischen <i>cd</i> und $\beta$ -tin . . . . .	68
3.5.2	Enthalpiebarriere zwischen <i>Imma</i> und <i>sh</i> . . . . .	72
3.6	Energie- und Druckflächen II: Stabilität . . . . .	76
3.6.1	Hysterese-Effekt II . . . . .	77
3.6.2	Zustandsgleichung . . . . .	78
3.7	Nichthydrostatische Bedingungen . . . . .	80
3.7.1	Phasenübergänge ohne Verzerrungsenergie . . . . .	81
3.7.2	Untersuchung der Verzerrungsenergie . . . . .	85
3.7.3	Phasenübergänge mit Berücksichtigung der Verzerrungsenergie .	86
3.7.4	Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Arbeiten . . . . .	89
3.8	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse . . . . .	90
3.8.1	Übergangsdrücke . . . . .	91
3.8.2	Hysterese . . . . .	95

<b>4</b>	<b>Phasenübergänge mit Berücksichtigung von Temperatureffekten</b>	<b>99</b>
4.1	Grundzustandseigenschaften . . . . .	100
4.1.1	Konvergenzparameter . . . . .	100
4.1.2	Strukturparameter . . . . .	101
4.2	Phononen . . . . .	103
4.2.1	Phononendispersionen und Zustandsdichten . . . . .	103
4.2.2	Untersuchung von weichwerdenden Moden . . . . .	108
4.3	Phasenübergänge . . . . .	110
4.3.1	Statische Phasenübergänge . . . . .	110
4.3.2	Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke . . . . .	111
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	114
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Elektronische Struktur</b>	<b>121</b>
A.1	Bandstruktur . . . . .	121
A.1.1	Dispersionsrelationen und Zustandsdichten . . . . .	121
A.1.2	Eigenenergien an Hochsymmetriepunkten . . . . .	124
A.2	Fermi-Energie . . . . .	125
A.3	Zustandsdichte an der Fermi-Energie . . . . .	126
<b>B</b>	<b>Berechnung der Verzerrungsenthalpie</b>	<b>127</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>135</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Dank</b>	<b>151</b>



# Einleitung

Das häufigste Element am Marsboden ist Silizium. Die Geschichte dieses Siliziums läßt sich anhand seiner Gitterstruktur feststellen. Durch den hohen Druck im Innern des Planeten kann die Struktur verändert worden sein.

In dieser Arbeit sollen Hochdruckphasenübergänge betrachtet werden, speziell von den Halbleitern Silizium und Germanium.

Seit vielen Jahren stehen druckinduzierte Phasenübergänge in Halbleitern im Mittelpunkt von Forschungsaktivitäten. Sowohl bei den Elementhalbleitern als auch bei den III-V- oder II-VI-Halbleitern sind verschiedene Hochdruckphasenübergänge bekannt. Mit Hilfe von Ab-initio-Rechnungen ist die Strukturabfolge dieser Halbleiter systematisch erfaßt worden [Ozo99, Muj03]. Hierbei war das Ziel, möglichst viele Substanzen zu untersuchen. Daher wurden viele Details der Phasenübergänge außer Acht gelassen, wie beispielsweise eine Untersuchung der Ordnung der Phasenübergänge oder der Einfluß von Temperatureffekten. Aus diesem Grund soll hier eine Detailstudie der ersten drei Phasenübergänge in Silizium und Germanium vorgestellt werden. Von besonderem Interesse sind hierbei die Phasenübergänge um die *Imma*-Phase herum.

Obwohl die Strukturabfolge der Hochdruckphasenübergänge in Silizium und Germanium seit mehr als drei Jahrzehnten als bekannt angenommen worden war (der erste Phasenübergang aus der Diamantstruktur (cd) in die  $\beta$ -tin-Phase in Silizium und Germanium wurde von Minomura 1962 [Min62] gemessen), wurde eine neue Hochdruckphasen zwischen der  $\beta$ -tin und der einfach hexagonalen (sh) Phase gefunden [McM93, McM94, Nel96]. Diese Zwischenphase wurde nach ihrer Raumgruppe *Imma*-Phase genannt und entspricht einem raumzentrierten, orthorhombischen Bravaisgitter mit zwei Atomen in der Einheitszelle. Damit ist die experimentell beobachtete Strukturabfolge der ersten Phasenübergänge

$$\text{cd} \rightarrow \beta\text{-tin} \rightarrow \textit{Imma} \rightarrow \text{sh} \rightarrow \dots$$

Eine ausführliche theoretische Untersuchung dieser „neuen“ *Imma*-Phase wurde bisher noch nicht durchgeführt. Es gibt aber eine Anzahl von theoretischen Arbeiten, die sich mit der *Imma*-Phase befassen. Schon 10 Jahre vor der Messung wurde eine orthorhombische Struktur im Rahmen einer theoretischen Arbeit als mögliche stabile Struktur

vorgeschlagen [Nee84]. Dieser Ansatz wurde aber damals nicht weiter verfolgt. Die ersten theoretischen Arbeiten zur *Imma*-Phase [Lew93b, Lew94] ergaben sowohl für den Übergang  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{Imma}$  als auch für den  $\text{Imma} \rightarrow \text{sh}$  einen kontinuierlichen Phasenübergang zweiter Ordnung. Das steht im absoluten Gegensatz zur experimentellen Beobachtung, bei der für Silizium alle drei betrachteten Phasenübergänge als von erster Ordnung bestimmt wurden. Hierbei wurde insbesondere ein Hysterese-Effekt beobachtet. Experimentell konnte der Hochdruckphasenübergang  $\text{Imma} \rightarrow \text{sh}$  in Germanium nicht verifiziert werden, da der Übergangsdruck jenseits des Drucks liegt, der im Experiment zugänglich ist. In Germanium sind die Übergangsdrücke tendenziell höher als für Silizium aufgrund des stark repulsiven Charakters des atomaren Potentials. Diese Eigenschaft resultiert aus der Präsenz von *d*-Elektronen in Germanium [Yin82]. Experimentell wurden die ersten beiden Phasenübergänge in Germanium als von erster Ordnung bestimmt. Auch die neueren theoretischen Arbeiten konnten keine Klarheit über die Ordnung der Phasenübergänge liefern. So zeigten Gesamtenergierechnungen die Übergänge  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{Imma}$  und  $\text{Imma} \rightarrow \text{sh}$  als von erster Ordnung sowohl für Silizium [Chr99] als auch für Germanium [Rib00], wobei keine Aussage über die numerische Genauigkeit in diesen Arbeiten gemacht worden ist. Die Berechnung von Instabilitäten in elastischen Konstanten lieferte dagegen einen Phasenübergang zweiter Ordnung für  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{Imma}$  [Heb01].

Im Gegensatz zum Phasenübergang  $\text{cd} \rightarrow \beta\text{-tin}$ , der sowohl in experimentellen als auch in theoretischen Untersuchungen eindeutig als Phasenübergang erster Ordnung identifiziert worden ist, ist die Frage nach der Ordnung für die anderen beiden Phasenübergänge noch völlig offen.

Erste Informationen über die Ordnung von Phasenübergängen können mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen gegeben werden [Boc68]: Ändert sich die Ordnung der Punktgruppe von einer Phase zur anderen auf die Hälfte, so ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung möglich. Ist dagegen die Änderung der Ordnungen im Verhältnis  $1 : 3$ , so muß der Phasenübergang erster Ordnung sein. Analysiert man Ordnungen der Punktgruppen der hier betrachteten Phasen, so läßt sich folgendes aussagen: Die Ordnung der Punktgruppe  $m\bar{3}m$  der Diamantstruktur ist 48. Da diejenige der Punktgruppe  $4/mmm$  der  $\beta\text{-tin}$ -Phase 16 ist, muß  $\text{cd} \rightarrow \beta\text{-tin}$  ein Phasenübergang erster Ordnung sein. Die Ordnung der Punktgruppe  $mmm$  der *Imma*-Phase ist 8, daher kann  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{Imma}$  ein Phasenübergang zweiter Ordnung sein. Schließlich ist die Ordnung der Punktgruppe  $6/mmm$  der *sh*-Phase 24. Der Phasenübergang  $\text{sh} \rightarrow \text{Imma}$  ist deswegen von erster Ordnung und somit auch der Phasenübergang  $\text{Imma} \rightarrow \text{sh}$ . Gemäß der gruppentheoretischen Analyse wird in keiner der Gesamtenergierechnungen die Ordnung der Phasenübergänge der gesamten Sequenz richtig beschrieben, weder für



Silizium noch für Germanium. Aus diesem Grund ist ein Hauptziel dieser Arbeit, die Ordnung der Phasenübergänge zu verifizieren. Das geschieht zum einen durch die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Enthalpie, zum anderen durch die Berechnung der Enthalpiebarrieren, die bei Phasenübergängen erster Ordnung zwingend vorliegen. Ebenso in diesem Zusammenhang soll der experimentell beobachtete Hysterese-Effekt, der ausschließlich bei Phasenübergängen erster Ordnung auftreten kann, mit ab-initio Methoden untersucht werden.

Die meisten Untersuchungen, die auf Gesamtenergierechnungen basieren, sind auf hydrostatische Bedingungen unter Vernachlässigung von Temperatureffekten eingeschränkt. Tatsächlich sind die Bedingungen in den Experimenten nicht ideal hydrostatisch, was Parameter, welche die Phasenübergänge bestimmen, beeinflusst. Außerdem finden die Experimente auch bei Zimmertemperatur statt, so daß die Näherung  $T = 0$ , die aufgrund der Betrachtung der statischen Gesamtenergie anstatt der freien Energie gewählt wurde, Abweichungen vom Experiment beinhaltet. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit auch explizit der Einfluß von nichthydrostatischen Bedingungen auf Übergangsdrücke und Enthalpiebarrieren analysiert werden. Daneben ist ein weiteres Ziel, die Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke zu berechnen.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 1 werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, auf denen die Gesamtenergierechnungen beruhen, sowie die Gitterdynamik, die zur Berechnung von temperaturabhängigen Eigenschaften notwendig ist. In Kapitel 2 werden die Werkzeuge vorgestellt, mit denen die Energie im Hinblick auf Phasenübergänge ausgewertet werden kann. Daneben werden auch kurz die Techniken zur experimentellen Bestimmung von Phasenübergängen geschildert. Die Ergebnisse, die in Kapitel 3 dargestellt werden, sind unter Vernachlässigung der Temperatur erstellt worden. Im einzelnen wird auf die Ordnung der Phasenübergänge, den Hysterese-Effekt, die Enthalpiebarrieren und nichthydrostatische Bedingungen eingegangen. In Kapitel 4 wird explizit die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Neben der Berechnung des Übergangsdrucks als Funktion der Temperatur findet sich hier eine ausführliche Analyse der Gitterschwingungen unter Druck. Eine Zusammenfassung mit Ausblick auf zukünftige Anwendungen der hier konzipierten Methoden rundet diese Arbeit ab.



# Kapitel 1

## Beschreibung von Festkörpern in der Theorie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, mit denen Eigenschaften von Materialien, die aus Elektronen und Atomkernen besteht, berechnet werden können. Viele dieser Eigenschaften basieren auf dem elektronischen Grundzustand eines Systems. Das Vielteilchenproblem Festkörper läßt sich aber im allgemeinen für Systeme jenseits von Zweikörperproblemen nur im Rahmen von Näherungen lösen. In den Abschnitten 1.1 bis 1.4 soll ein Überblick über die verwendeten Näherungen und deren programmtechnische Umsetzung gegeben werden, die zur Berechnung der Grundzustandsenergie notwendig sind. Das ist zunächst die adiabatische Näherung in Abschnitt 1.1, mit der die Elektronenbewegung von der Ionenrumpfbewegung separiert wird und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Abschnitt 1.2, die zur Ermittlung der Energie der Elektronen in einem äußeren Potential verwendet wird. Im daran anschließenden Abschnitt 1.3 wird eine Form der Umsetzung der DFT beschrieben, die auf einer speziellen Wahl der Basisfunktionen (hier ebene Wellen) zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (Abschnitt 1.2.2) und der damit zusammenhängenden Pseudopotentialnäherung beruht. Schließlich wird diese Umsetzung der DFT in verschiedenen Programmpaketen unterschiedlich realisiert, worauf in Abschnitt 1.4 eingegangen wird. Neben den Grundzustandseigenschaften ist man aber auch an den Gitterschwingungen im Festkörper interessiert. Aus diesem Grund findet sich in Abschnitt 1.5 eine Beschreibung der Gitterdynamik. Schließlich soll in Abschnitt 1.6 noch eine kurze Einführung in die Konzepte der beiden in dieser Arbeit verwendeten Programmpakete gegeben werden.

Dieser Überblick über die theoretischen Grundlagen der hier durchgeführten Rechnungen hat nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Bei Fragen zur DFT sei hier neben den an entsprechender Stelle zitierten Referenzen auf den Übersichtsartikel von Kohn

[Koh99] und das Buch von Dreizler und Gross [Dre90] verwiesen, bei Fragen zur hier verwendeten Gitterdynamik auf den Übersichtsartikel von Baroni *et al.* [Bar01]. Nützlich kann auch ein Blick in die Arbeiten [Dei02, Fri01, Sin01, Ste00, Sch99, Gia95, Sch94] sein.

## 1.1 Adiabatische Näherung

Ein Festkörper ist ein Vielteilchenproblem, das sich mit einer Schrödinger-Gleichung der Form

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

beschreiben läßt, wobei sowohl der Hamilton-Operator des Systems  $H$ , als auch die Eigenfunktionen  $\Psi$  und die Eigenenergien  $E$  von der Gesamtheit der Atomkoordinaten  $\mathbf{R}$  und der Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}$  abhängt. Der Hamilton-Operator hat die Form

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_K(\dot{\mathbf{R}}) + T_e(\dot{\mathbf{r}}) + V_{KK}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.2)$$

Hierbei ist

$$T_K(\dot{\mathbf{R}}) = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \quad (1.3)$$

der Operator der kinetische Energie der Atomkerne mit Massen  $M$ ,

$$T_e(\dot{\mathbf{r}}) = - \sum_{\mathbf{r}} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \quad (1.4)$$

derjenige der kinetische Energie der Elektronen mit Massen  $m$ ,

$$V_{KK}(\mathbf{R}) = + \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \frac{1}{2} \frac{ZZ'e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad (1.5)$$

die Coulomb-Abstoßung der Kerne,

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = + \sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.6)$$

die Coulomb-Abstoßung der Elektronen und

$$V_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{Rr}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (1.7)$$

die Coulomb-Anziehung zwischen Kernen und Elektronen.

Dieses Vielteilchenproblem ist in dieser Form nicht lösbar. Im Rahmen der adiabatischen Näherung (auch Born-Oppenheimer-Näherung genannt) wird nun angenommen, daß aufgrund des Massenunterschieds zwischen Atomkernen und Elektronen die Elektronenbewegung kaum Einfluß auf die Bewegung der Kerne hat, während die Elektronen den Kernen in ihrer Bewegung adiabatisch folgen. Das erlaubt die Lösung des elektronischen Problems für eine fest vorgegebene Kernkonfiguration. Diese Lösung hängt aber von den Kernkoordinaten ab, wobei diese nur noch Parameter in der zugehörigen Schrödinger-Gleichung sind.

Dieses Verfahren geht auf Born und Oppenheimer zurück [Bor27]. Mit Hilfe des Separationsansatzes

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_K(\mathbf{R}) \quad (1.8)$$

und der Annahme der Entkoppelung von Elektronen- und Kernbewegung erhält man eine Schrödinger-Gleichung für die Elektronen bei einer fest vorgegebenen Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = [T(\dot{\mathbf{r}}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.9)$$

und eine für die Kerne

$$H_K(\mathbf{R}) \Psi_K(\mathbf{R}) = [T_K(\dot{\mathbf{R}}) + V_{KK}(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R})] \Psi_K(\mathbf{R}) = E \Psi_K(\mathbf{R}) \quad (1.10)$$

## 1.2 Dichtefunktionaltheorie

Ziel ist es nun, die elektronische Schrödinger-Gleichung (1.9) zu lösen. Die Kernkoordinaten gehen hierbei nur noch als Parameter ein, daher wird auf die explizite Notation aus Gleichung (1.9) verzichtet. Das Problem ist also auf ein System wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential, das von den Atomkernen herrührt, reduziert. Dieses läßt sich innerhalb der DFT, die hier knapp beschrieben werden soll, lösen. Basierend auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem (Abschnitt 1.2.1) gelangt man zu effektiven Einteilchengleichungen, den Kohn-Sham-Gleichungen (Abschnitt 1.2.2), die es zu lösen gilt. In diesen Gleichungen ist alles bekannt bis auf die Wechselwirkung der Elektronen als Funktion der Elektronendichte, so daß noch eine weitere Näherung notwendig ist (Abschnitt 1.2.3).

### 1.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Man betrachtet nun ein System von wechselwirkenden Elektronen, die sich in einem vorgegebenen äußeren Potential  $V_{\text{ext}}$  bewegen, welches hier  $V_{eK}$  ist. Die Operatoren der

kinetische Energie  $T_e$  und auch der Coulomb-Energie  $V_{ee}$  hängen nicht vom speziellen System ab, das betrachtet wird. Das System wird allein durch das äußere Potential  $V_{\text{ext}}$  bestimmt. In diesem Sinne sind  $T_e$  und  $V_{ee}$  universal. Berechnet man nun Lösungen von Gleichung (1.9), so wird die daraus resultierende Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r}) = |\Psi_e(\mathbf{r})|^2$  eine Funktion des externen Potentials  $V_{\text{ext}}$  sein.

Das Hohenberg-Kohn-Theorem [Hoh64] besagt nun, daß ebenso das äußere Potential  $V_{\text{ext}}$  ein (bis auf eine Konstante) eindeutiges Funktional der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  ist. Damit genügt die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  zur Beschreibung eines Systems. Das bewirkt eine Reduktion der Koordinaten in der Bestimmungsgleichung: Während man vorher eine  $\mathbf{r}$ -abhängige Schrödinger-Gleichung für  $N$  Elektronen lösen mußte, also  $3N$  Koordinaten zu betrachten hatte, genügt es nun, die Ortsabhängigkeit der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  zu berechnen, also eine Abhängigkeit von drei Koordinaten.

Nachdem der Hamiltonoperator durch das externe Potential bestimmt wird, ist auch der Vielteilchengrundzustand ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  und somit auch die Grundzustandsenergie

$$E[n] = F[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (1.11)$$

mit

$$F[n] = T_e[n] + V_{ee}[n] \quad . \quad (1.12)$$

Eine weitere Aussage des Hohenberg-Kohn-Theorems ist, daß das Funktional  $E[n]$  dem Variationsprinzip genügt. Setzt man also mögliche Elektronendichten in das Energiefunktional ein, welche die Bedingung

$$N = \int n(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.13)$$

erfüllen, so wird die Energie nur für die exakte Grundzustandsdichte minimal und gleich der Grundzustandsenergie.

### 1.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

In der Arbeit von Hohenberg und Kohn [Hoh64] wurde schließlich die Darstellung des Funktionals  $F[n]$  verändert, indem die klassische Coulomb-Energie absepariert wird:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[n] \quad . \quad (1.14)$$

$G[n]$  ist ebenfalls ein universelles Funktional, das neben der Einteilchendichtematrix auch die Zweiteilchenkorrelationsfunktion beinhaltet.

Ausgehend von dieser Gleichung haben Kohn und Sham [Koh65] die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen hergeleitet. Sie haben zunächst aus dem Funktional  $G[n]$  die kinetische Energie der nicht-wechselwirkenden Elektronen  $T_s[n]$  absepariert

$$G[n] = T_s[n] + E_{\text{XC}}[n] \quad . \quad (1.15)$$

Hierbei ist  $E_{\text{XC}}[n]$  die sogenannte Austausch-Korrelationsenergie. Unter Anwendung des Variationsprinzips für die Elektronendichte auf den Ausdruck für die Energie

$$E[n] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T_s[n] + E_{\text{XC}}[n] \quad , \quad (1.16)$$

erhält man die Kohn-Sham-Gleichungen in der Form

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) \psi_j(\mathbf{r}) &= \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \\ V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^{N_j} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad , \end{aligned} \quad (1.17)$$

wobei die Summe über die Zahl der besetzten Zustände  $N_j$  mit Eigenenergien  $\epsilon_j$  geht. Hierbei wird das effektive Potential für die Elektronen  $V_{\text{KS}}$  auch als Kohn-Sham-Potential bezeichnet und

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.18)$$

als Austausch-Korrelationspotential.

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (1.19)$$

ist das Hartree-Potential [Koh85].

Die Kohn-Sham-Gleichungen (1.17) sind nun selbstkonsistent zu lösen, da das Kohn-Sham-Potential von der Elektronendichte abhängt. Indem die Austausch-Wechselwirkung als Teil des effektiven Potentials aufgefaßt wird, wurde das System wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential  $V_{\text{ext}}$  auf ein System nichtwechselwirkender Elektronen in einem Potential  $V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{XC}}$  abgebildet und das Vielteilchenproblem auf die Lösung von Einteilchengleichungen reduziert. Die Idee, jedes Elektron im Feld der anderen Elektronen (engl. mean field) zu betrachten geht auf Thomas und Fermi [Tho26, Fer27] zurück. Die einzig verbleibende, nicht explizit berechenbare Größe hier ist das Austausch-Korrelationspotential.

### 1.2.3 Austausch-Korrelationspotentiale

Die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}[n]$  ist definiert als Differenz des exakten Energiefunctionals  $E[n]$  und der Summe aus den bestimmaren Größen wie zum einen der kinetischen Energie der nichtwechselwirkenden Teilchen  $T_s[n]$ , zum anderen der Hartree-Energie  $E_H[n]$  und der Energie des externen Potentials  $E_{\text{ext}}[n]$ , die analog wie die Austausch-Korrelationsenergie mit dem zugehörigen Potential zusammenhängen:

$$E_{XC}[n] = E[n] - T_s[n] - E_H[n] - E_{\text{ext}}[n] \quad . \quad (1.20)$$

Diese Austausch-Korrelationsenergie läßt sich mit verschiedenen Näherungen berechnen.

#### Lokale-Dichte-Näherung

Die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}[n]$  läßt für langsam veränderliche Elektronendichten schreiben als [Koh65]

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) d^3r \quad , \quad (1.21)$$

wobei  $\epsilon_{XC}$  die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron ist. In der Lokalen-Dichte-Näherung (LDA, engl. Local Density Approximation) wird  $\epsilon_{XC}$  lokal durch die Austausch-Korrelationsenergie eines unendlich ausgedehnten, homogenen Elektronengases  $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}$  ersetzt, welches die gleiche Dichte hat wie das System an diesem Ort, also

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) d^3r \quad . \quad (1.22)$$

Die Austausch-Korrelationsenergie  $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}$  wird dann in einen Austauschterm  $\epsilon_X^{\text{hom}}$  und einen Korrelationsterm  $\epsilon_C^{\text{hom}}$  zerlegt. Schließlich wird  $\epsilon_X^{\text{hom}}$  und  $\epsilon_C^{\text{hom}}$  mit Hilfe einer Parametrisierung [Per81] berechnet, die an Monte-Carlo-Rechnungen von Ceperley und Alder [Cep80] angepaßt worden ist.

#### Generalisierte-Gradienten-Näherung

Eine Erweiterung der LDA stellt die Generalisierte-Gradienten-Näherung (GGA, engl. Generalized Gradient Approximation) dar. Hierbei wird neben der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  auch ihre Ortsableitung  $\nabla n(\mathbf{r})$  in der Austausch-Korrelationsenergie berücksichtigt,

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r \quad . \quad (1.23)$$



Die Idee der Berücksichtigung der Ortsableitung der Elektronendichte geht unter anderem auf Sham [Sha71] zurück, der die Austausch-Korrelationsenergie in der Form

$$E_{\text{XC}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})) d^3r + \frac{1}{2} \int g_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})) (\nabla n(\mathbf{r}))^2 d^3r + \dots \quad (1.24)$$

entwickelt hat. Die in (1.24) verwendete Darstellung geht auf Langreth *et al.* [Hu85, Lan83, Lan80] zurück, wobei die Aufspaltung in spinpolarisierte Elektronendichten berücksichtigt wurden. Es gab mehrere Ansätze, das GGA-Funktional von Gleichung (1.23) zu parametrisieren. Eine unter der Bezeichnung PW91 bekannte Parametrisierung geht auf Perdew und Wang [Per92b, Per92a, Wan91b, Wan91a, Per91] zurück.

## 1.3 Basisfunktionen und Pseudopotentiale

Die Berechnung der Festkörperenergie mittels DFT ist in der Form, die im vorigen Kapitel beschrieben wurde, nicht realisierbar. Es sind auch bisher noch keine Aussagen über die Basis zur Berechnung der elektronischen Wellenfunktionen und über die effektiven Potentiale in den Kohn-Sham-Gleichungen (1.17) gemacht worden. Das soll nun nachgeholt werden. Hier wird nun neben einer Beschreibung der elektronischen Wellenfunktionen mit zugehörigen Näherungen (Abschnitt 1.3.1) und der daraus resultierenden Verwendung von Pseudopotentialen (Abschnitt 1.3.2) auch die Verwendung spezieller Punkte (Abschnitt 1.3.3) im reziproken Raum eingeführt.

### 1.3.1 Basisfunktionen und Gesamtenergieberechnung

Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen ist eine endliche Basis notwendig, deren Wahl von der Problemstellung abhängig ist. Bei molekularen Systemen beispielsweise verwendet man lokalisierte Orbitale (nach Lennard-Jones). Hier sollen Volumeneigenschaften von Festkörpern betrachtet werden. Daher kann der Festkörper als ideales, unendlich ausgedehntes Medium angenommen werden. Folglich kann man das Problem nach Born-von Kármán auf eine Elementarzelle mit periodischen Randbedingungen reduzieren. Aufgrund der Gitterperiodizität des Festkörpers bieten sich ebene Wellen als Basisfunktionen an.

#### Entwicklung nach ebenen Wellen

Zunächst sind die Lösungsfunktionen  $\psi_j(\mathbf{r})$  der Kohn-Sham-Gleichungen (1.17) aufgrund der Gitterperiodizität Bloch-Funktionen der Form  $\psi_j(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , wobei sich

der gitterperiodische Anteil nach reziproken Gittervektoren entwickeln läßt [Ash76],

$$u_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad . \quad (1.25)$$

Hierbei geht die Summe über alle reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  in der Brillouin-Zone und  $V$  das Volumen der berücksichtigte Elementarzelle. Damit ergibt sich für die Lösungsfunktionen

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \phi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.26)$$

Ausgehend von dieser Entwicklung kann man mit Hilfe einer Fouriertransformation vom direkten Raum in den reziproken Raum übergehen. Ortsraumintegrale über das Volumen der Zelle werden hierbei zu Impulsraumintegralen über das Volumen der Brillouin-Zone  $\Omega$ ,

$$\int_V d^3r \dots \rightarrow \int_{\Omega} d^3k \dots \quad . \quad (1.27)$$

Die Integration über die Brillouin-Zone wird später in eine Summation über spezielle Punkte (Abschnitt 1.3.3) überführt.

### Impulsraumdarstellung der Kohn-Sham-Gleichungen

Die Entwicklung (1.26) setzt man nun in die erste der Kohn-Sham-Gleichungen (1.17) ein, multipliziert sie mit  $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}}$ , integriert über  $V$  und erhält unter Ausnutzung der Orthogonalität der ebenen Wellen  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  in Bra- und Ket-Schreibweise ( $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$ ) nach Ihm *et al.* [Ihm79]

$$\sum_{\mathbf{G}} \left\{ \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | V_{\text{KS}} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \epsilon_j(\mathbf{k}) \right) \right\} c_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0 \quad . \quad (1.28)$$

Hierbei ist  $\epsilon_j(\mathbf{k})$  die Eigenenergie des  $j$ -ten Zustands, welche aufgrund des Bloch-Theorems eine  $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit in der Brillouin-Zone hat [Ash76]. Bei der Ermittlung von Gleichung (1.28) geht insbesondere die Nichtlokalität des Kohn-Sham-Potentials  $V_{\text{KS}}$  ein (siehe auch Abschnitt 1.3.2). Durch Lösen der zugehörigen Säkulardeterminante

$$\left| \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | V_{\text{KS}} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \epsilon_j(\mathbf{k}) \right) \right| = 0 \quad (1.29)$$

werden die Eigenenergien  $\epsilon_j(\mathbf{k})$  bestimmt und mit diesen Entwicklungskoeffizienten  $c_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  ermittelt.

### Berechnung der Gesamtenergie

Die Gesamtenergie im Festkörper, die definiert ist als Differenz der Energie des Festkörpers und der Energie der isolierten Atomkernen (später Ionenrümpfen, siehe Abschnitt 1.3.2), läßt sich darstellen als

$$E_{\text{ges}} = T_{\text{ee}} + E_{\text{eK}} + E_{\text{H}} + E_{\text{XC}} + E_{\text{KK}} \quad , \quad (1.30)$$

wobei  $T_{\text{ee}}$  die kinetische Energie der Elektronen,  $E_{\text{eK}}$  die Coulombenergie von Kernen und Elektronen,  $E_{\text{H}}$  die Hartree-Energie gemäß dem Hartree-Potential von Gleichung (1.19) und  $E_{\text{XC}}$  die Austausch-Korrelationsenergie ist. Diese Energien lassen sich unmittelbar mit Hilfe der Entwicklungskoeffizienten  $c_j(\mathbf{k})$  bestimmen. Im Gegensatz dazu ist die Kern-Kern-Wechselwirkungsenergie,

$$E_{\text{KK}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{Z_I Z_{I'} e^2}{|R_I - R_{I'}|} \quad , \quad (1.31)$$

hier dargestellt als Summe über alle Atome  $I$  an den Positionen  $R_I$ , noch nicht bestimmt. Da die Coulomb-Wechselwirkung sowohl im direkten als auch im reziproken Raum langreichweitig ist, ist dieser Term nur schwer auszuwerten. Ewald [Ewa21] entwickelte eine schnell konvergierende Methode, um diesen Ausdruck zu berechnen.

### Abschneideenergie

Die Koeffizienten  $c_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  aus der Entwicklung nach ebenen Wellen mit niedriger kinetischer Energie  $\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$  spielen eine größere Rolle als diejenigen mit großer kinetischen Energie, da sie einen größeren Beitrag liefern. Daher läßt sich der Basissatz weiter einschränken durch eine Bedingung der Art

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} \leq E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{G}_{\text{max}}^2}{2m} \quad . \quad (1.32)$$

Innerhalb von Kugeln mit dem Radius  $|\mathbf{G}_{\text{max}}|$  im reziproken Raum werden alle ebenen Wellen berücksichtigt. Die Festlegung der Abschneideenergie von  $E_{\text{cut}}$  erfolgt mittels Konvergenztests, mit welchen auch der maximal erlaubte numerische Fehler in den Gesamtenergierechnungen festgelegt wird. Auf diese Weise wird der verwendete Basissatz insbesondere endlich:

$$\psi_{(j)}(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_{(j)}^{\text{PW}}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_i}^{(j)} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_i}(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.33)$$

### 1.3.2 Pseudopotentiale

Nun wird das Coulomb-Potential der Atomkerne  $V_{eK}$  betrachtet, das als externes Potential  $V_{\text{ext}}$  in die Kohn-Sham-Gleichungen eingeht. Die Elektronen, die sich in diesem Potential befinden, lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen gibt es Rumpfelektronen, die stark lokalisiert um die Kerne sind, und zum anderen gibt es nichtlokalisierte Valenzelektronen. Aufgrund der starken Lokalisierung der Rumpfelektronen werden viele ebene Wellen benötigt, um diese zu beschreiben. Da die Valenzzustände zu den Rumpfzuständen orthogonal sind, oszillieren sie stark in Kernnähe, so daß zu deren korrekten Beschreibung erneut sehr viele ebene Wellen notwendig sind. Das macht die Rechnung sehr aufwendig und weitere Näherungen werden benötigt.

Nachdem vorwiegend die Valenzelektronen einen Beitrag zur chemischen Bindung liefern, kann man die Rumpfelektronen als fest an den Kern gebunden annehmen, was zur frozen-core Näherung führt. Innerhalb dieser Näherung gehen die bisherigen Gleichungen für Kerne und Elektronen in Gleichungen für Ionen und Valenzelektronen über. Die Abweichung bei der Berechnung der Gesamtenergie ist im allgemeinen geringer als 5%. Die Ladungsdichte wird in erster Ordnung genau wiedergegeben [Bar79]. Das externe Potential, welches das Gesamtpotential von Kern und Rumpfelektronen ist, wird nun durch ein Pseudopotential ersetzt. Damit wird zunächst nur eine Reduzierung der zu beschreibenden Elektronen erreicht. Um die starken Oszillationen der Valenzzustände zu vermeiden, will man möglichst glatte, nicht oszillierende Funktionen für die Rumpfzustände. Daher wird versucht, das ionische Potential durch ein möglichst weiches Pseudopotential zu ersetzen, das sich wenig mit dem Ort ändert und eine möglichst glatte Pseudo-Wellenfunktion liefert, so daß zur Beschreibung der Festkörpereigenschaften nur wenig ebene Wellen in der Entwicklung verwendet werden müssen. Bei der Konstruktion von Pseudopotentialen nimmt man zusätzlich eine lineare Abhängigkeit der Energie von Valenz- und Rumpfbeiträgen und einen vernachlässigbaren Überlapp von Rumpf- und Valenzladungsdichte an.

Es gibt verschiedene Arten von Pseudopotentialen. Hierzu zählen unter anderem empirische und semiempirische Potentiale, Modellpotentiale und ab-initio Potentiale. Letztere werden in dieser Arbeit verwendet. Aufgrund der numerisch einfachen Einsetzbarkeit haben sich sowohl normerhaltende als auch ultraweiche Pseudopotentiale bewährt. Eine ausführliche Beschreibung von normerhaltenden und ultraweichen Pseudopotentialen findet sich in [Rat99].

#### Normerhaltende Pseudopotentiale

Ausgangspunkt ist die exakte, atomare Schrödinger-Gleichung unter Berücksichtigung aller Elektronen (AE) für ein Atom. Aufgrund der Radialsymmetrie läßt sich der

Radialteil  $\psi_{nl}$  der Wellenfunktion  $\psi_{nlm}$  abseparieren durch den Ansatz  $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}\psi_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ , wobei  $n$  die Hauptquantenzahl,  $l$  die Drehimpulsquantenzahl und  $m$  die magnetische Quantenzahl ist. Damit das Pseudopotential (PS) die Eigenschaften des Ionenrumpfes gut beschreibt, übertragbar ist und numerisch wenig aufwendig ist, stellt man an den Radialteil der Pseudowellenfunktion  $\psi_{nl}^{\text{PS}}$  folgende Forderungen [Ham79]:

- (1) Übereinstimmung der exakten und der Pseudovalenzeigenwerte, die zu den Wellenfunktionen gehören:

$$\epsilon_{nl}^{\text{AE}} = \epsilon_{nl}^{\text{PS}} \quad . \quad (1.34)$$

- (2) Die Pseudowellenfunktion ist knotenlos:

$$\psi_{nl}^{\text{PS}}(r) \neq 0 \quad r > 0 \quad . \quad (1.35)$$

- (3) Übereinstimmung der exakten Wellenfunktion und der Pseudowellenfunktionen außerhalb eines gewählten Radius  $r_c$  (Abschneideradius des Pseudopotentials):

$$\psi_{nl}^{\text{AE}}(r) = \psi_{nl}^{\text{PS}}(r) \quad r \geq r_{c,l} \quad . \quad (1.36)$$

- (4) Übereinstimmung der Gesamtladung für jeden Valenzzustand innerhalb  $r_c$  (Normerhaltung):

$$\int_0^{r_{c,l}} |\psi_{nl}^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{c,l}} |\psi_{nl}^{\text{PS}}(r)|^2 r^2 dr \quad . \quad (1.37)$$

Bedingungen (1) und (3) führen dazu, daß das Pseudopotential und das externe Potential außerhalb von  $r_c$  identisch sind, also

$$V_{\text{ext}}^{\text{AE}}(\mathbf{r}) = V^{\text{PS}}(\mathbf{r}) \quad |\mathbf{r}| \geq r_{c,l} \quad . \quad (1.38)$$

Die vierte Voraussetzung bewirkt eine optimale Übertragbarkeit in andere chemische Umgebungen. Die Forderung (2) nach einer knotenlosen Pseudowellenfunktion bewirkt, daß die Schrödinger-Gleichung problemlos invertiert werden kann. Außerdem oszillieren dadurch die Valenzwellenfunktionen nicht mehr stark, so daß die Entwicklung nach ebene Wellen schneller konvergiert.

Aus Forderung (4) läßt sich unmittelbar eine Folge ableiten, nämlich die Übereinstimmung der logarithmischen Ableitung der exakten und der Pseudowellenfunktionen nach der Energie bei  $r_{c,l}$ :

$$\left. \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \psi_{nl}^{\text{AE}}(r) \right|_{r=r_{c,l}, \epsilon=\epsilon_{nl}^{\text{AE}}} = \left. \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \psi_{nl}^{\text{PS}}(r) \right|_{r=r_{c,l}, \epsilon=\epsilon_{nl}^{\text{PS}}} \quad r \geq r_{c,l} \quad . \quad (1.39)$$

Diese Gleichung stellt zusammen mit Gleichung (1.36) sicher, daß die Streueigenschaften des Atoms korrekt beschrieben werden, da die logarithmische Ableitung nicht nur bei der Eigenenergie  $\epsilon_{nl}$  selbst, sondern auch in einer kleinen Umgebung darum gut wiedergegeben wird.

Mit der Erfüllung von Bedingung (1)–(4) erhält man insgesamt Pseudopotentiale, die explizit vom Drehimpuls  $l$  abhängig und somit semilokal sind. Das Pseudopotential wird häufig aufgeteilt in einen lokalen Anteil  $V_{\text{loc}}(r)$  und einen nichtlokalen Anteil  $V_{\text{nl}}(r)$  mit der Darstellung [Bac82]

$$\hat{V}^{\text{PS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{\text{loc}}(r)\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_l V_l(r)\hat{P}_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.40)$$

wobei für große Abstände  $r$  im Grenzfall  $V_{\text{loc}}(r) \simeq -\frac{Z_{\text{v}}e^2}{r}$  gilt mit der Zahl  $Z_{\text{v}}$  der Valenzelektronen. Hierbei ist  $\hat{P}_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  der Projektionsoperator bezüglich des Drehimpulses  $\hat{P}_l = |\beta_l\rangle\langle\beta_l|$ . Es gibt verschiedene Methoden zur Konstruktion und Parametrisierung von Pseudopotentialen, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll, siehe dazu [Sch94].

### Ultraweiche Pseudopotentiale

Normerhaltende Pseudopotentiale haben nicht nur Vorteile. Es kann vorkommen, daß die Erfüllung der Kriterien von Gleichung (1.34)–(1.37) Pseudopotentiale liefert, die sich nur mit einer großen Anzahl an ebenen Wellen in der Rechnung beschreiben lassen. Das kommt vor allem bei Atomen mit lokalisierten Valenzelektronen vor. Vanderbilt [Van90] und Blöchl [Blo90] erkannten gleichzeitig dieses Problem und schafften ein neues Konzept zur Generierung von Pseudopotentialen, indem sie die Normerhaltung aufgaben und sogenannte ultraweiche Pseudopotentiale erstellten. Aufgrund der fehlenden Normerhaltung müssen zusätzliche Terme bei der Berechnung der Eigenenergien und der Ladungsdichte berücksichtigt werden.

Man definiert zunächst eine Ladungsdichtedifferenz zwischen der AE-Rechnung und der PS-Rechnung als

$$Q_{ik}(\mathbf{r}) = \psi_i^{*\text{AE}}(\mathbf{r})\psi_k^{\text{AE}}(\mathbf{r}) - \psi_i^{*\text{PS}}(\mathbf{r})\psi_k^{\text{PS}}(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.41)$$

wobei die Indizes  $i$  und  $k$  jeweils für einen Satz  $\{\epsilon_j lm\}$  stehen. Damit ergibt sich die zugehörige Ladungsdifferenz zu

$$Q_{ik} = \int_V Q_{ik}(\mathbf{r}) d^3r$$

Diese Ladungsdifferenz ist eine andere Formulierung der Normerhaltung. Für normerhaltende Pseudopotentiale gilt  $Q_{ik} = 0$ . Für ultraweiche Pseudopotentiale ist diese

Bedingung  $Q_{ik} = 0$  nicht mehr erfüllt. Damit ergibt sich eine nicht vernachlässigbare Überlapp-Matrix

$$S = 1 + \sum_{ik} Q_{ik} |\beta_i\rangle \langle \beta_k| \quad (1.42)$$

wobei die  $|\beta_i\rangle$  wieder die Projektoren bezüglich der Drehimpulse sind. Diese Überlapp-Matrix führt zu einem verallgemeinertem Eigenwertproblem

$$H\psi_j^{\text{PS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_j S\psi_j^{\text{PS}}(\mathbf{r}) \quad (1.43)$$

und einem Zusatzterm für die Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j^{\text{PS}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{ik} \langle \psi_j^{\text{PS}}(\mathbf{r}) | \beta_i \rangle Q_{ik}(\mathbf{r}) \langle \beta_k | \psi_j^{\text{PS}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.44)$$

Ultraweiche Pseudopotentiale sind im Vergleich zu normerhaltenden Pseudopotentialen weicher und mit einer geringeren Anzahl von ebenen Wellen beschreibbar. Das liefert insbesondere bei den schwer berechenbaren lokalisierten Elektronen Vorteile. Obwohl die Normerhaltung nicht erfüllt ist, ist die Übereinstimmung der logarithmischen Ableitung von Gleichung (1.39) gegeben. Für eine ausführlichere Beschreibung der Theorie sei hier auf [Van90] und [Dob03] verwiesen und für die Konstruktion auf [Laa91] und [Laa93].

### 1.3.3 Spezielle k-Punkte und Besetzung der Zustände

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die Verwendung von speziellen Punkten für die Brillouin-Zonen-Integration und das damit zusammenhängende Problem der Besetzung von Zuständen in Metallen geben. Daneben soll auch knapp die Fourierinterpolation vorgestellt werden.

#### Spezielle Punkte

Die Matrizen  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | V_{\text{KS}} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$  der Impulsraumdarstellung aus Gleichung (1.28) müssen für jeden Punkt  $\mathbf{k}$  im reziproken Raum berechnet werden, also für unendlich viele Punkte. Das ist nicht umsetzbar. Daher benötigt man ein geeignetes Verfahren, um die Integration über die Brillouin-Zone zu vereinfachen und damit möglichst wenige Matrizen berechnen zu müssen. Das geschieht durch ein spezielles Summationsverfahren, das auf Chadi *et al.* [Cha73] zurückgeht. Man wählt hierbei einen Satz  $\{\mathbf{k}^{(m)}\}$  spezieller  $\mathbf{k}$ -Punkte in der irreduziblen Brillouin-Zone, mit denen sich dann bei geeigneter Gewichtung  $w(\mathbf{k})$  die ganze Brillouin-Zone beschreiben läßt. Üblicherweise

werden diese Punkte in Einheiten von reziproken Gittervektoren angegeben. Allgemein muß die Forderung

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\mathbf{k}) d^3k \approx \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M f(\mathbf{k}^{(m)}) w(\mathbf{k}^{(m)}) \quad (1.45)$$

mit

$$\sum_{m=1}^M w(\mathbf{k}^{(m)}) = 1 \quad (1.46)$$

erfüllt sein, wobei  $\Omega$  das Volumen der ersten Brillouinzone,  $M$  die Anzahl der speziellen  $\mathbf{k}$ -Punkte und  $f(\mathbf{k})$  zunächst eine allgemeine periodische Funktion ist, für die man später beispielsweise die Wellenfunktion explizit einsetzt.

### Generierung von speziellen $\mathbf{k}$ -Punkten

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, spezielle  $\mathbf{k}$ -Punkte zu generieren. In den Berechnungen für diese Arbeit wurden Punkte nach dem Verfahren von Monkhorst und Pack [Mon76] erzeugt. Die Komponenten eines speziellen  $\mathbf{k}$ -Punktes

$$\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) \quad (1.47)$$

haben die Form

$$k_i = \frac{(2r - l - 1)}{2l} \quad (r = 1, 2, 3, \dots, l; i = 1, 2, 3) \quad , \quad (1.48)$$

und man erhält  $M = l^3$  gleichmäßig verteilte  $\mathbf{k}$ -Punkte, die um  $\frac{1+l}{2l}$  aus dem Ursprung verschoben sind. In diesem Fall sind sie auch um den Punkt  $(0, 0, 0)$  zentriert. In vielen Arbeiten, die diese Art von speziellen Punkten verwenden, wurde diese Zentrierung aufgehoben, indem die Punkte nur noch um  $\frac{1}{2l}$  verschoben wurden. Die ohne die Verschiebung um  $\frac{1}{2}$  generierten Punkte werden im Allgemeinen auch als Monkhorst-Pack-Punkte bezeichnet.

### Besetzung der Zustände

Ein weiteres Problem beim Übergang zu einer Summation über spezielle Punkte ist die Besetzung der Zustände für Metalle. Bei Temperatur Null ist die Bandstrukturenergie definiert als

$$\sum_j \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \epsilon_j(\mathbf{k}) \Theta(\epsilon_F - \epsilon_j(\mathbf{k})) d^3k \quad , \quad (1.49)$$



wobei hier mit dem Index  $j$  über alle Zustände summiert wird, deren Besetzung sich über die Fermi-Energie  $\epsilon_F$  mittels der  $\Theta$ -Funktion ergibt. Während bei einer Integration für jeden Punkt eindeutig klar war, ob der zugehörige Zustand besetzt ist oder nicht, repräsentiert jeder  $\mathbf{k}$ -Punkte einen kleinen Volumenbereich in der Brillouin-Zone, in dem sich besetzte und nicht besetzte Zustände befinden können. In diesem Fall spricht man von einem teilweise besetzten Zustand. Das Problem der teilweise besetzten Zustände läßt sich lösen, indem man in Gleichung (1.49) statt der  $\Theta$ -Funktion eine weichere Funktion  $f(\epsilon_j(\mathbf{k}))$  verwendet, so daß

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \epsilon(\mathbf{k}) \Theta(\epsilon_F - \epsilon(\mathbf{k})) d^3k \approx \sum_{m=1}^M \epsilon(\mathbf{k}^{(m)}) f(\epsilon(\mathbf{k}^{(m)})) w(\mathbf{k}^{(m)}) \quad (1.50)$$

mit der oben eingeführten Summe aus Gleichung (1.45). Das kann durch die Tetraeder Methode [Jep71, Leh72], die Gaußsche Verbreiterung [Fu83] oder die Methfessel-Paxton Methode [Met89] umgesetzt werden. Bei Halbleitern oder Isolatoren tritt dieses Problem aufgrund der vorhandenen Bandlücke nicht auf.

### Tetraeder-Methode

Die lineare Tetraeder-Methode ist eine Möglichkeit, die Bandstrukturenergie bei teilweise besetzten Zuständen zu berechnen. Hierbei werden die Einelektronenenergien linear zwischen den  $\mathbf{k}$ -Punkten interpoliert, und das Integral für die Bandstrukturenergie wird analytisch ausgewertet [Jep71, Leh72]. Diese Berechnung beinhaltet einen quadratischen Fehler aufgrund der linearen Interpolation. Blöchl erweiterte die lineare Tetraeder-Methode, indem er zusätzlich die Krümmung der Bänder an der Fermi-Kante berücksichtigte [Blo94]. Mit diesen Korrekturen ist die Tetraeder-Methode eine der genauesten, die verwendet werden kann, um die Bandenergie auszurechnen. Ein Nachteil ist aber, daß die Berechnung von Kräften nur mit zusätzlichen Korrekturen exakt möglich ist.

### Gaußsche Verbreiterung

Beim Übergang vom Integral in Formel (1.49) zu einer Summe über spezielle Punkte erhält man eine nur schlecht konvergierende Funktion der Energie in Abhängigkeit von der Zahl der verwendeten  $\mathbf{k}$ -Punkte, was auf den Stufencharakter der  $\Theta$ -Funktion zurück zuführen ist. Man sucht also nach einer weicheren Funktion, die der Fermi-Dirac-Funktion für endliche Temperaturen  $T$

$$f\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{\sigma}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{\sigma}\right) + 1} \quad , \quad (1.51)$$

mit  $\sigma = k_B T$  ähnlich ist. Fu und Ho [Fu83] setzten zum ersten Mal eine Gaußfunktion

$$f\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{\sigma}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{\sigma}\right)\right) \quad (1.52)$$

in einer Pseudopotentialrechnung mit ebenen Wellen ein, weil sie die gewünschte Eigenschaft hat. Die Verwendung einer Gaußfunktion führte in der Vergangenheit zu guten Ergebnissen. Nach ihr wird  $\sigma$  auch Gaußsche Verbreiterung genannt, auch wenn es sich um beispielsweise das Methfessel-Paxton-Verfahren handelt.

### Methfessel-Paxton-Methode

Die Idee der Methfessel-Paxton-Methode ist, die Fehler, die durch die Verwendung von Gaußfunktionen entstehen, durch Terme höhere Ordnung zu korrigieren [Met89]. Sie verwendeten dazu Hermit-Polynome  $H_n$  vom Grad  $n$  und definierten ausgehend von der Gaußfunktion rekursiv eine Funktion  $f_n(x)$  mit  $x = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{\sigma}$  durch

$$\begin{aligned} f_0(x) &= \frac{1}{2} (1 - \operatorname{erf}(x)) \\ f_N(x) &= f_0(x) + \sum_{n=0}^N A_n H_{2n-1}(x) e^{-x^2} \quad , \end{aligned} \quad (1.53)$$

wobei  $A_n$  die Entwicklungskoeffizienten aus der Entwicklung einer  $\delta$ -Funktion in eine Reihe von Hermit-Polynomen sind und  $\operatorname{erf}(x)$  die Fehlerfunktion [Cod68]. Die Methfessel-Paxton-Methode reproduziert in nullter Ordnung die Gaußsche Verbreiterung, liefert aber schon ab erster Ordnung bessere Ergebnisse.

### Fourierinterpolation

Mit Hilfe der speziellen  $\mathbf{k}$ -Punkte ist man in der Lage, die Werte einer Funktion  $f$  (Gitterschwingungen, ...) an eben diesen diskreten Stützstellen zu berechnen. Jetzt ist es aber auch wünschenswert, die Werte für jeden beliebigen Punkt in der Brillouin-Zone zu ermitteln. Das geschieht mit einer Fourierinterpolation der Werte an den diskreten Stützstellen. Zunächst berechnet man die Werte einer Fouriertransformierten  $\tilde{f}$  im Ortsraum durch

$$\tilde{f}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{m=1}^M f(\mathbf{k}^{(m)}) w(\mathbf{k}^{(m)}) e^{i\mathbf{k}^{(m)} \cdot \mathbf{x}} \quad (1.54)$$

aus den entsprechenden Werten der Funktion  $f$  im reziproken Raum. Hierbei wird ein ebenfalls diskreter Satz von Stützstellen mit entsprechenden Gewichtungsfaktoren

im Ortsraum gewählt. Dieser ist durch die  $\mathbf{k}$ -Punkte gegeben. Durch Rücktransformation kann man dann die Funktion an jedem beliebigen Punkt im reziproken Raum berechnen.

## 1.4 Energieminimierungsverfahren

In den vergangenen zwei Abschnitten wurden Methoden beschrieben, mit denen man bei gegebenen Wellenfunktionen die Gesamtenergie im Festkörper bestimmt. Letztendlich ist man aber am elektronischen Grundzustand interessiert, bei dem die Gesamtenergie als Funktion der elektronischen Koordinaten beziehungsweise als Funktion der elektronischen Wellenfunktionen minimal ist. Die Berechnung der Grundzustandsenergie geht auf das selbstkonsistente Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen zurück.

In diesem Abschnitt werden zwei Verfahren vorgestellt, die zur selbstkonsistenten Lösung Kohn-Sham-Gleichung und damit zur Bestimmung des elektronischen Grundzustandes nützlich sind. Das ist zum einen das Davidson-Iterationsverfahren (Abschnitt 1.4.1) und zum anderen die Conjugate-Gradient-Methode (Abschnitt 1.4.2). Beide Methoden dienen dazu, mit wenigen Iterationsschritten und mit wenig Speicheraufwand das entsprechende Eigenwertproblem zu lösen.

### 1.4.1 Davidson-Verfahren

Bei der selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (1.17) muß ein Eigenwertproblem der Form

$$H\psi = \epsilon S\psi \quad (1.55)$$

gelöst werden, wobei  $S$  die Überlappmatrix ist. Bei Verwendung von normerhaltenden Pseudopotentialen (Abschnitt 1.3.2) und einer Basis von ebenen Wellen ist die Überlappmatrix  $S$  eine Einheitsmatrix und kann vernachlässigt werden.

Ausgehend von der Tatsache, daß die Hauptbeiträge des Hamilton-Operators in der Haupt- und wenigen Nebendiagonalen sind, wird im Davidson-Verfahren [Dav83] ein Satz von Testwellenfunktion  $\psi_j$ , welche zum Eigenwert  $\epsilon_j$  mit Hilfe von Korrekturwellenfunktionen

$$|\delta\psi_j\rangle = \frac{1}{D_{jj} - \epsilon_j S_{jj}} (H - \epsilon_j S) |\psi_j\rangle \quad (1.56)$$

so lange korrigiert, bis Konvergenz erreicht ist. Hierbei ist  $\epsilon_j = \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle$  und  $D_{jj}$  der  $\epsilon_j$  entsprechende Diagonaleintrag von  $H$  und  $S_{jj}$  derjenige von  $S$ . Die Diagonalisierung findet immer in dem Unterraum statt, der von Testwellenvektoren und Korrekturvektoren aufgespannt wird.

Das Verfahren lässt sich auch auf die Basisfunktionen der Entwicklung in Gleichung (1.26) erweitern. Hierbei betrachtet man ein Eigenwertproblem für die Entwicklungskoeffizienten

$$(H - \epsilon_j S)|c_j\rangle = 0 \quad . \quad (1.57)$$

Am Anfang geht man von einem stark reduzierten Basissatz aus, der bei jedem Iterationsschritt erweitert wird. Ist  $B^i$  der Basissatz des  $i$ -ten Iterationsschrittes, so erhält man hieraus eine aktuelle Näherung des exakten Eigenwerts  $|c_j\rangle$  aus Gleichung (1.57), die mit  $|c_j^i\rangle$  bezeichnet werden soll. Der genäherte Eigenwert unterscheidet sich vom exakten um eine Korrektur  $\delta A^i$ ,

$$|c_j\rangle = |c_j^i\rangle + |\delta A\rangle \quad , \quad (1.58)$$

die man ähnlich wie die Korrekturvektoren von Gleichung (1.56) näherungsweise berechnen kann. Diese Korrekturen werden dann verwendet, um den Basissatz von  $B^i$  nach  $B^{i+1}$  zu erweitern.

Das Davidson-Verfahren ist in der Literatur ausführlich beschrieben, siehe dazu auch [Woo85, Mur92, Kre96b, Pet00].

### 1.4.2 Conjugate-Gradient-Verfahren

Die Idee des Conjugate-Gradient-Verfahrens [Pay92, Pre86, Pol71] ist die direkte Minimierung eines Funktionals bezüglich seiner Koordinaten. Es ist aber auch möglich, das Verfahren auf die Minimierung der Kohn-Sham-Energie anzuwenden und dadurch die Zahl der numerischen Operationen zu verringern. Im Zusammenhang mit einer schrittweisen Energieminimierung in einem Eigenwertproblem wurde die Conjugate-Gradient-Methode zuerst von Teter *et al.* [Tet89] und parallel dazu von Bylander *et al.* [Byl90].

#### Steepest-Descent-Methode

Die Conjugate-Gradient-Methode zur Energieminimierung geht auf eine Methode zurück, die dem stärksten Abfall einer Funktion (Steepest-Descent) folgt. Ziel sei nun die Minimierung einer Funktion  $F(\mathbf{x})$ . Gemäß der Steepest-Descent-Methode ergibt sich der Punkt im  $(i+1)$ -ten Iterationsschritt  $\mathbf{x}_{i+1}$  aus dem Punkt  $\mathbf{x}_i$ , indem die Funktion  $F$  entlang der Linie von  $\mathbf{x}_i$  in Richtung des Gradienten  $-\nabla F(\mathbf{x}_i)$  minimiert wird. Ist also  $\mathbf{x}_1$  der Startpunkt, so bestimmt man die optimale Richtung durch

$$\mathbf{g}_1 = -\left.\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}}\right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_1} \equiv -\hat{G}\mathbf{x}_1 \quad . \quad (1.59)$$

Nun wird ein Skalar  $b_1$  bestimmt, welcher die Funktion  $F(\mathbf{x}_1 + b\mathbf{g}_1)$  bezüglich  $b$  minimiert, also

$$\mathbf{g}_1 \hat{G}(\mathbf{x}_1 + b_1 \mathbf{g}_1) = 0 \quad , \quad (1.60)$$

und damit ist in  $\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_1 + b_1 \mathbf{g}_1$  der Gradient orthogonal zu  $\mathbf{g}_1$ , und so weiter. Allgemein läßt sich das Iterationsverfahren mit

$$\mathbf{g}_n = -\hat{G}\mathbf{x}_n \quad \mathbf{g}_n \hat{G}(\mathbf{x}_n + b_n \mathbf{g}_n) = \mathbf{g}_n \hat{G}\mathbf{x}_{n+1} = 0 \quad (1.61)$$

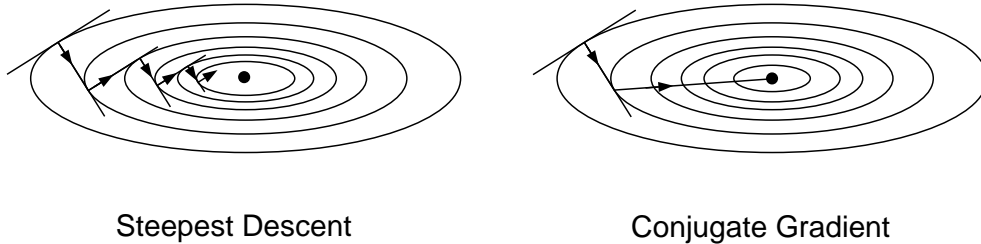
beschreiben. Nachteil dieser Methode ist, daß die Richtung der Minimierung immer senkrecht zur vorausgegangenen Richtung ist und man daher viele kleine Schritte in Richtung des Minimums geht. Außerdem werden bei der Suche der Richtung des nächsten Schrittes nur die Informationen des vorangegangenen verwendet.

### Conjugate-Gradient-Methode

Im Gegensatz zur Steepest-Descent-Methode wird bei der Conjugate-Gradient-Methode für den folgenden Minimierungsschritt die Information aller vorangegangenen Schritte verwendet. Die Minimierungsrichtung  $\mathbf{d}_n$ , die hier statt der Richtung  $\mathbf{g}_n$  gewählt wird, ergibt sich aus den Gleichungen

$$\mathbf{d}_n = \mathbf{g}_n + \frac{\mathbf{g}_n \mathbf{g}_n}{\mathbf{g}_{n-1} \mathbf{g}_{n-1}} \mathbf{d}_{n-1} \quad \mathbf{d}_m \hat{G} \mathbf{d}_n = 0 \quad \forall m \neq n \quad . \quad (1.62)$$

Dieses Verfahren führt insgesamt zu einer schnelleren Konvergenz im Vergleich zu Steepest-Descent-Methode, wie man der Skizze entnehmen kann.



Überträgt man nun dieses allgemeine Verfahren auf die Minimierung der Kohn-Sham-Gleichungen nach Teter *et al.* [Tet89], so entspricht die Funktion  $F(\mathbf{x})$  dem Energiefunktional  $E[\psi_i]$ , die Koordinate  $\mathbf{x}$  den Einteilchenzuständen  $\psi_i$  und der Operator  $\hat{G}$  dem Hamilton-Operator  $\hat{H}$ . Da es sehr speicherplatzaufwendig ist, alle Bänder gleichzeitig zu berechnen, führt man die Berechnung für jedes Band separat durch. Um die Orthogonalität der Wellenfunktionen zu gewährleisten, ist in jedem Schritt eine Orthogonalisierung notwendig. Die Auswertung des Fehlers in der Wellenfunktion liefert eine Präkonditionierung, wodurch das Verfahren weiter beschleunigt wird.

Alternative Ansätze zum Verfahren nach Teter wurden von Štich *et al.* [Šti89] und Gillan [Gil89] verfolgt.

## 1.5 Gitterdynamik

Neben den Grundzustandseigenschaften ist man auch an den dynamischen Eigenschaften von Festkörpern wie den Gitterschwingungen (Phononen) interessiert. Diese lassen sich im Rahmen der harmonischen Näherung (Abschnitt 1.5.1) beschreiben. Die Berechnung der benötigten Kraftkonstantenmatrizen ist in Abschnitt 1.5.2 dargestellt.

### 1.5.1 Harmonische Näherung

Die Atomkerne, die im Rahmen der Pseudopotentialnäherung Ionenrümpfe sind, lassen sich im Rahmen der adiabatischen Näherung mit der Kern-Schrödinger-Gleichung (1.10) beschreiben. Die Kerne bewegen sich also in einem effektiven Kern-Potential

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = V_{\text{KK}}(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) \quad , \quad (1.63)$$

das einen elektronischen Beitrag  $E_e(\mathbf{R})$  enthält.

Das effektive Potential ist abhängig von der Kernkoordinate  $\mathbf{R}$  und läßt sich um die Gleichgewichtslage  $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_{\kappa}^{(l)} = \{R_{\alpha}^{(l)}\}$  der Atome im  $\kappa$ -ten Untergitter der  $l$ -ten Elementarzelle nach den Auslenkungen  $\mathbf{u} = \{u_{\alpha}^{(l)}\}$  in Richtung  $\alpha$  (kartesishe Koordinate,  $\alpha = x, y, z$ ) entwickeln, also

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(\mathbf{R}) &= V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_0 + \mathbf{u}) \\ &= V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_0) + \mathbf{u} \cdot \left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} V \right|_{\mathbf{u}=0} + \frac{1}{2!} \left( \mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} \right)^2 V \Big|_{\mathbf{u}=0} + \dots \\ &= \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots \quad , \end{aligned} \quad (1.64)$$

wobei hier die Definition  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} = \left( \frac{\partial}{\partial u_x}, \frac{\partial}{\partial u_y}, \frac{\partial}{\partial u_z} \right)$  verwendet wurde. Da die Entwicklung um das Minimum des Potentials erfolgt, verschwindet der lineare Term  $\Phi_1$ . Der quadratische Term läßt sich schreiben als

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \frac{1}{2!} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2!} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\alpha'} \frac{\partial^2}{\partial u_{\alpha}^{(l)} \partial u_{\alpha'}^{(l')}} V_{\text{eff}} \left( R_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} + u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} \right) \Big|_{u_{\alpha}=0} \\ &\quad \times u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad , \end{aligned} \quad (1.65)$$

wobei  $\Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$  die Kraftkonstantenmatrix ist. Die Terme höherer Ordnung (Anharmonizitäten) werden im Rahmen der harmonischen Näherung vernachlässigt und somit

wird das effektive Potential geschrieben als

$$V_{\text{eff}}^{\text{harm}}(\mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2!} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad , \quad (1.66)$$

welches das Potential eines harmonischen Oszillators ist. Die Bewegung des  $\kappa$ -ten Kernes mit der Masse  $m_{\kappa}$  genügt der klassischen Bewegungsgleichung

$$m_{\kappa} \frac{d^2 u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}}{dt^2} = - \sum_{l'\kappa'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad . \quad (1.67)$$

Die Bewegungsgleichungen sind in dieser Form für alle Kerne gekoppelt und aufgrund der Größe der Kraftkonstantenmatrix von  $3N_{\text{A}}N_{\text{Z}} \times 3N_{\text{A}}N_{\text{Z}}$  ( $N_{\text{A}}$  ist die Zahl der Atome pro Elementarzelle,  $N_{\text{Z}}$  die Zahl der Elementarzellen) nicht lösbar. Da der Festkörper als unendlich ausgedehnt angenommen wird, kann man aufgrund des Bloch-Theorems die Auslenkungen als Überlagerung von Ausdrücken der Form

$$u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}}} U_{\alpha}(\kappa, \mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\kappa}^{(l)} - \omega(\mathbf{q})t)} \quad (1.68)$$

annehmen. Hierbei ist  $\mathbf{q}$  ein Punkt in der Brillouin-Zone,  $\omega$  eine Frequenz und  $t$  die Zeit. Damit geht man in den Impulsraum über, in dem das Gleichungssystem entkoppelt ist. Durch Einsetzen in die Bewegungsgleichung ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \omega^2(\mathbf{q}) U_{\alpha}(\kappa, \mathbf{q}) &= \sum_{l'\kappa'} U_{\alpha'}(\kappa', \mathbf{q}) \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{\kappa'}^{(l')} - \mathbf{R}_{\kappa}^{(l)})} \\ &= \sum_{l'\kappa'} U_{\alpha'}(\kappa', \mathbf{q}) D_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} \quad . \end{aligned} \quad (1.69)$$

$D_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$  wird als dynamische Matrix bezeichnet und ist die Fouriertransformierte der Kraftkonstantenmatrix. Zu lösen bleibt dann die Säkulargleichung für die Frequenzen

$$\left\| \mathbf{D} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} - \omega^2(\mathbf{q}) \mathbf{1}_{3N_{\text{A}}} \right\| = 0 \quad (1.70)$$

mit der  $3N_{\text{A}} \times 3N_{\text{A}}$ -dimensionalen Einheitsmatrix  $\mathbf{1}_{3N_{\text{A}}}$ . Die Dynamik der Kerne ist nun reduziert auf  $3N$  unabhängige harmonische Oszillatoren, deren Frequenzen durch die Diagonalisierung der dynamischen Matrix berechnet werden können. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [Str03].

Da die Phononenfrequenzen nur an speziellen  $\mathbf{q}$ -Punkten in der Brillouin-Zone berechnet werden, bedarf es einer Fourierinterpolation (siehe Abschnitt 1.3.3), um die Frequenzen an beliebigen Punkten in der Brillouin-Zone zu ermitteln.

### 1.5.2 Berechnung von Kräften

Zur Berechnung der Phononenfrequenzen benötigt man die Kraftkonstantenmatrix-Matrix. Diese läßt sich wie das effektive Kernpotential in einen elektronischen und einen kernbezogenen (ionenbezogenen) Anteil aufspalten, also

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{KK}} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} + \Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{e}} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} . \quad (1.71)$$

Der ionische Teil ergibt sich durch Ableiten des Ewald-Summenausdrucks für die Energie, siehe [Gia91]. Der elektronische Anteil läßt sich mit Hilfe der Dichtefunktionalstörungstheorie, welche im folgenden Abschnitt dargestellt ist, berechnen.

Die Dichtefunktionalstörungstheorie (DFPT, engl. Density-Functional Perturbation Theory) dient dazu, den elektronischen Anteil der Kraftkonstantenmatrix zu berechnen. Der elektronische Anteil der der Kraftkonstantenmatrix läßt sich darstellen als zweite Ableitung der elektronischen Energie  $E_{\text{e}}(\mathbf{R})$

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^{\text{e}} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 E_{\text{e}}(\mathbf{R})}{\partial R_{\alpha}^{(l)} \partial R_{\alpha'}^{(l')}} . \quad (1.72)$$

Diese Ableitung soll nun bestimmt werden.

#### Hellman-Feynman-Theorem

Zunächst ist die erste Ableitung der Eigenwerte eines Hamiltonoperator  $H_{\lambda}$ , der von einem Parameter  $\lambda$  abhängig ist, gegeben durch den Erwartungswert der Ableitung des Hamiltonoperators,

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda} = \langle \psi_{\lambda} | \frac{\partial H_{\lambda}}{\partial \lambda} | \psi_{\lambda} \rangle \quad (1.73)$$

wobei  $\psi_{\lambda}$  eine Eigenfunktion von  $H_{\lambda}$  bezüglich  $E_{\lambda}$  ist.

Im Rahmen der adiabatischen Näherung sind die Atomkoordinaten  $\mathbf{R}$  nur noch Parameter im elektronischen Hamiltonoperator. Man erhält den elektronischen Teil der Kraft auf ein Atom als

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}^{(l)}) = -\frac{\partial E_{\text{e}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} = -\left\langle \Psi_{\text{e}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \frac{\partial H_{\text{e}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \right| \Psi_{\text{e}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle , \quad (1.74)$$

wobei  $H_{\text{e}}(\mathbf{R})$  der Hamiltonoperator von Gleichung (1.9) ist. Hierbei wurde die Definition

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} = \left( \frac{\partial}{\partial R_x^{(l)}}, \frac{\partial}{\partial R_y^{(l)}}, \frac{\partial}{\partial R_z^{(l)}} \right) \quad (1.75)$$



verwendet. Nach dem Hellmann-Feynman-Theorem [Hel37, Fey39] läßt sich diese Kraft schreiben als

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)}) = - \int n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial V_{\text{eK}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)}} d^3r \quad (1.76)$$

mit der Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  bei einer Atomkonfiguration  $\mathbf{R}$ . Der elektronische Anteil der Kraftkonstantenmatrix ergibt sich durch Differentiation der Hellmann-Feynman-Kraft  $\mathbf{F}(\mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)})$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)} \partial \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(l')}} &\equiv - \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)})}{\partial \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(l')}} \\ &= \int \frac{\partial n(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(l')}} \frac{\partial V_{\text{eK}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)}} d^3r + \int n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\text{eK}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)} \partial \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(l')}} d^3r \quad . \end{aligned} \quad (1.77)$$

Zur Berechnung von  $\Phi_{\alpha\alpha'}^e(\mathbf{R}_{(\kappa)}^{(l)} \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(l')})$  benötigt man neben der Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  auch ihre lineare Antwort auf die Auslenkung von Atomen aus ihrer Gleichgewichtsposition  $\partial n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}$  [Cic69, Pic70].

Das Hellmann-Feynman-Theorem zeigt also, daß das Wissen über eine lineare Änderung der Elektronendichte genügt, die Energieänderung bis zur zweiten Ordnung, nach dem  $2n + 1$ -Theorem [Gon89] sogar bis zur dritten Ordnung, zu berechnen.

### Lineare Dichteantwort und Dichtefunktionalstörungstheorie

Die Berechnung der linearen Dichteantwort  $\partial n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) / \partial \mathbf{R} = n^{(1)}(\mathbf{r})$  erfolgt mittels Dichtefunktionalstörungstheorie. Hierzu entwickelt man das externe Potential der Kohn-Sham-Gleichungen (1.17) nach einer Störung  $\lambda$ ,

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}^{(0)}(\mathbf{r}) + \lambda V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (1.78)$$

welche hier der periodischen Auslenkung der Kerne entspricht. Damit sind auch alle anderen Größen in den Kohn-Sham-Gleichungen Funktionen von  $\lambda$  und lassen sich entsprechend entwickeln:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= n^{(0)}(\mathbf{r}) + \lambda n^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ \psi_j(\mathbf{r}) &= \psi_j^{(0)}(\mathbf{r}) + \lambda \psi_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) &= V_{\text{KS}}^{(0)}(\mathbf{r}) + \lambda V_{\text{KS}}^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ \epsilon_j &= \epsilon_j^{(0)} + \lambda \epsilon_j^{(1)} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad . \end{aligned} \quad (1.79)$$

Setzt man die Entwicklung bis zur ersten Ordnung in die Kohn-Sham-Gleichungen ein und Vergleicht die Ordnungen in  $\lambda$ , so erhält man die gestörten Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}^{(0)}(\mathbf{r}) - \epsilon_j^{(0)} \right] \psi_j^{(1)}(\mathbf{r}) = - \left( V_{\text{KS}}^{(1)}(\mathbf{r}) - \epsilon_j^{(1)} \right) \psi_j^{(0)}(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{KS}}^{(1)}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) + \int \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + n^{(1)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n} \right]_{n_0} \quad (1.80)$$

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_j} \psi_j^{(0)*}(\mathbf{r}) \psi_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi_j^{(1)*}(\mathbf{r}) \psi_j^{(0)}(\mathbf{r}) \quad .$$

Durch Multiplikation der ersten Gleichung mit  $\psi_j^{(0)*}(\mathbf{r})$  ergibt sich für die Energie  $\epsilon^{(1)}$

$$\epsilon^{(1)} = \int \psi_j^{(0)*}(\mathbf{r}) V_{\text{KS}}^{(1)}(\mathbf{r}) \psi_j^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r \quad . \quad (1.81)$$

Die Gleichungen (1.80) und (1.81) sind nun wie die ungestörten Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent zu lösen. Die erste Gleichung in (1.80) ist die sogenannte Sternheimer-Gleichung [Ste54].

Baroni *et al.* [Bar87, Gia91, Bar01] entwickelten eine Methode, um die gestörten Kohn-Sham-Gleichungen zunächst für Halbleiter zu lösen. Später wurde das Verfahren für metallische Systeme erweitert [Gir95].

## Pulay-Kräfte

Aufgrund der Tatsache, daß mit einem endlichen Abschneideradius  $E_{\text{cut}}$  (siehe Abschnitt 1.3.1) ein nicht vollständiger Basissatz von ebenen Wellen in die Berechnung der Gesamtenergie eingeht, kann es bei der Bestimmung von Kräften zu Scheinkräften kommen, die nach Pulay [Pul69] auch als Pulay-Kräfte bezeichnet werden.

Bei einem unvollständigen Basissatz muß man in Gleichung (1.76) neben der  $\mathbf{R}$ -Ableitung des Hamiltonoperators auch die  $\mathbf{R}$ -Ableitung der Wellenfunktionen bei der Bestimmung der Kraft berücksichtigen. Die Kraft schreibt sich in diesem Fall als

$$\mathbf{F} = -\frac{d}{d\mathbf{R}} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}} \right| \Psi \right\rangle - \tilde{\mathbf{F}} \quad (1.82)$$

mit

$$\tilde{\mathbf{F}} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}} \left| H \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| H \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}} \right\rangle \quad . \quad (1.83)$$

$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  ist darstellbar als Summe über die Einteilchenwellenfunktionen  $\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , welche in eine endliche Basis von ebenen Wellen entwickelt wurden (siehe Gleichung (1.33)).

$\tilde{\mathbf{F}}$  kann nur bei Verwendung eines unvollständigen Basissatzes einen Beitrag liefern. Pulay-Kräfte treten nicht aufgrund des unvollständigen Basissatzes auf, sondern weil die Unvollständigkeit bei der Bewegung von Atomen unterschiedlich ist. Bei Verwendung von ebenen Wellen ist die Basis für einen vorgegebenen Volumenwert unvollständig. Werden die Atome in diesem Volumen bewegt, so ändert sich diese Basis nicht. Folglich ist die Basis für diese Bewegung in gleichem Maß unvollständig, und es treten keine Pulay-Kräfte auf. Wird dagegen das Volumen verändert, so wird dadurch auch der verwendete Basissatz verändert, und es entstehen Pulay-Kräfte aufgrund der unterschiedlichen Basis. Da mit den Kräften auf eine Zelle auch der zur Zelle zugehörige Druck berechnet wird, können sogenannte Pulay-Drücke, welche die Druckbeiträge aufgrund der Pulay-Kräfte sind, auftreten. Für eine ausführlichere Beschreibung siehe auch [Gia02]

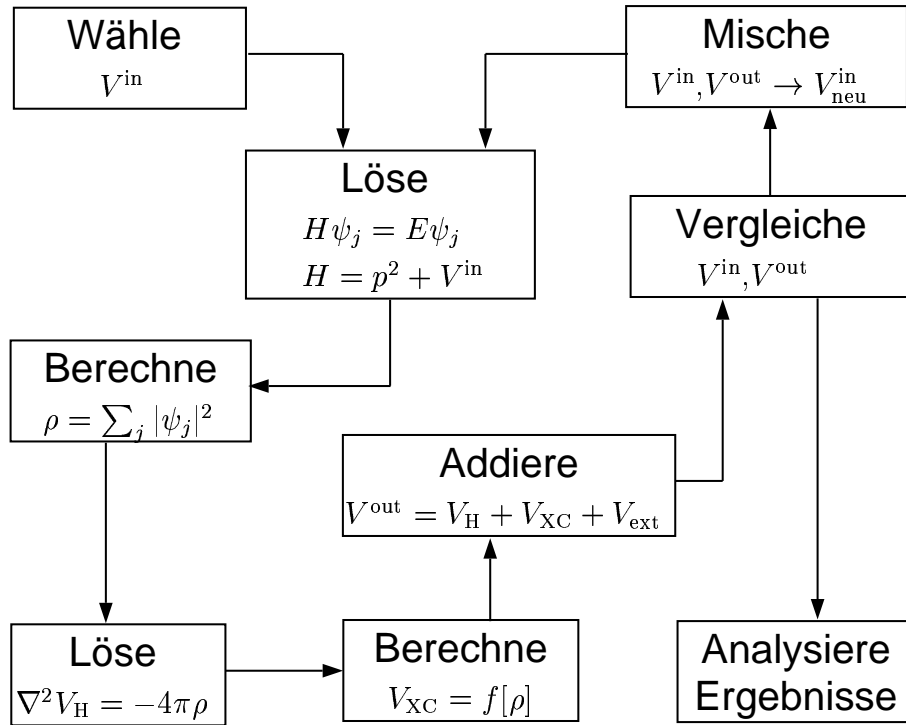
## 1.6 Implementationen

In dieser Arbeit wurden die Programmpakete VASP (Vienna Ab-initio Simulation Project) [Kre93a, Kre93b, Kre96a, Kre96b] und PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent-Field) [PWscf] verwendet. Beide Programme unterscheiden sich in der Verwendung von den Methoden, die in den vorangehenden Abschnitten beschrieben worden sind. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die beiden Programmkonzepte gegeben werden.

### 1.6.1 Verfahren in PWSCF

Das Programm PWSCF beruht auf der DFT. Hierbei werden die Kohn-Sham-Gleichungen (Abschnitt 1.2.2) selbstkonsistent gelöst, wobei hauptsächlich das Davidson-Iterationsverfahren (Abschnitt 1.4.1) für die Rechnungen hier verwendet wurde. Die Austausch-Korrelationsenergie (Abschnitt 1.2.3) kann sowohl innerhalb der LDA als auch der GGA berechnet werden, wobei in dieser Arbeit auf GGA-Rechnungen verzichtet wurde. Es wird von einer Entwicklung nach ebenen Wellen (Abschnitt 1.3.1) ausgegangen, wie sie in den Arbeiten von Pickett [Pic89] und Giannozzi [Gia95] beschrieben worden ist.

Der selbstkonsistente Zyklus beruht auf dem Mischen des effektiven Potentials, wobei ein Broyden-Mischverfahren [Broy65, Joh88] verwendet wird (siehe Skizze).



Die Ionenrümpfe werden mit normerhaltenden Pseudopotentialen (Abschnitt 1.3.2) beschrieben, wobei das hier benutzte Potential für Si mit einer Methode nach von Barth und Car konstruiert worden ist. Diese Methode ist der Methode nach Kerker [Ker80] sehr ähnlich und in [Cor93] knapp beschrieben. Das Pseudopotential ist unter [PWscf] verfügbar.

Die Kräfte auf die Atome, die mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems (Abschnitt 1.5.2) berechnet werden, können zur Minimierung der Gesamtenergie im Hinblick auf die Atompositionen herangezogen werden. Hierbei wird der Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-Algorithmus [Mor75] zur Relaxation verwendet. Eine entsprechende Relaxation der Gitterkonstanten war zur Zeit der Durchführung der Rechnungen für diese Arbeit nicht möglich, da entsprechende Algorithmen noch nicht implementiert waren.

Neben dem Grundzustand sind auch Gitterschwingungen in harmonischer Näherung (Abschnitt 1.5.1) mittels Störungstheorie (Abschnitt 1.5.2) zugänglich. Hierbei werden die dynamischen Matrizen auf einem unverschobenem Netz von Monkhorst-Pack-Punkten berechnet und die Phononendispersionen mittels Fourierinterpolation entlang der Hochsymmetrierichtungen ermittelt (Abschnitt 1.3.3).

### 1.6.2 Verfahren in VASP

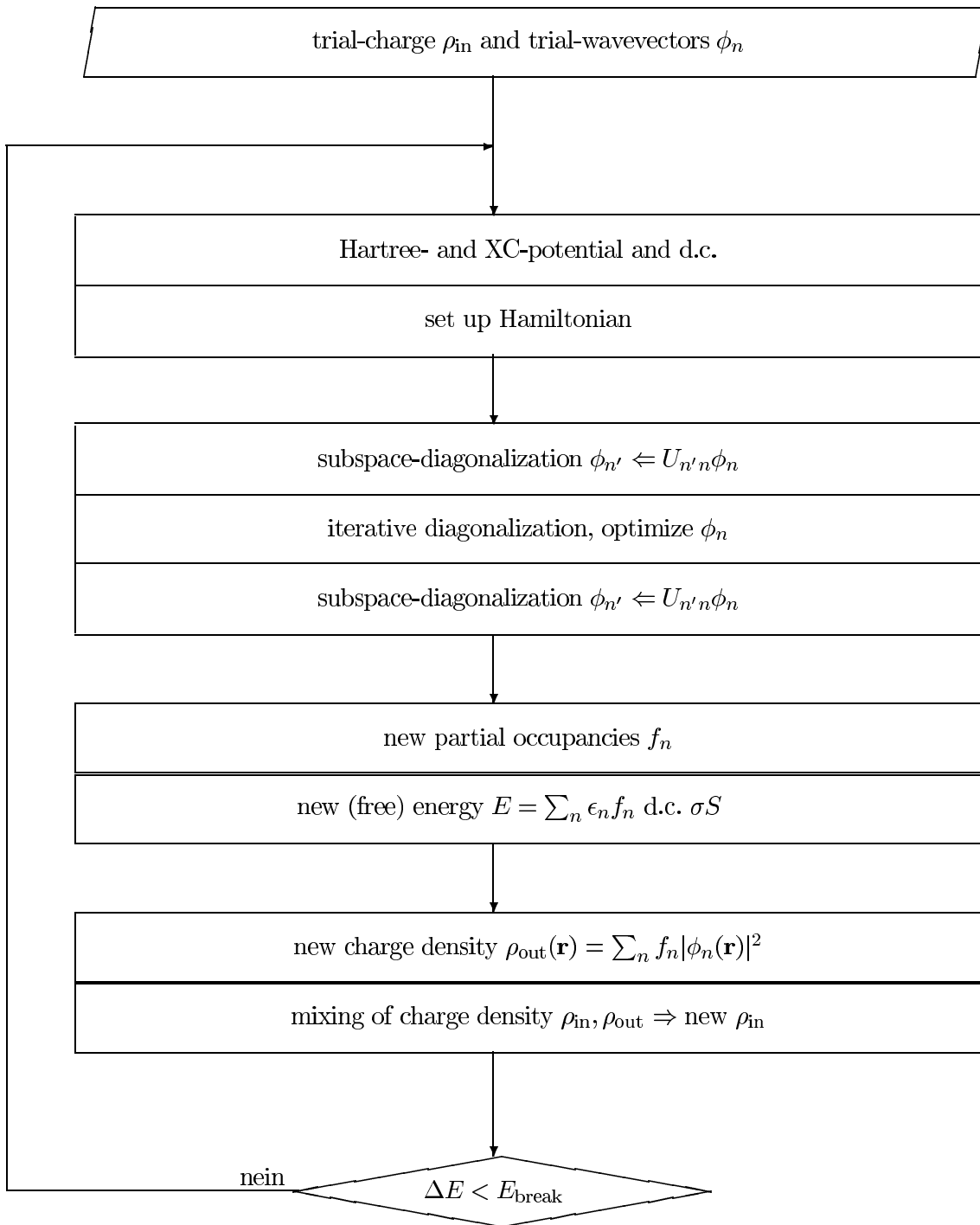
VASP ist ebenfalls ein DFT Programm, das mit einer Entwicklung nach ebenen Wellen arbeitet. Auch hier werden die Kohn-Sham-Gleichungen (Abschnitt 1.2.2) selbstkonsi-

stent gelöst, wobei aber ein Conjugate-Gradient-Verfahren (Abschnitt 1.4.2) verwendet wird. Im Gegensatz zum PWSCF wird ein Elektronendichte-Mischverfahren (Broyden-Mixing [Broy65, Joh88]) im selbstkonsistenten Zyklus verwendet. Mit dem Conjugate-Gradient-Verfahren werden nicht die exakten Kohn-Sham-Eigenfunktionen berechnet, sondern eine beliebige Linearkombination von den zu den niedrigsten Energieeigenwerten gehörigen Wellenfunktionen. Aus diesem Grund ist es notwendig, daß der Hamilton-Operator in dem Unterraum diagonalisiert wird, der von den entsprechenden Wellenfunktionen aufgespannt wird und daß die Wellenfunktionen entsprechend transformiert werden, so daß sie Eigenfunktionen zum diagonalen Hamilton-Operator sind. Der vollständige selbstkonsistente Zyklus läßt sich der Skizze auf der folgenden Seite entnehmen, die aus dem VASP-Guide stammt.

Die in VASP verwendeten Pseudopotentiale (Abschnitt 1.3.2) sind ultraweich und nach einem von Kresse [Kre93a] entwickeltem Verfahren konstruiert worden und im VASP-Paket enthalten. Zur Beschreibung der Austausch-Korrelationsenergie (Abschnitt 1.2.3) kann sowohl LDA als auch GGA verwendet werden.

In VASP ist der Conjugate-Gradient-Algorithmus sowohl zur Relaxation von Atompositionen als auch zur Relaxation des Kristallgitters implementiert. Während sich die Richtung der Atomrelaxationen auf kartesische Koordinaten oder in Richtung der Basisvektoren des Gitters einschränken läßt, ist eine Relaxation der Gitterkonstanten nur insgesamt möglich, wobei das vorgegebene Bravais-Gitter erhalten bleibt.

Gitterschwingungen können mit VASP nur in der Frozen-Phonon-Näherung berechnet werden, da DFPT nicht implementiert ist.



# Kapitel 2

## Grundlagen zur Untersuchung von Phasenübergängen

Neben den theoretischen Grundlagen aus dem ersten Kapitel, auf welchen die Gesamtenergierechnungen beruhen, benötigt man zum Verständnis dieser Arbeit auch ein Grundwissen über die hier betrachteten Phasenübergänge. Zu diesem Grundwissen zählt einerseits die Kenntnis der beteiligten Kristallstrukturen (siehe Abschnitt 2.1), andererseits auch ein Wissen über die Energien, die zur Bestimmung der Phasenübergänge ausgewertet werden müssen (siehe Abschnitt 2.2). Dazu ist eine Kenntnis über Zustandsgleichungen (Abschnitt 2.3) sinnvoll. Außerdem wird kurz auf die experimentellen Methoden eingegangen (Abschnitt 2.4), deren Ergebnisse später als Referenz dienen.

### 2.1 Kristallstrukturen der beteiligten Phasen

In dieser Arbeit werden die druckinduzierten Phasenübergänge mit einer Strukturabfolge  $cd \rightarrow \beta\text{-tin} \rightarrow Imma \rightarrow sh$  in Silizium (Si) und Germanium (Ge) betrachtet, die in beiden Elementhalbleitern gleich ist. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Strukturen im direkten und reziproken Raum erläutert, sowie ihre Symmetriegruppen beschrieben.

#### 2.1.1 Kristallgitter

Unter Normalbedingungen kristallisieren Si und Ge in der Diamantstruktur (engl. cubic diamond, cd), einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit Gitterkonstante  $a$  und zweiatomiger Basis mit Atomen an den Positionen  $(0, 0, 0)$  und  $(0.25, 0.25, 0.25)a$ . Die erste Hochdruckdruckphase ist die  $\beta\text{-tin}$ -Phase auf, deren Struktur aus einem raum-

zentrierten, tetragonalen (engl. body centered tetragonal, bct) Gitter mit zweiatomiger Basis mit Atomen bei  $(0, 0, 0)$  und  $(0, 0.5a, 0.25c)$  besteht ( $b$  und  $c$  bezeichnen die Gitterkonstanten). Diese Struktur soll im folgenden als BCT bezeichnet werden. Ihr folgt die *Imma*-Phase. Die *Imma*-Phase hat unter den betrachteten Phasen die allgemeinste Struktur, ein raumzentriertes, orthorhombisches (engl. body centered orthorhombic, bco) Gitter mit zweiatomiger Basis an den Positionen  $(0, 0, 0)$  und  $(0, 0.5b, \Delta c)$ , die im weiteren BCO-Struktur genannt wird. Der letzte hier betrachtete Phasenübergang führt zur sh-Phase mit einer einfach hexagonalen (engl. simple hexagonal, sh) Struktur. In der BCO-Zelle kann die BCT-Struktur reproduziert werden, indem man die Gitterkonstanten  $a = b$  und den internen Parameter  $\Delta = 0.25$  setzt. Ebenso erhält man die Struktur der sh-Phase, indem man  $b = \sqrt{3}c$  und  $\Delta = 0.5$  wählt (siehe auch Abbildung 2.1). Die Darstellung der sh-Phase in dieser Zelle soll die Bezeichnung SH tragen. Im Unterschied zu einer fest vorgegebenen sh-Symmetrie wird die Bedingung  $b = \sqrt{3}c$  in den Rechnungen mittels Relaxation erreicht und dann gilt  $SH = sh$ . Der Wertebereich von  $\Delta$  für die *Imma*-Phase wird durch die Werte der benachbarten Phasen eingegrenzt, also gilt  $0.25 < \Delta < 0.5$ . Schließlich kann auch die Diamantstruktur in dieser Zelle dargestellt werden, indem man  $b = a$ ,  $c = \sqrt{2}a$  und  $\Delta = 0.25$  setzt. Auch hier ist die Bedingung  $c = \sqrt{2}a$  nur im Idealfall erfüllt, daher unterscheidet man analog zur sh-Phase die cd- und CD-Struktur. Durch die Wahl der orthorhombischen Zelle erscheint die CD-Struktur gegenüber der cd-Zelle um  $45^\circ$  in der  $x$ - $y$ -Ebene gedreht.

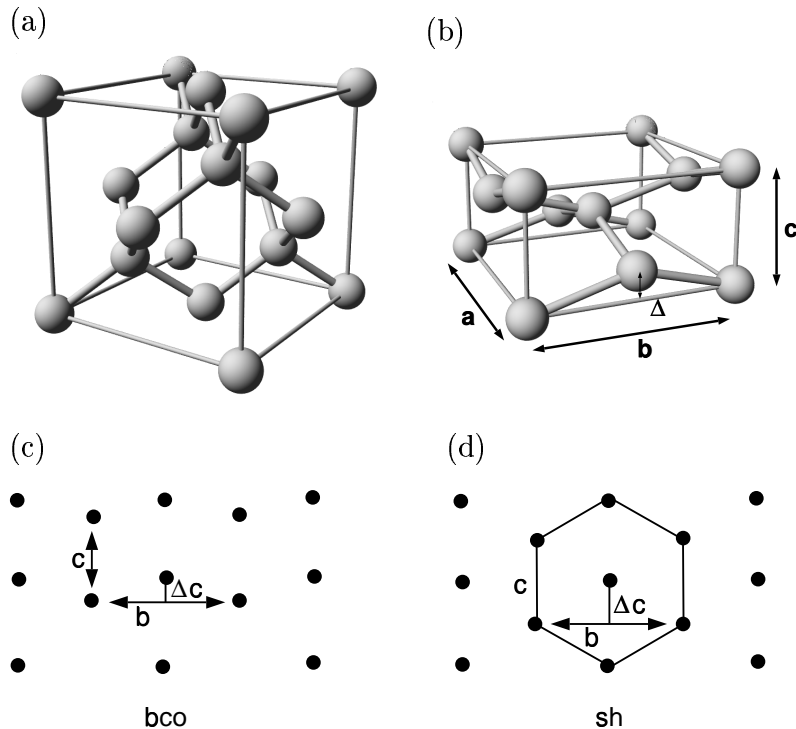


Abbildung 2.1:

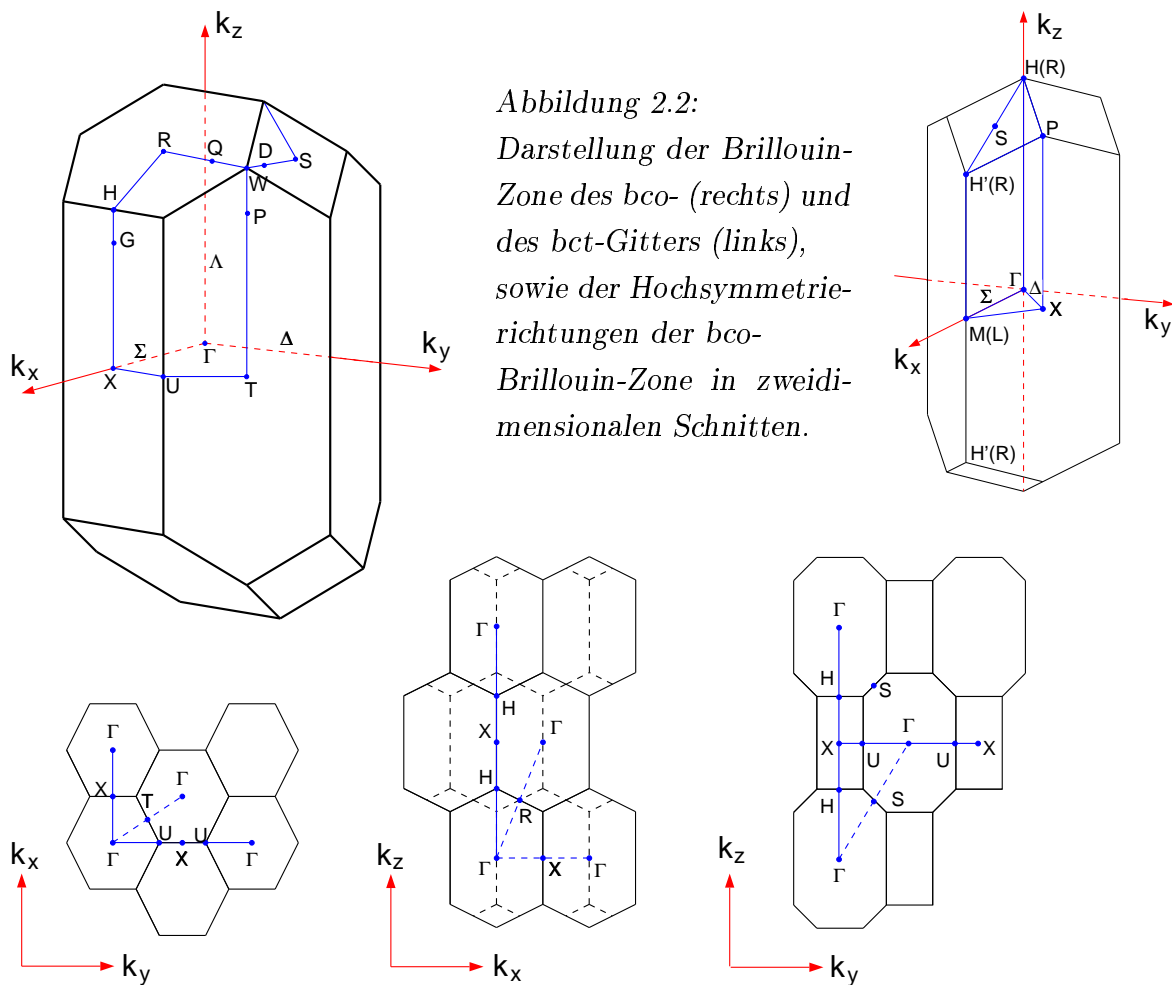
oben: *cd*-Struktur in der üblichen Darstellung (a) und BCO-Zelle (b).

unten: (100) Ebene der BCO-Zelle (c) und der SH-Struktur (d).



### 2.1.2 Brillouin-Zonen

Während im direkten Raum Symmetrien, die aufgrund der Wahl von  $\Delta$  oder der Wahl der Seitenverhältnisse auftreten, leicht nachvollziehbar waren, so ist das im reziproken Raum nicht der Fall. Die Brillouin-Zonen des sh- oder des fcc-Gitters lassen sich nicht durch die spezielle Wahl der Gitterkonstanten in der Brillouin-Zone des bco-Gitters erkennen. Einzig die Brillouin-Zonen des bco- und des bct-Gitters sind vergleichbar. Wie man sich anhand von Abbildung 2.2 überlegen kann, entsteht die Brillouin-Zone des bct- aus der des bco-Gitters durch Reduktion der Distanz zwischen dem X-Punkt und dem U-Punkt, in welche beim Zusammenfallen den M(L)-Punkt ergeben. Im realen Raum entspricht das einer Vergrößerung des  $b/a$  Verhältnisses auf den Wert 1. Neben den Brillouin-Zonen sind auch zweidimensionale Schnitte durch die bco-Brillouin-Zone gezeigt, welche die Hochsymmetrierichtungen für die Darstellung der elektronischen Bandstruktur und der Phononendispersionen eingezeichnet sind.



### 2.1.3 Punkt- und Raumgruppen

Mit Hilfe der Ordnung von Punktgruppen lassen sich Aussagen über die Ordnung von Phasenübergängen machen. In der folgenden Übersicht werden die zu den Phasen gehörenden Punkt- und Raumgruppen gemäß der Notation von Schoenflies und mit der kurzen und vollen internationale Bezeichnung, sowie der Ordnung der Punktgruppen aufgelistet:

Phase	Raumgruppe			Punktgruppe			(Ordnung)
cd	$O_h^7$	$Fd\bar{3}m$	$F4_1/m\bar{3}2/m$	$O_h$	$m\bar{3}m$	$4/m\bar{3}2/m$	(48)
$\beta$ -tin	$D_{4h}^{19}$	$I4_1/amd$	$I4_1/a2/m2/d$	$D_{4h}$	$4/mmm$	$4/m2/m2/m$	(16)
$Imma$	$D_{2h}^{28}$	$Imma$	$I2_1/m2_1/m2_1/a$	$D_{2h}$	$mmm$	$2/m2/m2/m$	(8)
sh	$D_{6h}^1$	$P6/mmm$	$P6/m2/m2/m$	$D_{6h}$	$6/mmm$	$6/m2/m2/m$	(24)

## 2.2 Untersuchung der Phasenübergänge in der Theorie

Zur Bestimmung der kritischen Größen (z. B. Übergangsdrücke, Volumensprünge) der hier betrachteten Phasenübergänge müssen Energien untersucht werden. Das sind hier die freie Energie  $F$  (Helmholtz free energy) und die freie Enthalpie  $G$  (Gibbs free energy). Dieser Abschnitt soll einen Überblick über diese Energien und über Methoden zur Bestimmung von Übergangsdrücken geben.

### 2.2.1 Wichtige Energien

Bei gegebenem hydrostatischen Druck  $p$  und gegebener Temperatur  $T$  ist die Phase mit der geringsten freien Enthalpie  $G(p, T)$  stabil. Es kann zu Phasenübergängen kommen, wenn sich äußere Bedingungen wie Temperatur und Druck ändern. Daher untersucht man die freie Enthalpie  $G$  als Funktion dieser Parameter,

$$G(p, T) = U(V) + pV - TS \quad , \quad (2.1)$$

wobei  $U$  die innere Energie des Systems ist,  $V$  das zugehörige Volumen und  $S$  die Entropie. Sowohl  $U$  als auch  $S$  sind vom Volumen abhängig. Der Druck  $p$  wird aus der freien Energie  $F(V, T)$  durch partielle Ableitung nach dem Volumen  $V$  bestimmt,

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p(V, T) \quad , \quad (2.2)$$

wodurch sich die zu bestimmende Energie auf die freie Energie

$$F(T, V) = U(V) - TS \quad (2.3)$$

reduziert.

Die innere Energie  $U$  läßt sich aufspalten in einen statischen, elektronischen Anteil  $U^{\text{stat}}$ , und in einen dynamischen, von den Gitterschwingungen abhängigen Anteil  $U^{\text{vib}}$ .

$$U = U^{\text{stat}} + U^{\text{vib}} \quad (2.4)$$

Der statische Anteil  $U^{\text{stat}}$  ist gleich der Gesamtenergie  $E_{\text{ges}}$ , die im Rahmen der DFT berechnet wird. Zur Berechnung von  $U^{\text{vib}}$  werden die Gitterschwingungen in quasi-harmonischer Näherung durch unabhängige, harmonische Oszillatoren approximiert. Der Schwingungsanteil der inneren Energie  $U^{\text{vib}}$  ist damit die Summe über die  $3N$  ( $N$  ist die Zahl der Basisatome in der Zelle,  $3N$  die Zahl der Phononenzweige  $j$ ) thermisch angeregten Schwingungszustände der Frequenzen  $\omega_j$  mit den Energieeigenwerten  $\epsilon_j = (n_j + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j$ . Die Besetzungszahlen  $n_j$  der Phononenzustände folgen der Bose-Einstein-Statistik  $n_j = \frac{1}{\exp(\epsilon_j/k_B T) - 1}$ . Insgesamt ergibt sich damit [Sch88]

$$U = U^{\text{stat}} + U^{\text{vib}} = E_{\text{ges}} + \sum_{j=1}^{3N} \left[ \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_j}{k_B T}} - 1} \hbar \omega_j + \frac{1}{2} \hbar \omega_j \right] . \quad (2.5)$$

Die Entropie  $S$  hat drei Anteile: Den Schwingungsanteil  $S^{\text{vib}}$ , den elektronischen Anteil  $S^{\text{el}}$  und den Strukturanteil  $S^{\text{config}}$ . Da hier von einem idealen Kristall ausgegangen wird, verschwindet der Strukturanteil, der von Defekten herrührt. Für den elektronischen Anteil kann man mit Hilfe der spezifischen Wärme abschätzen, daß er nur unterhalb einer Temperatur von etwa 15 K dominiert. Für höhere Temperaturen ist der Einfluß eher gering, da der Beitrag eine Größenordnung von wenigen meV hat und nur eine geringe Volumenabhängigkeit (bei Raumtemperatur etwa  $\pm 0.15$  meV) besitzt (siehe Anhang A.3). Daher kann er vernachlässigt werden. Insgesamt genügt es also, den Schwingungsanteil der Entropie zu berechnen. Da hier die Oszillatoren als ungekoppelt angenommen werden, kann man zunächst die Entropie  $S_j$  eines einzelnen Oszillators mit der Frequenz  $\omega_j$  betrachten. Aus dem quantenstatistischen Zusammenhang für die freie Energie eines harmonischen Oszillators  $F_j = U_j^{\text{vib}} - T S_j = -k_B T \ln Z_j$  mit der Zustandssumme  $Z_j$  erhält man für die Entropie  $S_j = k_B \ln Z_j + \frac{1}{T} U_j^{\text{vib}}$ . Für die Zustandssumme gilt

$$Z_j = \sum_j^{3N} e^{-\frac{\epsilon_j}{k_B T}} = \sum_j^{3N} e^{-\frac{(n_j + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j}{k_B T}} = \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_j}{2 k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_j}{k_B T}}} . \quad (2.6)$$

Damit erhält man für die Entropie  $S = \sum_{j=1}^{3N} S_j$

$$\begin{aligned}
S &= \sum_{j=1}^{3N} \left[ k_B \ln \left( \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_j}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}}} \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{1}{2} \hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} - 1} \right) \right] \\
&= \sum_{j=1}^{3N} \left[ -\frac{\hbar\omega_j}{2T} - k_B \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{1}{2} \hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} - 1} \right) \right] \\
&= \sum_{j=1}^{3N} \left[ -k_B \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \right) + \frac{1}{T} \frac{\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} - 1} \right]
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Fügt man nun die einzelnen Terme zur freien Energie  $F = U - TS$  zusammen, so reduziert sich die Formel erheblich [Bor68]:

$$\begin{aligned}
F(T, V) &= E_{\text{ges}} + \sum_{j=1}^{3N} \left[ \frac{1}{2} \hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} - 1} + k_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \right) - \frac{\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} - 1} \right] \\
&= E_{\text{ges}} + \sum_{j=1}^{3N} \left[ \frac{1}{2} \hbar\omega_j + k_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \right) \right] \\
&= E_{\text{ges}} + \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} \hbar\omega_j + k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \right) \\
&= E_{\text{ges}} + F_0^{\text{vib}} + F_T^{\text{vib}}
\end{aligned} \tag{2.8}$$

Hierbei bezeichnet  $F_0^{\text{vib}}$  den temperaturunabhängigen Beitrag, der aus den Nullpunktschwingungen resultiert, und  $F_T^{\text{vib}}$  den temperaturabhängigen Beitrag der Gitterschwingungen zur freien Energie. Der Ausdruck für den Schwingungsbeitrag  $F^{\text{vib}} = F_0^{\text{vib}} + F_T^{\text{vib}}$  zur freien Energie kann weiter vereinfacht werden:

$$F^{\text{vib}} = k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar\omega_j}{2k_B T} \right) \right] \tag{2.9}$$

Auch die schwingungsabhängigen Anteile der freien Energie beinhalten eine Volumenabhängigkeit, da sich die Phononenfrequenzen für verschiedenen Volumenwerten unterscheiden. Sie werden daher für fest vorgegebene Volumenwerte berechnet. Die Phononenfrequenzen werden auf einem Netz von speziellen  $\mathbf{q}$ -Punkten in der irreduziblen Brillouin-Zone berechnen, so daß neben der Summe über die Phononenzweige auch eine (gewichtete) Summe über die speziellen  $\mathbf{q}$ -Punkte auftritt. Notwendig zur Berechnung der freien Energie ist also die Berechnung von Phononen. Diese ist aber nicht in allen numerischen Methoden möglich, so daß in vielen theoretischen Arbeiten die schwingungsabhängigen Beiträge vernachlässigt werden. Auf diese Weise erhält man eine Näherung für  $T = 0$ . Die Bedingungen bei  $T = 0$  werden nicht exakt reprodu-

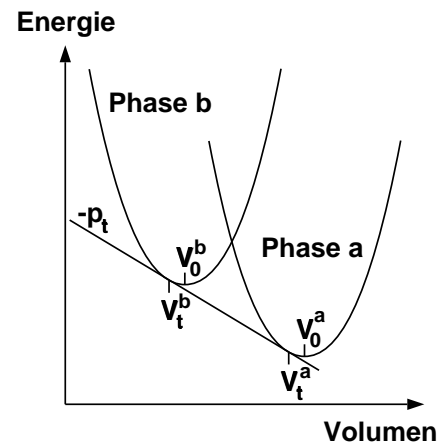
ziert, da neben den temperaturabhängigen Beiträgen auch die temperaturunabhängigen Nullpunktsschwingungen vernachlässigt werden. In diesen statischen Rechnungen reduziert sich die freie Energie  $F(T, V)$  zur Gesamtenergie  $U^{stat} = E_{ges}(V)$  und die freie Enthalpie  $G(p, T)$  zur Enthalpie  $H(p) = E_{ges}(V) + pV$ , wobei man  $p$  aus der Volumenableitung der Energie  $(\frac{\partial E}{\partial V}) = -p$  erhält. Folgende Übersicht soll die Zusammenhänge der einzelnen Energien und Enthalpien in statischen und dynamischen Rechnungen verdeutlichen:

statisch	$\vdots$	dynamisch
$E_{ges}(V)$	$+U^{vib} - TS$	$F(V, T) = U - TS$
$\downarrow$	$\longrightarrow$	$\downarrow$
$H = E_{ges}(V) + pV$	$+U^{vib} - TS$	$G(p, T) = U - TS + pV$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

### 2.2.2 Bestimmung des Übergangsdrucks

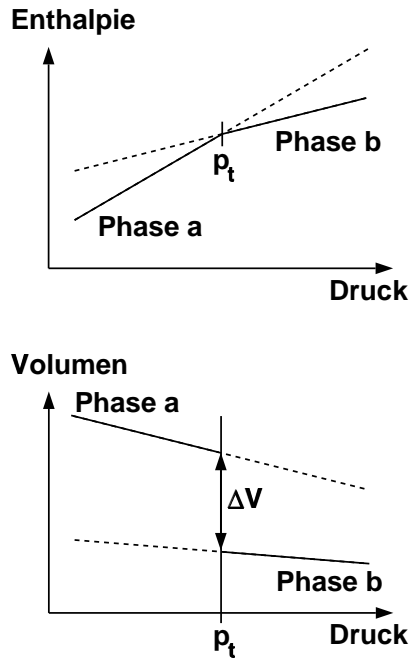
Am Beispiel der statisch berechneten Energien und Enthalpien sollen hier zwei Möglichkeiten der Phasenübergangsbestimmung anhand von direkten Energieauswertungen der statischen Energie  $e$  und der statischen Enthalpie  $H$  beschrieben werden.

Die erste Methode zur Bestimmung von Übergangsdrücken beruht auf der Tatsache, daß die Ableitung der Energie nach dem Volumen gleich dem negativen Druck ist. Mit anderen Worten: Eine Tangente an eine Energieparabel  $E(V)$  liefert den negativen Druck  $-p$ , der am Berührungspunkt herrscht. Existiert nun eine gemeinsame Tangente an die Energieparabeln von zwei Phasen a und b, so existieren beide Phasen bei diesem Druckwert, was nur beim Übergangsdruck  $p_t$  der Fall ist (siehe nebenstehende Skizze). Diese Konstruktion ist eindeutig. Auf diese Weise erhält man neben dem Übergangsdruck auch die beiden Übergangsvolumen  $V_t^a$  und  $V_t^b$ , die sich von den Gleichgewichtsvolumen  $V_0^a$  und  $V_0^b$  unterscheiden. Diese Konstruktion einer gemeinsamen Tangente (engl. common-tangent construction) ist nur bei Phasenübergängen erster



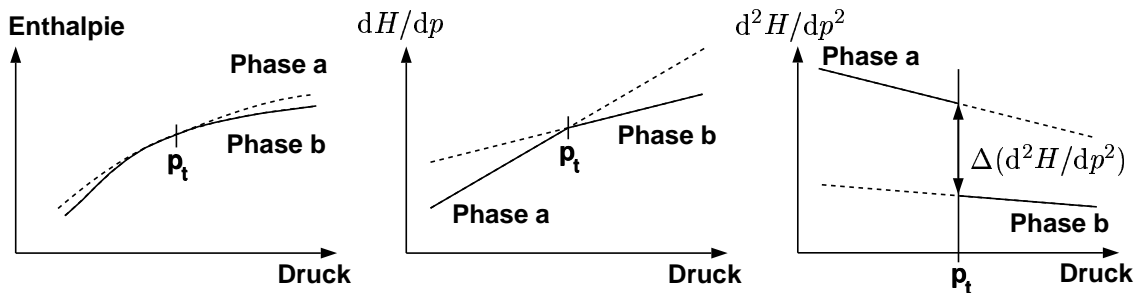
Ordnung möglich, da eine Voraussetzung  $V_t^a \neq V_t^b$  (Volumensprung) ist. Ein Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit einer stetigen Kurve  $E(V)$ , die aber aufgrund

der Tatsache, daß  $E(V)$  nur für einen Satz diskreter Volumenwerte berechnet wird, nicht vorhanden ist. Üblicherweise werden diese Werte dann an eine Zustandsgleichung (vgl. 2.3) angepaßt, wodurch erste numerische Fehler in der Auswertung entstehen.



Die zweite Methode basiert auf dem Phasenstabilitätskriterium (siehe nebenstehende Skizze): Bei gegebenem Druck ist die Phase mit der geringsten Enthalpie stabil (durchgezogene Linie). Daher ist der Übergangsdruck  $p_t$  für einen Übergang von Phase  $a$  nach Phase  $b$  definiert durch  $H^a(p_t) = H^b(p_t)$ . Für einen Phasenübergang erster Ordnung schneiden sich die Enthalpiekurven  $H(p)$  der beiden Phasen bei  $p_t$ . Die erste Ableitung der Enthalpie nach dem Druck  $dH/dp$  ist bei  $p_t$  für die beiden Phasen verschieden. Für den Bereich der Kurven, in dem eine Phase stabil ist, entspricht das einer Unstetigkeit beim Übergangsdruck. Der Unterschied der Ableitungen bei  $p_t$  ist dann der Volumensprung  $\Delta V$  beim Phasenübergang, da  $dH/dp = V$  gilt.

Für einen Phasenübergang zweiter Ordnung ist die zweite Ableitung der Enthalpie nach dem Druck  $d^2H/dp^2$  bei  $p_t$  für beide Phasen unterschiedlich (siehe Skizze unten). Die Kurven der ersten Ableitungen zeigen einen Schnittpunkt an dieser Stelle und die Enthalpiekurven haben dort einen Berührungspunkt. Daher kann man im Fall eines Phasenübergangs zweiter Ordnung den Übergangsdruck aus dem Schnittpunkt der Ableitungsfunktionen bestimmen. In beiden Fällen muß eine kontinuierliche Funktion  $H(p)$  bzw.  $dH/dp$  aus den Stützstellen interpoliert werden.



Beide Methoden sind auch auf temperaturabhängige Energien übertragbar: Die Tangentenkonstruktion kann man auch auf Kurven der freien Energie  $F(V, T)$  anwenden und ein Schnittpunkt der Enthalpiekurven bzw. deren Druckableitungen kann auch für Kurven der freien Enthalpie  $G(p, T)$  bestimmt werden. In beiden Fällen wird die Temperatur fest vorgegeben, so daß man  $p_t(T)$  für einen Satz von Temperaturwerten erhält.

Alle Methoden, die auf Energieauswertungen beruhen, benötigen zur Auswertung genügend große Energiedifferenzen, durch welche sich die einzelnen Phasen unterscheiden lassen. Liegen die Energien der Phasen sehr eng zusammen, so können sich numerische Fehler anhäufen und das Ergebnis verfälschen. Alternativ zu direkten Energieauswertungen kann man auch die Strukturparameter der zu betrachtenden Phasen als Funktion des Drucks oder des Volumens auf charakteristische Änderungen hin untersuchen. Auf diese Weise kann man Übergangsdrücke und auch Übergangsvolumen abschätzen.

### 2.2.3 Enthalpie unter nichthydrostatischen Bedingungen

In den bisherigen Betrachtungen wurde von hydrostatischem Druck ausgegangen. Tatsächlich können aber nichthydrostatische Bedingungen Einfluß auf die Phasenübergänge haben, zumal der Druck im Experiment nicht exakt hydrostatisch ist (siehe auch Abschnitt 2.4). Hier soll nun ein kurzer Überblick über die für diese Arbeit relevanten Zusammenhänge gegeben werden, die ausführlich in [Cha95, Lan75, Nye69] beschrieben sind.

#### Druck und Spannungstensor

Der Druck  $p$  in einem Festkörper kann unter anderem auch direkt aus dem Spannungstensor  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_{ik})$  mit  $i, k = 1, 2, 3$  berechnet werden, denn allgemein gilt unter hydrostatischen Bedingungen  $\sigma_{ik} = -p \delta_{ik}$ . In orthogonalen Strukturen verschwinden auch unter nichthydrostatischen Bedingungen alle Komponenten des Tensors bis auf die Diagonalkomponenten, so daß sich der Spannungstensor in der Form

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & & \\ & \sigma_{22} & \\ & & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_x & & \\ & -p_y & \\ & & -p_z \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

darstellen läßt. Die einzelnen Komponenten lassen sich schreiben als

$$p_x = \frac{F_x}{A_x} \quad , \quad p_y = \frac{F_y}{A_y} \quad , \quad p_z = \frac{F_z}{A_z} \quad , \quad (2.11)$$

wobei  $F_x$  ( $F_y$ ,  $F_z$ ) die  $x$  ( $y$ ,  $z$ )-Komponente der Kraft auf die Zelle ist, die auf eine Seitenfläche  $A_x$  ( $A_y$ ,  $A_z$ ) wirkt, welche Flächen mit Flächennormalen in  $x$  ( $y$ ,  $z$ ) - Richtung sind. Die Kraft läßt sich als Ableitung der Energie  $E$  nach der entsprechenden Gittervariablen  $a$ ,  $b$  bzw.  $c$  schreiben, also

$$p_x = \left. \frac{1}{bc} \frac{\partial E}{\partial a} \right|_{b,c} \quad , \quad p_y = \left. \frac{1}{ac} \frac{\partial E}{\partial b} \right|_{a,c} \quad , \quad p_z = \left. \frac{1}{ab} \frac{\partial E}{\partial c} \right|_{a,b} \quad . \quad (2.12)$$

Somit kann man den mittleren Druck  $p_0$  berechnen als

$$p_0 = \frac{1}{3}(p_x + p_y + p_z) = -\frac{1}{3} \operatorname{tr} \boldsymbol{\sigma} \quad (2.13)$$

Unter hydrostatischen Bedingungen sind die Komponenten gleich,

$$p_x = p_y = p_z = p_0 \quad , \quad (2.14)$$

und für den äußeren Druck  $p = p_0$  erhält man mit Umformungen der Art

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{\partial E}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial a} = \frac{\partial E}{\partial V} bc \quad , \quad (2.15)$$

mit dem Volumen  $V = abc$  der Zelle die bekannte Bedingung

$$p = \frac{\partial E}{\partial V} \quad . \quad (2.16)$$

### Verzerrungstensor

Unter nichthydrostatischen Bedingungen treten in einem Festkörper Verzerrungen auf. Diese sollen hier als homogen angenommen werden. Die Verzerrungen im Festkörper werden mittels des Verzerrungstensors  $\boldsymbol{\epsilon} = (\epsilon_{ik})$  beschrieben, für dessen Komponenten

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (2.17)$$

gilt. Hierbei beschreibt  $u_i = x'_i - x_i$  die Verschiebung der Koordinaten  $x_i$  zur Koordinaten  $x'_i$ . Da die Verzerrungen symmetrisch sind, läßt sich der Verzerrungstensor lokal mittels einer Hauptachsentransformation in Diagonalform bringen, also

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & & \\ & \epsilon_{22} & \\ & & \epsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & & \\ & \epsilon_y & \\ & & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad . \quad (2.18)$$

Jede der Diagonalkomponenten stellt eine Dehnung oder Kompression der entsprechenden Richtung der Hauptachsen dar,

$$dx'_i = \sqrt{1 + 2\epsilon_{ii}} dx_i \quad (2.19)$$

Für kleine Verzerrungen kann man den Ausdruck der Quadratwurzel entwickeln und erhält damit

$$\epsilon_{ii} = \frac{dx'_i - dx_i}{dx_i} \quad . \quad (2.20)$$



Betrachtet man eine Volumeneinheit  $dV$ , so gilt für seine Größe  $dV'$  nach der Deformation

$$dV' = dV(1 + \epsilon_{11})(1 + \epsilon_{22})(1 + \epsilon_{33}) \quad , \quad (2.21)$$

was sich für kleine Verzerrungen schreiben läßt als

$$\frac{dV' - dV}{dV} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} \quad . \quad (2.22)$$

Für homogene Verzerrungen sind die  $\epsilon_{ii}$  im ganzen Festkörper konstant und somit gilt

$$\epsilon_{ii} = \frac{x'_i - x_i}{x_i} \quad (2.23)$$

und

$$\frac{V' - V}{V} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} \quad . \quad (2.24)$$

### Enthalpie

Die Änderung der inneren Energie pro Volumeneinheit ist unter Einwirkung von nicht-hydrostatischem Druck, der Verzerrungen bewirkt, gleich

$$d\tilde{E} = Td\tilde{S} + \sum_{i,k=1}^3 \sigma_{ik} d\epsilon_{ik} \quad . \quad (2.25)$$

Unter der Annahme einer homogenen, kleinen Verzerrung läßt sich die Summe schreiben als

$$\sum_{i,k=1}^3 \sigma_{ik} d\epsilon_{ik} = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} d\epsilon_{ii} \quad , \quad (2.26)$$

was unter hydrostatischen Bedingungen gleich  $-\frac{pdV}{V}$  ist (bzw. in Einstein Notation  $-pV = \int_V \sigma_{ik} \epsilon_{ik} dV$ ). Somit geht Gleichung (2.25) unter hydrostatischen Bedingungen in

$$d\tilde{E} = Td\tilde{S} - \frac{pdV}{V} \quad (2.27)$$

über.

Mit Gleichung (2.25) definiert sich die freie Enthalpie pro Volumeneinheit  $\tilde{G}$  als

$$\tilde{G} = \tilde{E} - T\tilde{S} + \sum_{i,k=1}^3 \sigma_{ik} \epsilon_{ik} = \tilde{E} - T\tilde{S} + \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \epsilon_{ii} \quad . \quad (2.28)$$

Unter hydrostatischen Bedingungen unterscheidet sich dieser Ausdruck vom Ausdruck von Gleichung (2.1) um ein Glied  $-pV_0$  mit dem unverzerrten Volumen  $V_0$ . Analog erhält man die temperaturunabhängige Enthalpie pro Volumeneinheit  $\tilde{H}$  zu

$$\tilde{H} = \tilde{E} - \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \epsilon_{ii} \quad . \quad (2.29)$$

An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen, daß die Formeln (2.29) und (2.28) nur für kleine, homogene Verzerrungen entlang der Hauptachsen (also in orthogonalen Systemen) gelten. Scherungen werden hierbei vernachlässigt.

## 2.3 Zustandsgleichungen

Zustandsgleichungen dienen in erster Linie dazu, aus einem Satz diskreter Stützstellen eine kontinuierliche  $E(V)$ -Kurve zu erhalten. Der funktionale Zusammenhang für  $E(V)$  wird aus der eigentlichen Zustandsgleichung, einer Abhängigkeit von Druck und Volumen  $p(V)$ , ermittelt. Dabei werden oft auch Größen wie der Kompressionsmodul oder das Gleichgewichtsvolumen bestimmt. Eine häufig verwendete Zustandsgleichung ist die Zustandsgleichung von Murnaghan [Mur44], die in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wird. Ebenso wurde in dieser Arbeit auch die Zustandsgleichung von Vinet [Vin86, Vin89] benutzt, die in Abschnitt 2.3.2 dargestellt ist.

### 2.3.1 Murnaghan-Zustandsgleichung

Murnaghan nahm ausgehend vom Hookschen Gesetz an, daß die Kompressibilität vom Druck abhängig ist in der Form

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = \frac{1}{B_0 + B'_0 p} \quad , \quad (2.30)$$

wobei  $B_0$  der isotherme Kompressionsmodul ohne Druck und  $B'_0$  seine Druckableitung ist. Mit anderen Worten, Murnaghan geht von einer linearen Abhängigkeit des Kompressionsmoduls vom Druck aus. Integriert man obige Gleichung, so erhält man die Zustandsgleichung

$$p(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad . \quad (2.31)$$

Daraus ergibt sich die Energiefunktion

$$E(V) = \frac{V_0 B_0}{B'_0} \left[ \frac{1}{B'_0 - 1} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0 - 1} + \frac{V}{V_0} \right] + const \quad (2.32)$$

durch eine weitere Integration aufgrund des Zusammenhangs  $-p = \frac{dE}{dV}$ . Die Funktion  $E(V)$  aus Gleichung (2.32) wird dann an die Stützstellen angepaßt. Aus den Gleichungen für  $p(V)$  und  $E(V)$  kann man die Enthalpie in der Form  $H(V) = E(V) + p(V)V$  durch Umformungen ermitteln zu

$$H(V) = \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0 - 1} + \text{const} \quad . \quad (2.33)$$

Dieser Ausdruck ist weniger gebräuchlich als der Energieausdruck aus Gleichung (2.32). Ein Vorteil der Zustandsgleichung von Murnaghan ist, daß sie analytisch in  $p$  ist, so daß man obige Abhängigkeit vom Volumen in eine Druckabhängigkeit umschreiben kann. Die entsprechenden Ausdrücke lauten

$$V(p) = V_0 \left( \frac{B_0}{B'_0 p + B_0} \right)^{\frac{1}{B'_0}} \quad , \quad (2.34)$$

$$E(p) = \frac{V_0 (B_0 + p)}{B'_0 - 1} \left( \frac{B_0}{B'_0 p + B_0} \right)^{\frac{1}{B'_0}} + \text{const} \quad (2.35)$$

und

$$H(p) = \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \left( \frac{B_0}{B'_0 p + B_0} \right)^{\frac{1 - B'_0}{B'_0}} + \text{const} \quad . \quad (2.36)$$

Berechnet man den Druck mit Hilfe des Verzerrungstensors, der im vorangegangenen Abschnitt dargestellt worden ist, so hat man insgesamt sechs Funktionen, die an die Stützstellen angepaßt werden können. Von diesen Funktionen sind aber nur  $E(V)$  und  $E(p)$  parabelförmig, was eine numerisch stabile Anpassung verspricht. Ebenso bieten diese Gleichungen die Möglichkeit, den Gültigkeitsbereich dieser Zustandsgleichung zu überprüfen.

### 2.3.2 Vinet-Zustandsgleichung

Die Zustandsgleichung von Vinet basiert auf der Auswertung der Bindungslängen im Kristall. Ausgehend von gleichen Atomabständen und einer Entwicklung der Energie nach diesen bis zur zweiten Ordnung, erhält man zunächst die Energie als Funktion des Atomabstands. Daraus ergibt sich dann ein Zusammenhang für den Druck, der sich näherungsweise schreiben läßt als

$$p(V) = 3B_0 e^{\eta(1-x)} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) \quad , \quad (2.37)$$

wobei für  $x$  und  $\eta$

$$x \equiv \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{und} \quad \eta \equiv \frac{3}{2} (B'_0 - 1) \quad (2.38)$$

gilt. Das ist die Darstellung der Zustandsgleichung von Vinet, die in [Vin89] zu finden ist. Daraus erhält man die Energie als Funktion des Volumens

$$E(V) = -9V_0 B_0 e^{\eta(1-x)} \left( \frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{\eta} + \frac{x}{\eta} \right) + \text{const} \quad . \quad (2.39)$$

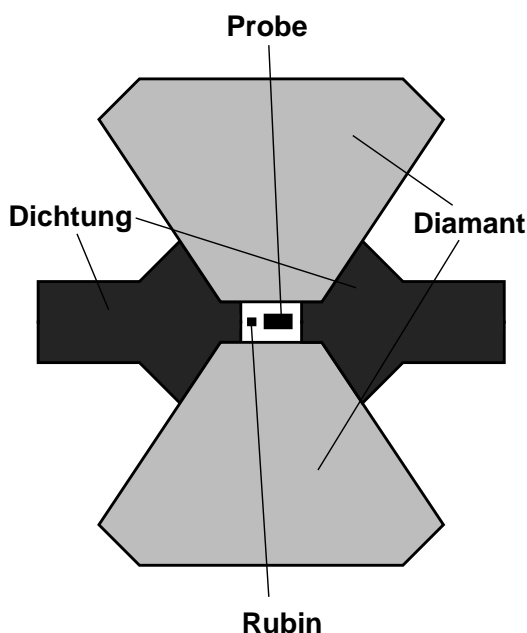
Ein Vergleich mit Experimentellen Daten von NaCl zeigt, daß die Kurve der Zustandsgleichung von Vinet näher an den experimentellen Punkten liegt als die Kurve der Zustandsgleichung von Murnaghan [Vin89]. Ein Nachteil der Zustandsgleichung von Vinet ist, daß die Funktion  $p(V)$  nicht nach  $V(p)$  auflösbar ist. Eine Überprüfung der Gültigkeit der Zustandsgleichung, indem die Parameter der Anpassung von  $V(p)$  und  $p(V)$  miteinander verglichen werden, ist somit für die Vinet-Zustandsgleichung nicht möglich.

## 2.4 Untersuchung der Phasenübergänge im Experiment

Im Experiment werden Hochdruckphasenübergänge dadurch bestimmt, daß man die Änderung der Gitterstruktur in Abhängigkeit vom äußeren Druck mißt. Die experimentellen Techniken zur Bestimmung von Hochdruckphasenübergängen unterliegen einer ständigen Weiterentwicklung. Aus diesem Grund ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, auf die Entwicklung und die speziellen Besonderheiten der Einzelnen Methoden explizit einzugehen. Dennoch soll ein kurzer Überblick über den Hauptbestandteil der Meßapparatur, die Diamantstempelzelle in Abschnitt 2.4.1 sowie die wichtigsten Meßmethoden wie die Bestimmung des Drucks in der Stempelzelle (Abschnitt 2.4.2) und die Bestimmung der Struktur der Probe (Abschnitt 2.4.3) gegeben werden. Daneben werden noch weitere Methoden zur Untersuchung von Phasenübergängen in Abschnitt 2.4.4 beschrieben. Ausführlichere Darstellungen der experimentellen Techniken finden sich in den Büchern von Eremets [Ere96] und Holzapfel [Hol97]. einen guten Überblick verschafft der Artikel von Mujica *et al.* [Muj03].

### 2.4.1 Diamantstempelzelle

Die Hochdruckzelle, die derzeit am häufigsten zur Untersuchung von Hochdruckphasenübergängen verwendet wird, ist die Diamantstempelzelle, die hier skizziert ist.



Ihr Aufbau geht auf Jamieson *et al.* [Jam59] und Weir *et al.* [Wei59] zurück, wobei die Dichtungen, die aus Metall bestehen, erst später hinzukamen. Diamant hat den Vorteil, daß es für einen großen Spektralbereich zwischen Ultraviolett bis Infrarot und auch für Röntgenstrahlen transparent ist, so daß die Messungen durch die Diamanten kaum verfälscht werden. Mit heutigen Diamantzellen läßt sich ein Druck bis zu 4000 kbar erzeugen. Während anfangs die Proben direkt gepreßt wurden, lagert man sie heutzutage in eine Flüssigkeit ein, um hydrostatische Bedingungen zu erhalten.

Gebräuchlich ist hierbei eine 4:1 Mischung aus Methanol:Ethanol, die im Druckbereich bis zu 100 kbar hydrostatische Bedingungen liefert [Pie73]. Ab 150 kbar zeigt sich bereits ein nichthydrostatisches Druckprofil. Bei sehr hohem Druck werden die druckübertragenden Medien fest, und der Druck entwickelt in der Kammer beachtliche nichthydrostatische Komponenten. Aber auch der sogenannte hydrostatische Druck sind nicht notwendig exakt hydrostatisch. Zum einen geht in die Bestimmung der Druckgradienten ein Meßfehler von  $\pm 0.5$  kbar [Bar73] ein und zum anderen treten Druckrelaxationen im druckübertragenden Medium auf, die bei zu schneller Kompression nicht stattfinden können und somit der Druck wieder nichthydrostatische Anteile beinhaltet. Dieser Effekt tritt insbesondere auf, wenn weniger als 30 Minuten Relaxationszeit des druckübertragenden Mediums berücksichtigt werden. Nichthydrostatische Druckprofile können außerdem ein Effekt der Geometrie der Druckzelle sein [Bri88].

### 2.4.2 Druckbestimmung

Um den Druck in der Diamantstempelzelle zu bestimmen, wurde zunächst der statische Druck als Kraft pro Oberfläche der Probe berechnet. Ebenso muß man aber auch Reibungskräfte und Deformationen berücksichtigen, sowie den Einfluß des druckübertragenden Mediums. Entscheidend ist also, eine übertragbare Druckskala zu finden. Dazu wurde zunächst ein Kristall, z. B. NaCl [Dec71], in die Druckzelle gegeben und anhand der Änderung seiner Gitterkonstanten bei Kompression der Druck mit Hilfe einer Zustandsgleichung zurückgerechnet. Ebenso wurden auch Cu, Ag, und andere Stoffe verwendet. Vergleicht man diese primären Druckskalen, so sind ihre Ergeb-

nisse konsistent [Hol01]. Nachteil dieser Druckbestimmung ist die Notwendigkeit einer Röntgenbeugungsmessung zur Bestimmung der Gitterkonstanten der Referenzmaterialien. Daher geht man zu sekundären Druckskaleten über, die in Hochdruckexperimenten leichter zu bestimmen sind. Am weitesten verbreitet ist die Rubin-Fluoreszenzskala [Bel84]. Dazu wird ein kleiner Rubin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ ) Kristall in die Druckzelle gegeben und mit einem Lasers zu Fluoreszenzübergängen angeregt. Die Verschiebung  $\Delta\lambda$  der sogenannten  $R_1$  Rubin-Fluoreszenzlinie  $\lambda_0$ , die eine intensive rote Farbe zeigt, ist für einen Druck unter 100 kbar linear mit dem Druck [Pie75]. Für größeren Druck folgt sie der Gleichung

$$p = \frac{1904}{B} \left[ \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right]$$

für den Druck in GPa (1 GPa=10 kbar) mit  $B = 7.665$  für hydrostatische Bedingungen [Mao86, Mao89]. Die Genauigkeit der Druckbestimmung liegt nach Holzapfel *et al.* [Hol01] bei 1% für einen Druck bis zu 100 kbar und 3% für einen bis zu 1000 kbar.

### 2.4.3 Röntgenbeugung an Pulver

Um die Struktur von Hochdruckphasen zu bestimmen werden Beugungsexperimente an Kristallpulver vorgenommen, da Einkristalle bei dem hohen Druck und bei den zum Teil abrupten Phasenübergängen zerstört werden. Hierbei ist die Röntgenbeugung am häufigsten. Aufgrund der geringen Größe der Probe ist der gebeugte Strahl sehr schwach, so daß die Entwicklung des sogenannten *image plate detector* von Shimomura *et al.* [Shi92] ein großer Fortschritt war. Die Bildplatte (engl. *image plate*) ist eine photostimulierbare, fluoreszierende Platte, mit der man röntgenphotographische Aufnahmen machen kann. Sie hat einen hohen Absorptionskoeffizienten, zeigt hohe Sensibilität, hat einen großen dynamischen Bereich und eine leichte, digitale Lesbarkeit in zwei Dimensionen. Um aus den zweidimensionalen Daten auf der Bildplatte ein eindimensionales Beugungsprofil zu erhalten, wurden Histogramm-Methoden zur Integration der Daten entwickelt. Diese Platte wurde zunächst für den Einsatz bei Röntgenstrahlung aus Synchrotronquellen konzipiert. Nemes *et al.* [Nel94] entwickelten diese Technik weiter, um winkelaufgelöste Beugungsexperimente an Pulvern mit monochromatischem Röntgenlicht vorzunehmen. Hierbei wurde sowohl die Experimentiertechnik [Nel92] als auch die Datenauswertung [Pil92, Ham96] verbessert. Aus dem eindimensionalen Beugungsprofil werden nun die atomaren Koordinaten mittels des Standard-Rietveld-Verfahrens [Rie69] errechnet, wobei eine Anpassungsmethode über die Minimierung der Fehlerquadratrate verwendet wird.

Trotz guter Techniken ist es dennoch schwer, den Übergangsdruck zu bestimmen,

da die Phasen oft über weite Druckbereiche koexistieren. Das schlägt sich in der Überlagerung der Beugungsprofile der beteiligten Phasen nieder, was eine Auswertung erschwert. Ein weiteres Problem ist der Einfluß von Micro- und Oberflächenstrukturen der Pulverkörner. Da der Druck in der Diamantstempelzelle nicht exakt hydrostatisch ist, tendieren die Mikrokristallite dazu, ihre langen Achsen senkrecht zur Zellenachse anzuordnen. In zweidimensionalen Beugungsmustern kann dieser Effekt aber erkannt und korrigiert werden [Wri96]. Über die Korrektur der Einflüsse von Oberflächen in der Auswertung der Experimente ist bisher noch nichts bekannt.

#### 2.4.4 Weitere Methoden

Neben der Röntgenbeugung lassen sich die Übergangsdrücke von Phasenübergängen auch auf andere Weise bestimmen.

Beim  $\text{cd} \rightarrow \beta\text{-tin}$ -Phasenübergang wird aus der halbleitenden Diamantstruktur eine metallische BCT-Struktur, so daß sich dieser Phasenübergang auch mit Hilfe von Widerstandsmessungen untersuchen läßt.

Ebenso kann man Phasenübergänge anhand von weichwerdenden Phononenmoden erkennen. Somit können auch Hochdruckexperimente mit inelastischer Neutronenstreuung Aufschluß geben [Klo96]. Phononenmessungen sind aber nur bis zu 200 kbar möglich, da bei einem höheren Druck die Kristalle zerstört werden [Klo03].





# Kapitel 3

## Phasenübergänge ohne Berücksichtigung von Temperatureffekten

In diesem Kapitel sollen die Phasenübergänge  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* $\rightarrow$ sh in Silizium (Si) und Germanium (Ge) untersucht werden. Hierbei wird zunächst auf die Temperaturabhängigkeit und damit auch die Berechnung von Phononen verzichtet. Ohne Berücksichtigung der Temperatur ist nur die Enthalpie  $H$  bzw. die Energie  $E = E_{tot}$  und nicht die freie Enthalpie  $G$  bzw. die freie Energie  $F$  als bestimmende Energiegröße verfügbar (siehe Abschnitt 2.2). Die Ergebnisse für den Phasenübergang  $cd\rightarrow\beta$ -tin bzw. die CD-Struktur dienen als Vergleich und bieten teilweise eine anschaulichere Erklärungsmöglichkeit.

Aufgrund dieser Problemstellung wurde das Programm VASP gewählt. Mit VASP kann man einerseits für fest vorgegebene Strukturen Gesamtenergieberechnungen anstellen. Andererseits ist es auch möglich, für gegebene Volumenwerte  $V$  die inneren Freiheitsgrade zu relaxieren, d. h. für feste  $V$  die Energie in Abhängigkeit von den Strukturparametern  $b/a$ ,  $c/a$  (eine Gitterkonstante bzw. ein Seitenverhältnis ist bei gegebenem  $V$  fest) und  $\Delta$  (siehe Abschnitt 2.1.1) zu minimieren. Auf diese Weise erhält man  $b/a$ ,  $c/a$  und  $\Delta$  Werte, für welche sich die Struktur in einem lokalen Gleichgewicht befindet. Prinzipiell ist es nur möglich, ausgewählte Atompositionen in verschiedene vorgegebene Richtungen und/oder alle Gitterparameter zu relaxieren, wobei das Volumen festgehalten werden kann. Es können daher nicht alle Symmetrien der hier betrachteten Strukturen in der verwendeten Einheitszelle vorgegeben werden (siehe Abschnitt 2.1.1).

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt: Zunächst wird kurz in Abschnitt 3.1 auf das Konvergenzverhalten eingegangen. Anschließend werden in Abschnitt 3.2 die Struk-

turparameter in Abhängigkeit vom Volumen bestimmt, sowie die Gleichgewichtsparameter mittels Zustandsgleichungen. Eine erste Abschätzung für die Übergangsdrücke wird in Abschnitt 3.3 gemacht. In Abschnitt 3.4 wird die Ordnung der Phasenübergänge diskutiert und in Abschnitt 3.5 werden Energie- und Druckflächen im Hinblick auf Enthalpiebarrieren ausgewertet. In Abschnitt 3.6 wird die Stabilität der Strukturen unter hydrostatischen und in Abschnitt 3.7 unter nichthydrostatischen Bedingungen untersucht. Hierbei werden Übergangsdrücke mit einer alternativen Methode bestimmt oder abgeschätzt. Schließlich wird in Abschnitt 3.8 eine Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse für die Übergangsdrücke und den Hystereseeffekt gegeben. Ebenso findet sich dort ein Vergleich mit verfügbaren experimentellen und theoretischen Resultaten anderer Gruppen. Eine Kurzfassung der Ergebnisse dieses Kapitels (bis auf Abschnitt 3.7 ist in [Gaa04c] nachzulesen).

## 3.1 Konvergenzverhalten

Bevor man mit den Gesamtenergierechnungen beginnen kann, müssen erst verschiedene Parameter wie Schwellwerte für selbstkonsistente Zyklen, die Abschneideenergie für die Zahl der ebenen Wellen sowie die Zahl der speziellen Punkte zusammen mit der für Metalle notwendige Verbreiterung für die teilweise besetzten Zustände optimiert werden (siehe auch Abschnitt 1.3.1 und 1.3.3). Dabei muß ein Kompromiß zwischen der numerischen Genauigkeit und der damit benötigten Rechenzeit gefunden werden. Die ermittelten Konvergenzparameter hängen insbesondere von den verwendeten Pseudopotentialen ab und können nicht auf andere Pseudopotentiale übertragen werden. Für Si und Ge wurden ultrasofte Pseudopotentiale verwendet. Mit VASP kann das Austausch-Korrelationspotential sowohl mit LDA als auch mit GGA genähert werden. Während für Si beide Methoden Verwendung fanden, wurde für Ge nur GGA benutzt, da für Si mit LDA die zu einer Struktur gehörenden Drücke schlechter reproduziert werden konnten. Insgesamt müssen also jeweils für Si und Ge und jeweils für LDA und GGA jeweils Konvergenztests durchgeführt werden.

### 3.1.1 Konvergenzparameter des selbstkonsistenten Zyklus

Für die Bestimmung der Konvergenzparameter für selbstkonsistente Zyklen sind keine gesonderten Konvergenztest notwendig. Der Schwellwert für die Selbstkonsistenz eines Zyklus zur Relaxation der Strukturparameter ist üblicherweise um eine Größenordnung größer als derjenige zur Relaxation der Elektronendichte. Da teilweise bei der Relaxation der Strukturparameter Energieunterschiede von wenigen Zehntel meV aufgelöst

werden müssen, wurde der Schwellwert für diese Relaxationszyklen auf  $10^{-7}$  eV gesetzt. Damit ergibt sich der Schwellwert für die Relaxation der Elektronen zu  $10^{-8}$  eV.

### 3.1.2 Spezielle k-Punkte, Gaußsche Verbreiterung und Abschneideenergie

Die Wahl der Zahl der speziellen Punkte in der Brillouin-Zone und die Wahl der Gaußschen Verbreiterung hängen unmittelbar zusammen. Je mehr spezielle Punkte verwendet werden, desto schmaler sollte die Verbreiterung sein. Der Einfluß der Verbreiterung wird mit zunehmender Zahl von **k**-Punkten geringer. Bei fest vorgegebener Zahl der speziellen Punkte wird die Verbreiterung so groß wie möglich gewählt, so daß die Änderung der Gesamtenergie vernachlässigbar ist. In den Rechnungen wurde ausschließlich das Methfessel-Paxton Schema (siehe Abschnitt 1.3.3) zur Bestimmung der teilweise besetzten Zustände verwendet. Als Konvergenztest wurden Gesamtenergierechnungen in Abhängigkeit von der Zahl der **k**-Punkten und der Verbreiterung für zwei feste Sätze von Parametern vorgenommen, die sich nur im Volumenwert unterscheiden ( $V_1 = 27.0 \text{ \AA}^3, V_2 = 27.5 \text{ \AA}^3$ ), um insbesondere die Konvergenz von Energiedifferenzen der Form  $E(V_1) - E(V_2)$  zu untersuchen. Für Si (sowohl mit GGA als auch mit LDA) lieferte die Wahl eines  $l = 18$ -Netzes (864 spezielle Punkte in der irreduziblen Brillouin-Zone) von Monkhorst-Pack-Punkten (siehe Abschnitt 1.3.3) einen Energieabstand von  $\Delta E_{\text{konv}}^{\text{Si}} = 2$  meV zu einer Hochkonvergenzrechnung der Gesamtenergie und einen Abstand von  $\Delta E_{\text{diff}}^{\text{Si}} = 0.1$  meV für Energiedifferenzen. Da in den Rechnungen Energiedifferenzen von wenigen meV aufgelöst werden sollen, können mit dieser Wahl Energiedifferenzen bis auf 0.1 meV als konvergent angesehen werden. Auf diese Weise hat man einen akzeptablen Kompromiß zwischen benötigter Rechenzeit und Rechengenauigkeit gefunden. Für Ge (mit GGA) ergaben sich bei der Wahl eines  $l = 24$ -Netzes (1962 spezielle Punkte in der irreduziblen Brillouin-Zone) die entsprechenden Werte von  $\Delta E_{\text{konv}}^{\text{Ge}} = 0.7$  meV für die Gesamtenergie und  $\Delta E_{\text{diff}}^{\text{Ge}} = 0.15$  meV für Energiedifferenzen. Die resultierende Verbreiterung wurde zu 0.2 eV bestimmt.

Zur Festlegung des Abschneideradius  $E_{\text{cut}}$  (siehe Abschnitt 1.3.1) wurden Konvergenztests analog zur Bestimmung der Zahl der speziellen Punkte durchgeführt. Für Si wurde eine Abschneideenergie von  $E_{\text{cut}} = 270$  eV und für Ge von  $E_{\text{cut}} = 410$  eV ermittelt. Der Abstand zur Gesamtenergie einer Hochkonvergenzrechnung beträgt dabei 1 meV für Si und 0.1 meV für Ge und für Energiedifferenzen entsprechend 0.1 meV für Si und Ge.

Den folgenden Rechnungen liegen also ein  $l = 18$ -Netz bei  $E_{\text{cut}} = 270$  eV für Si sowie ein  $l = 24$ -Netz bei  $E_{\text{cut}} = 410$  eV für Ge zugrunde, wenn eine Abweichung davon nicht explizit angegeben ist.

### 3.1.3 Pulay-Drücke

Neben dem Einfluß der Konvergenzparameter auf Energiedifferenzen muß auch ihr Einfluß auf die Kräfte und Drücke berücksichtigt werden. Wie schon in Abschnitt 1.5.2 beschrieben, treten sogenannte Pulay-Kräfte aufgrund eines unvollständigen Satzes von ebenen Wellen auf. Die Relaxation von Atompositionen beruht auf der Berechnung der Kräfte auf die Atome. Da Relaxationen dieser Art bei konstante Gitterparametern vorgenommen werden, treten hier keine Pulay-Kräfte auf. Da der zu einem Volumen gehörende Druck als Kraft auf die Zelle berechnet wird, treten aufgrund von nicht konstanten Volumenwerten Pulay-Kräfte auf. Aus diesen Pulay-Kräfte resultieren Fehler in der Berechnung der Drücke, die sogenannten Pulay-Drücken. Diese sollen hier bestimmt werden. Dazu berechnet man die Differenzen der Komponenten des Spannungstensors bzw. des mittleren Drucks bei der gewählten Abschneideenergie und bei einer Hochkonvergenzrechnung. Diese Differenzen entsprechen dann den Pulay-Drücken. Für Si (für LDA und GGA) ergaben sich damit Pulay-Drücke von etwa 0.5 kbar und für Ge von etwa 0.1 kbar. Damit sind die in dieser Arbeit berechneten Drücke bis auf diese Pulay-Drücke genau.

## 3.2 Relaxation der Strukturen

In diesem Abschnitt werden die relaxierten Strukturparameter und die zugehörigen Energien in Abhängigkeit vom Volumen untersucht. Zu diesem Zweck wurden Relaxationen mit unterschiedlich festen und variablen Größen durchgeführt. Für die BCO-Struktur wurde nur das Volumen festgehalten. Alle anderen Variablen  $b/a$ ,  $c/a$  und  $\Delta$  wurden (ausgehend von einer nicht-symmetrischen Konfiguration) relaxiert. Für die BCT- und die SH-Struktur wurde neben dem Volumen auch der innere Parameter  $\Delta$  ( $\Delta = 0.25$  für BCT,  $\Delta = 0.5$  für SH) fest gewählt und die Variablen  $b/a$  und  $c/a$  relaxiert. Für BCT wurde außerdem  $b/a = 1$  vorgegeben und durch die Relaxation nicht verändert. Aus diesem Grund wurde die volle Symmetrie der  $\beta$ -tin-Phase reproduziert. Für die sh-Phase war es nicht möglich,  $b/c = \sqrt{3}$  vorzugeben. Deswegen wurde ausgehend von einer Konfiguration in der Nähe der idealen Symmetrie eine Relaxation von  $b/a$  und  $c/a$  durchgeführt, die leichte Abweichungen vom Wert  $b/c = \sqrt{3}$  zeigt (siehe auch Abschnitt 3.2.1). Die CD-Struktur hat für vorgegebene Volumenwerte keine freien Variablen, daher wurden nur Gesamtenergierechnungen angestellt.

### 3.2.1 Volumenabhängigkeit der Strukturparameter

Die Ergebnisse der relaxierten Strukturparameter für die BCT-, BCO- und SH-Struktur sind für Si in Abbildung 3.1 und für Ge in Abbildung 3.2 zu sehen.

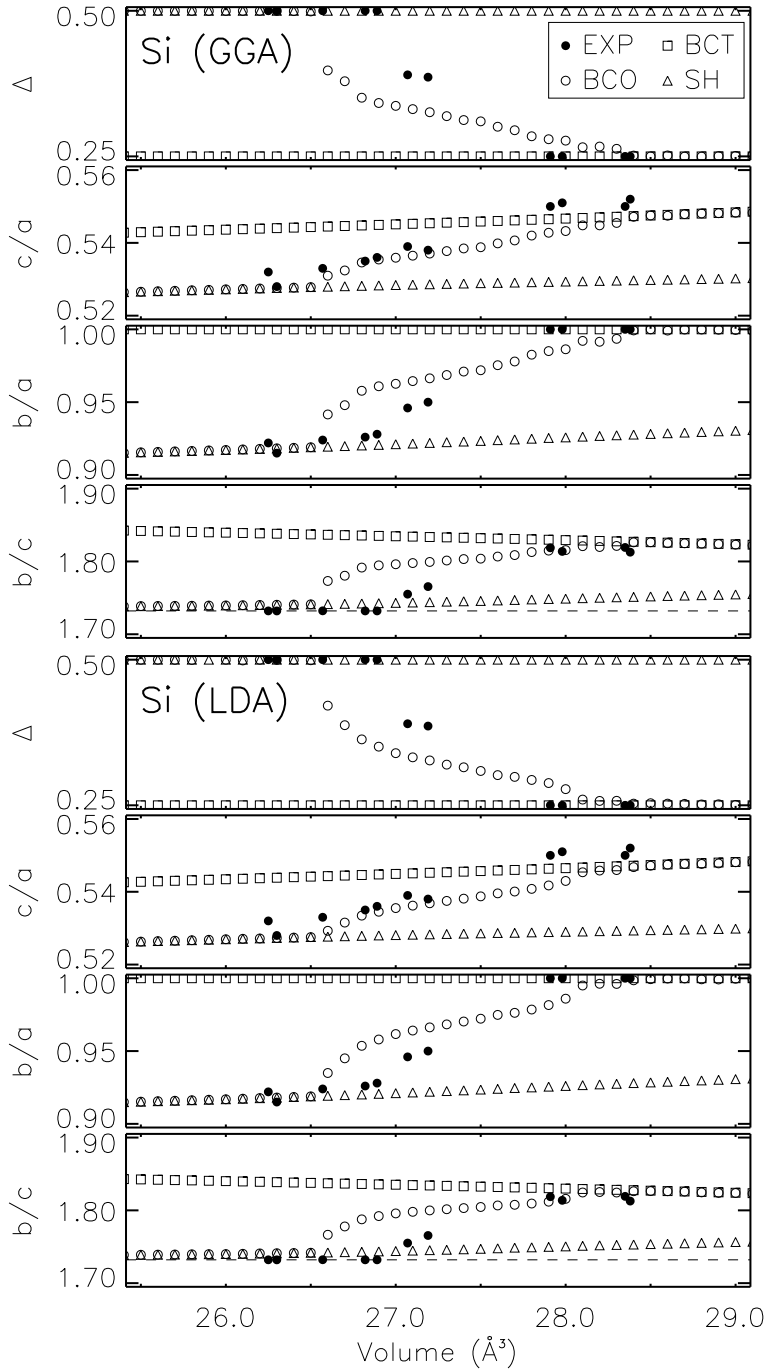


Abbildung 3.1:

**Si (GGA und LDA):**  
Volumenabhängigkeit der Gitterparameter der BCT-, BCO- und SH-Struktur für Si mit GGA (oberes Bild) und LDA (unteres Bild). Die gestrichelte Linie bezeichnet den Wert  $b/c = \sqrt{3}$ . Die experimentellen Daten stammen aus [McM93, McM94, Hu86, Oli84, Jam63].

Man kann einen Volumenbereich erkennen, in dem die BCO-Struktur mit der BCT-Struktur übereinstimmt (etwa  $V = 25.5 \text{ Å}^3$  bis  $V = 26.0 \text{ Å}^3$  für Ge und  $V = 28.5 \text{ Å}^3$  bis  $V = 29.0 \text{ Å}^3$  für Si) und einen Bereich, in dem die BCO-Struktur fast mit der SH-

Struktur übereinstimmt (etwa  $V = 22.5 \text{ \AA}^3$  bis  $V = 23.5 \text{ \AA}^3$  für Ge und  $V = 25.0 \text{ \AA}^3$  bis  $V = 26.5 \text{ \AA}^3$  für Si). Dazwischen gibt es einen Bereich, in dem die Gitterparameter weder SH noch BCT zugehörig sind. Dieser Bereich ist der Zwischenphase zwischen der  $\beta$ -tin-Phase (BCT) und der sh-Phase (SH) zuzuordnen, also der *Imma*-Phase.

Sowohl für Si als auch für Ge ist die Übereinstimmung der hier erhaltenen Ergebnissen mit verfügbaren experimentellen Daten gut. Ein Vergleich mit experimentellen Werten, die nicht in die Abbildungen eingefügt werden konnten, ist ebenfalls zufriedenstellend: Für Si liegt das für die  $\beta$ -tin-Phase experimentell gefundene  $c/a$ -Verhältnis von 0.552 [Hu84] im Bereich der hier ermittelten Werte (0.548–0.552 für GGA und 0.548–0.551 für LDA). Die experimentellen Werte für die sh-Phase von  $b/a = 0.917$  und  $c/a = 0.530$  bei einem Volumen von  $V = 24.43 \text{ \AA}^3$  [Duc90] stimmen ebenfalls gut mit den Ergebnissen hier ( $b/a = 0.912$  und  $c/a = 0.525$  für LDA und für GGA) überein. Schließlich liegt das für sh gemessene Volumen von  $24.22 \text{ \AA}^3$  [Han99] innerhalb des berechneten Stabilitätsbereich der SH-Struktur ( $V < 26.5 \text{ \AA}^3$ ). Für Ge mit BCT-Struktur wurde ein  $c/a$ -Verhältnis von 0.548–0.554 in einem Volumenbereich von etwa  $33 \text{ \AA}^3$  gemessen [Jam63, Bau82, Qua83, Men86, Voh86]. In diesem Bereich ist das hier berechnete  $c/a$ -Verhältnis bei 0.546–0.549. Für die sh-Phase fand man experimentell ein  $b/a$  von 0.93 [Voh86], welches ebenfalls gut mit den Werten im Stabilitätsbereich dieser Phase (0.928–0.935) übereinstimmt.

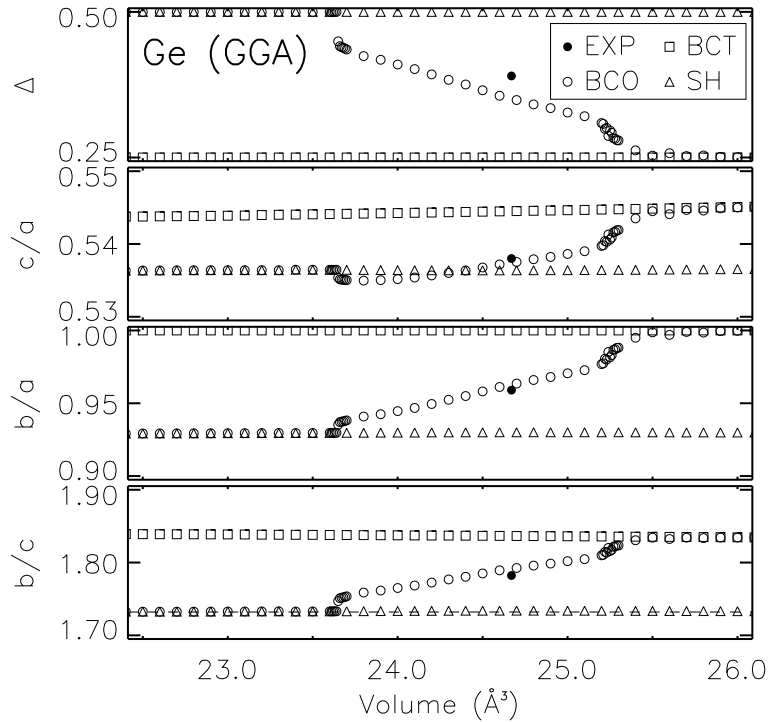


Abbildung 3.2:

**Ge (GGA):** Gitterparameter der BCT-, BCO- und SH-Struktur in Abhängigkeit vom Volumen für Ge mit GGA. Die gestrichelte Linie markiert den Wert  $b/c = \sqrt{3}$ . Die Experimentellen Daten wurden [Nel96] entnommen.

Aufgrund der guten Übereinstimmung mit dem Experiment kann man die hier berechneten Werte als zuverlässig betrachten. Einzige Ausnahme ist die Bedingung für

die ideale sh-Symmetrie  $b = \sqrt{3}c$ , welche für Si nicht exakt erfüllt ist, während für Ge der Wert gut reproduziert wurde. Es stellt sich also die Frage, warum in Si für die BCT-Struktur die Symmetrie erfüllt ist und für SH nicht. Aufschluß soll eine Berechnung der zu den beiden Strukturen gehörenden Energieflächen  $E(V, c/a)$  für BCT und  $E(V, b/a)$  für SH liefern (siehe Abbildung 3.3). Für diese Energieflächen wurden Gesamtenergierechnungen für feste Parameterkonfigurationen durchgeführt, wobei durch die Wahl der Parameter die Symmetrie exakt reproduziert wurde. Für die freien Parameter  $V$  und  $c/a$  bzw.  $b/a$  wurde die Energie auf einem Netz von Stützstellen berechnet, wodurch man die Energieflächen  $E(V, c/a)$  bzw.  $E(V, b/a)$  erhält. Neben der Energie ist es auch möglich, die Komponenten des Spannungstensors zu bestimmen. Sind die drei Diagonalkomponenten  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  gleich, so liegen hydrostatische Bedingungen vor (siehe auch Abschnitt 3.3.1). Diese Bedingung ist bei relaxierten Werten erfüllt.

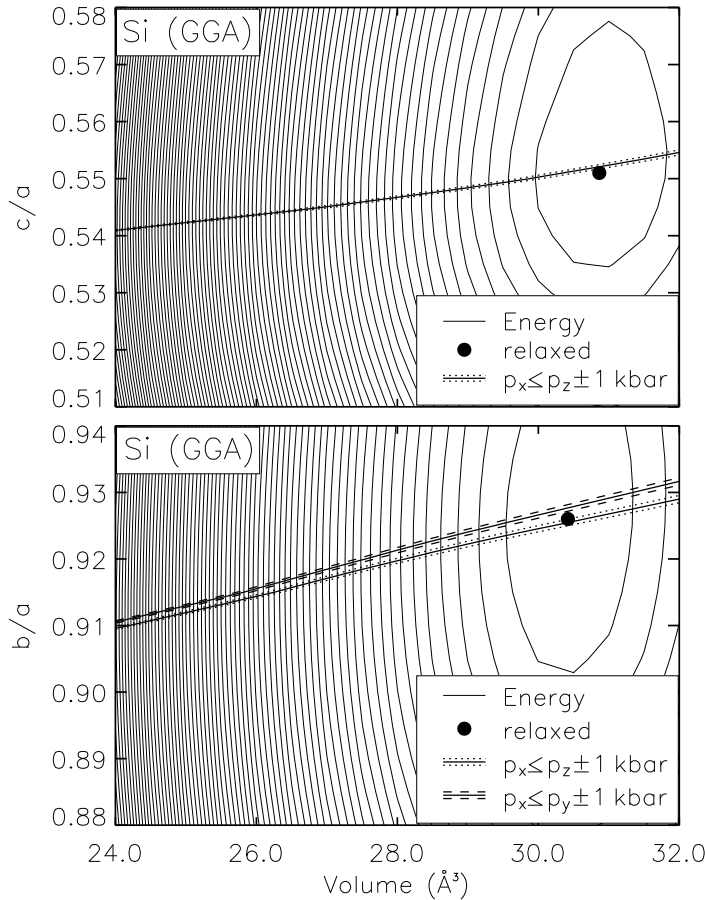


Abbildung 3.3:

**Si (GGA):** Höhenlinienbild der Energie  $E(V, c/a)$  für die BCT-Struktur (oben) und  $E(V, b/a)$  für die SH-Struktur (unten). Der Abstand der Höhenlinien beträgt 10 meV. Mit „relaxed“ sind die Gleichgewichtskonfigurationen bezeichnet.

Für BCT sind die Bedingungen  $b/a = 1.0$  und  $p_x = p_y$  auf der ganzen Fläche erfüllt, für SH  $b = \sqrt{3}c$ .

In Abbildung 3.3 sind neben den Energiehöhenlinien auch die Bedingungen  $p_x = p_y$  und  $p_x = p_z$  gekennzeichnet. Ein Schnittpunkt dieser Kurven reproduziert hydrostatische Bedingungen. Für die BCT-Struktur ist die Bedingung  $p_x = p_y$  auf der ganzen Fläche erfüllt. Daher reproduziert die Linie  $p_x = p_z$  hydrostatische Bedingungen und eine Relaxation der Gitterparameter (bei  $\Delta = 0.25$ ) führt zu Werten entlang dieser Linie. Im Gegensatz dazu schneiden sich die Linien  $p_x = p_y$  und  $p_x = p_z$  nicht in der

SH-Fläche, bei der  $b = \sqrt{3}c$  vorausgesetzt wurde. Das bedeutet, daß eine Relaxation (bei  $\Delta = 0.5$ ) zu keinen Werten mit dieser Symmetrie führen kann. Die beiden Linien  $p_x = p_y$  und  $p_x = p_z$  verlaufen fast parallel und haben einen Druckabstand von etwa 5 kbar, der wesentlich größer ist als der Fehler durch die Pulay-Drucke. Ein Vergleich mit weniger konvergenten Rechnungen ( $l = 12$  und  $E_{\text{cut}} = 189$  eV) hat gezeigt, daß der Abstand der Linien 30 kbar war. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, daß dieser Abstand mit zunehmender Zahl von speziellen Punkten und zunehmender Abschneideenergie geringer wird und daß mit größerer Konvergenz die ideale sh-Symmetrie durch Relaxationen erreicht wird. Die Energie, die für die SH-Struktur aus der Energiefläche gewonnen wurde, unterscheidet sich von der entsprechenden Energie aus der Relaxation um weniger als 0.7 meV für Si (siehe auch [Gaa04b]). Damit läßt sich ein Phasenübergang erster Ordnung auflösen, nicht aber ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Da der Sprung in den Gitterparametern zwischen der *Imma*-Phase und der sh-Phase auf einen Phasenübergang erster Ordnung hinweist, werden im weiteren die Energiewerte aus der Relaxation verwendet.

### 3.2.2 Gleichgewichtsparameter

Um die Gleichgewichtsparameter der einzelnen Phasen bestimmen zu können, müssen ihre Parameterbereiche und damit ihre Volumenbereiche festgelegt werden, für welche die Gesamtenergie bestimmt werden soll. Durch die Festlegung der Symmetrien bei der cd-,  $\beta$ -tin- und sh-Phase lassen sich die Strukturparameter für diese Phasen auf weite Volumenbereiche relaxieren, wodurch man die Gesamtenergie als Funktion des Volumens für diese ausgedehnten Bereiche erhält. Problematisch ist hier nur die Festlegung des Volumenbereichs der *Imma*-Phase. Sie ist als Zwischenphase zwischen  $\beta$ -tin und sh derart definiert, daß sie nicht die spezielle Symmetrie der angrenzenden Phasen besitzt (siehe Abschnitt 2.1.1).

Wie in den Abbildungen 3.2 und 3.1 zu sehen ist, fällt die Relaxation der BCO-Struktur für große Volumen mit der BCT-Struktur zusammen und für kleine Volumen mit der SH-Struktur. Nur der Zwischenbereich von etwa 23.5 bis 25.5 Å<sup>3</sup> für Ge und von etwa 26.5 bis 28.0 Å<sup>3</sup> für Si kann der reinen *Imma*-Phase zugeschrieben werden. Während die Abgrenzung der *Imma*-Phase zur SH-Struktur durch einen Sprung in der Funktion der Strukturparameter (z. B. in  $\Delta$ ) als Funktion des Volumens gekennzeichnet ist, ist der Übergang zur BCT-Struktur fließend. An dieser Stelle sind die *Imma*- und die  $\beta$ -tin-Phase schwer zu trennen. Ein andere Möglichkeit bietet die Untersuchung der elektronischen Struktur und der Fermi-Energie (siehe Anhang A). Mittels der Auswertung der Fermi-Energien läßt sich der Stabilitätsbereich der *Imma*-Phase auf den Volumenbereich von 23.7 bis 25.4 Å<sup>3</sup> für Ge, von 26.6 bis 28.3 Å<sup>3</sup> für Si mit GGA



und von 26.6 bis 28.0  $\text{\AA}^3$  für Si mit LDA festlegen.

Die Gesamtenergie als Funktion des Volumens für die BCO-, BCT- und SH-Struktur ist in Abbildung 3.4 für Si mit GGA zu sehen. Die Werte für die *Imma*-Phase sind hervorgehoben. Der Verlauf der Kurven ist für Ge mit GGA und Si mit LDA analog.

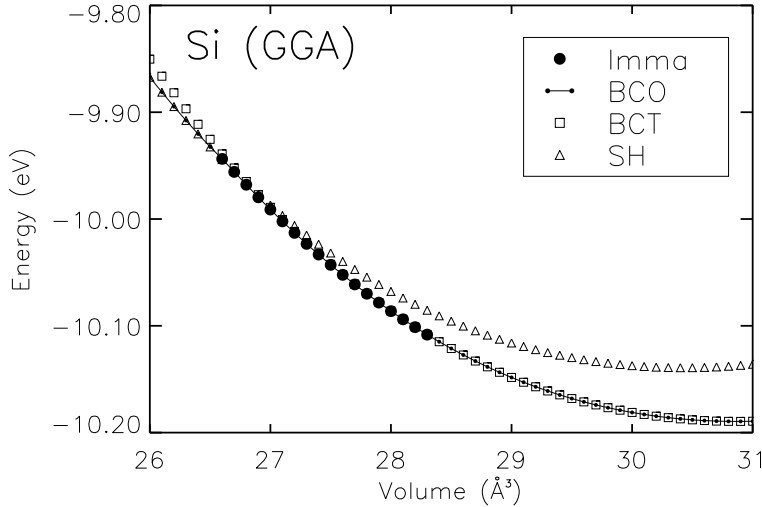


Abbildung 3.4:

**Si (GGA):** Energie als Funktion des Volumens der BCT-, BCO- und SH-Struktur von Si (GGA). Die Werte für die *Imma*-Phase sind mit gefüllten Kreisen gekennzeichnet.

In einem nächsten Schritt sollen diese  $E(V)$ -Werte an die Murnaghan- bzw. Vinet-Zustandsgleichung (siehe Abschnitt 2.3) angepaßt werden. Diese Anpassung ist für die Konstruktion von gemeinsamen Tangenten zur Bestimmung von Übergangsdrücken (siehe Abschnitt 2.2.2) notwendig, da eine kontinuierliche  $E(V)$ -Kurve eine zwingende Voraussetzung ist. Die  $E(V)$ -Kurven haben einen parabelähnlichen Verlauf. Existieren auf beiden Seiten des Energieminimums Stützstellen, so ist eine stabile Anpassung an eine Zustandsgleichung möglich. Das ist für die CD-, BCT- und SH-Struktur der Fall. Für die *Imma*-Phase aber liegen alle Stützstellen auf einem Ast der Parabel. Aufgrund der Numerik und der Einschränkung auf einen kleinen Abschnitt der Parabel ist die Interpolation nur schwer durchzuführen. Da man sich auf die Ergebnisse dieses Fits nicht verlassen kann, so kann man es auch nicht im Fall der daraus resultierenden Übergangsdrücke. Die Ergebnisse der Parameter der Vinet- und der Murnaghan-Zustandsgleichung (Gleichgewichtsvolumen  $V_0$ , Kompressionsmodul  $B_0$  und dessen Ableitung nach dem Druck  $B'_0$ ) sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Üblicherweise werden die Gleichgewichtsvolumen in GGA Rechnungen überschätzt während sie in LDA Rechnungen unterschätzt werden. Diese Tendenz läßt sich auch hier erkennen. Für die cd-Phase von Ge liegen die bei Raumtemperatur gemessenen Werte für das Gleichgewichtsvolumen zwischen 45.00 und 45.31  $\text{\AA}^3$  [Qua83, Hol91, Yos97, Coo62], wobei Abweichung der Ergebnisse hier weniger als 6% beträgt. Der entsprechende gemessene Wert für Si ist 40.05  $\text{\AA}^3$  [McM93, Ber99, Bas94, Hol91, Win90] und liegt zwischen den LDA und den GGA Resultaten mit einem Unterschied von

		Si-GGA		Si-LDA		Ge-GGA	
		Mur	Vin	Mur	Vin	Mur	Vin
cd	$V_0$	40.65	40.61	39.18	39.14	47.75	47.74
	$B_0$	892	883	949	956	584	593
	$B'_0$	3.67	4.21	3.77	4.16	4.75	4.80
$\beta$ -tin	$V_0$	30.86	30.87	29.59	29.58	38.85	38.83
	$B_0$	1067	1041	1163	1159	720	647
	$B'_0$	3.87	4.46	3.99	4.36	3.77	5.10
<i>Imma</i>	$V_0$	31.45	31.54	30.22	30.05	39.03	38.66
	$B_0$	795	792	799	874	805	794
	$B'_0$	4.94	4.98	4.97	4.89	3.31	4.39
sh	$V_0$	30.42	30.43	29.12	29.11	38.77	39.08
	$B_0$	1030	1012	1135	1137	768	600
	$B'_0$	4.05	4.61	4.20	4.52	3.50	5.24

Tabelle 3.1:

Gleichgewichtsparameter bestimmt mit der Vinet- und Murnaghan-Zustandsgleichung ( $V_{in}$ ,  $Mur$ ) für die *cd*-,  $\beta$ -tin-, *Imma*- und *sh*-Phase von Si (LDA und GGA) und von Ge (GGA).  $V_0$  ist in Einheiten von  $\text{\AA}^3$  und  $B_0$  in kbar.

weniger als 2%. Da die anderen Phasen nicht ohne äußeren Druck existieren, gibt es keine experimentellen Werte für die Gleichgewichtsparameter, mit denen ein Vergleich möglich wäre.

Will man nun die Konstruktion einer gemeinsamen Tangente an die  $E(V)$ -Kurven verwenden, um den Übergangsdruck zwischen den Phasen festzulegen, müssen die Gleichgewichtsvolumen und die Krümmung der  $E(V)$ -Kurven sehr präzise bestimmt werden. Das ist im vorliegenden Fall um so wichtiger, da die Gleichgewichtsvolumen und  $E(V)$ -Kurven der  $\beta$ -tin-, *Imma*- und *sh*-Phase sehr dicht beieinander liegen. Obwohl die Relaxationen sehr genaue Werte für die Energien liefern, sind die Kurven, die mit den Zustandsgleichungen und den Werten für die zugehörigen Parameter aus der Tabelle erstellt wurden, nicht gut genug, um den Anforderungen zu entsprechen, was auf oben genannte numerische Probleme zurückzuführen ist. Diese Ungenauigkeit schlägt sich insbesondere in unphysikalischen Verhältnissen der Phasen zueinander nieder: Für Si zum Beispiel liegt die Energiekurve für die *Imma*-Phase unterhalb derjenigen von der  $\beta$ -tin-Phase. Das würde bedeuten, daß die *Imma*-Phase immer stabiler ist als die  $\beta$ -tin-Phase. Mit der Konstruktion einer gemeinsamen Tangente kann also nur ein Phasenübergang von der *cd*- zur *Imma*-Phase oder, bei Vernachlässigung der *Imma*-Phase, ein Phasenübergang von der *cd*- zur  $\beta$ -tin-Phase beobachtet werden. Ein direkter Phasenübergang  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* wäre ausgeschlossen. Ähnliche Probleme tauchen auch bei Ge auf. Ein weiterer Nachteil der Methode der Tangentenkonstruktion ist die Anwendbarkeit ausschließlich auf Phasenübergänge erster Ordnung.

Aus all diesen Gründen ist es in diesem Fall sehr schwer, zuverlässige Informationen

mittels der Tangentenkonstruktion zu erhalten. Daher wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, den Übergangsdruck zu bestimmen.

### 3.3 Druckabhängigkeit der Strukturparameter

Aufgrund der Probleme bei der Anpassung von Zustandsgleichungen an die Werte der Gesamtenergie als Funktion des Volumens sind insbesondere die daraus resultierenden Drücke nicht zuverlässig. Daher soll in Abschnitt 3.3.1 ein alternativer Weg zu Bestimmung des zu einer Struktur gehörenden (hydrostatischen und nichthydrostatischen) Drucks vorgestellt werden. Mit diesen Drücken werden dann in Abschnitt 3.3.2 aus der Druckabhängigkeit der Strukturparameter die Übergangsdrücke abgeschätzt.

#### 3.3.1 Bestimmung des zu einer Struktur gehörenden Drucks

Wie schon in Abschnitt 2.2.3 gesehen, ist der Spannungstensor diagonal mit den Diagonalkomponenten  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$ , die bei hydrostatischen Bedingungen gleich dem äußeren Druck  $p$  sind. Da bei den vorliegenden Relaxationen die Kräfte auf die Atome verschwinden und die zugehörigen Spannungstensoren diagonal mit gleichen Komponenten sind, kann man den aus dem Spannungstensor gewonnenen hydrostatischen Druck verwenden. Zunächst sollte man aber untersuchen, wie groß die Abweichungen zum Druck aus der Murnaghan- und Vinet-Zustandsgleichung sind. Es stellte sich heraus, daß für BCT und SH im Volumenbereich um die entsprechenden Gleichgewichtsvolumen der Unterschied zwischen dem Druck aus dem Spannungstensor und den Drücken aus den Zustandsgleichungen eher gering ist. Für höhere Drücke, also weiter entfernt von den Gleichgewichtskonfigurationen, sind die Abweichungen größer. Dennoch sind sie geringer als der Unterschied zwischen den beiden Zustandsgleichungen. Insgesamt sind die Druckwerte aus dem Spannungstensor zuverlässig.

Da die Murnaghan-Zustandsgleichung analytisch in  $p$  ist (siehe Abschnitt 2.3), erlauben die Druckwerte aus dem Spannungstensor und die somit gewonnene Enthalpie  $H = E + pV$  neben der Anpassung an die Standard-Funktion  $E(V)$  weitere Anpassungen an die Funktionen  $H(p)$ ,  $p(V)$  und  $V(p)$ . Leider weisen die Gleichgewichtsparameter  $V_0$ ,  $B_0$  und  $B'_0$  aus diesen Anpassungen zum Teil gravierende Unterschiede auf. Das kann als Indiz gewertet werden, daß insbesondere die Murnaghan-Zustandsgleichung für Hochdruckphasen keine glaubwürdigen Ergebnisse liefert. Als Erklärung für die Abweichungen von den Zustandsgleichungen kann angeführt werden, daß die Grundannahme  $B = B_0 + PB'_0$ , auf der die Murnaghan-Zustandsgleichung beruht, für höhere Drücke nicht mehr ideal erfüllt ist. Ebenso ist die Grundannahme der Vinet-Zustandsgleichung, daß die Energie in Abhängigkeit vom Atomabstand eine

quadratische Funktion ist, nur in der Nähe des Energieminimums erfüllt. Entfernt man sich weiter von diesem Minimum, so können verstärkt anharmonische Effekte auftreten. Darauf weist auch die Tatsache hin, daß die Anpassungen variieren, wenn man Stützstellen bei kleinen Volumenwerten wegläßt.

Die in dieser Arbeit betrachteten Hochdruckphasenübergänge besitzen Energien und Drücke, die weiter von den Gleichgewichtskonfigurationen entfernt sind. Daher sind gerade dort die Annahmen der Zustandsgleichungen nicht erfüllt, so daß der aus dem Spannungstensor ermittelte Druck demjenigen, der mittels Zustandsgleichungen berechnet werden kann, vorgezogen werden muß. Neben dem hydrostatischen Druck läßt die Verwendung der Komponenten aus dem Spannungstensor auch eine Betrachtung nichthydrostatischer Bedingungen zu.

### 3.3.2 Übergangsdrücke und Hysterese-Effekt I

In diesem Abschnitt wird die Druckabhängigkeit der Strukturparameter der  $\beta$ -tin-, *Imma*- und sh-Phase untersucht. Die Übergangsdrücke werden abgeschätzt, indem der Stabilitätsbereich der *Imma*-Phase betrachtet wird. Hierbei wird nur die Relaxation der BCO-Struktur ausgewertet, da in dieser Struktur alle drei Phasen,  $\beta$ -tin, *Imma* und sh, reproduziert werden (siehe Abbildungen 3.1 und 3.2). Da zur Bestimmung der Gleichgewichtskonfiguration (bei vorgegebenem Volumen) alle Strukturparameter relaxiert werden, ist Gleichung (2.14) erfüllt innerhalb einer geringen Abweichung von 0.1 kbar für Si und 0.05 kbar für Ge, deren Ursprung in der Numerik liegt. Diese Abweichungen sind auch geringer als der Fehler, der durch die Pulay-Drücke gemacht wird.

Die Druckabhängigkeit ausgewählter Strukturparameter für Si und Ge ist in den Abbildungen 3.5 und 3.6 gezeigt. Zunächst fällt deutlich eine Unstetigkeit der Parameter zwischen der *Imma*- und der sh-Phase auf. Die Parameter der *Imma*-Phase sind hervorgehoben als spezielle Werte der relaxierten BCO-Struktur. Sowohl für Si als auch für Ge scheint der Phasenübergang  $\beta$ -tin  $\rightarrow$  *Imma* kontinuierlich zu sein. Während die Ergebnisse für die Volumenabhängigkeit der Strukturparameter für Si mit LDA und GGA (Siehe Abbildung 3.1) sehr ähnlich waren, ist deren Druckabhängigkeit deutlich verschieden. Das spiegelt sich insbesondere in einer stark unterschiedlichen Druckregion wieder, in der die einzelnen Phasen stabil sind. Hierbei werden die Drücke mit LDA deutlich unterschätzt, während die GGA-Werte näher an den experimentellen Daten liegen. Dieser Tatsache wurde für Ge insofern berücksichtigt, daß dort nur GGA-Rechnungen durchgeführt worden sind. Im Folgenden soll nun stärker auf die GGA-Ergebnisse fokussiert werden.

Die einzelnen Phasen wurden nach Abschnitt 3.2.1 bzw. Anhang A festgelegt. An-

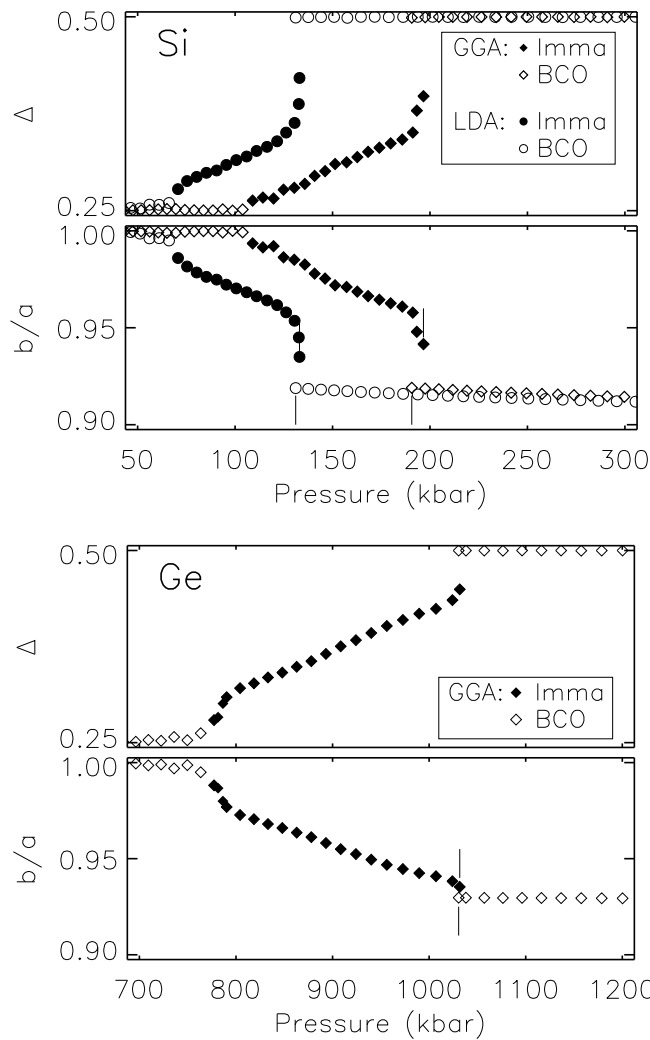


Abbildung 3.5:

**Si (GGA und LDA):** Abhängigkeit der Gitterparameter  $\Delta$  und  $b/a$  vom hydrostatischen Druck. Die Ergebnisse sind mit vollen und leeren Karos für Si (GGA) und mit vollen und leeren Kreisen für Si (LDA) bezeichnet. Die Anfangs- und Endpunkte des Koexistenzgebiets sind durch senkrechte Linien hervorgehoben.

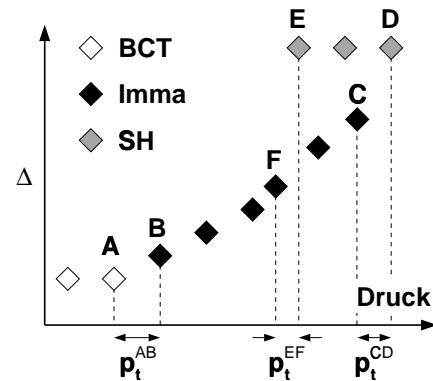
Abbildung 3.6:

**Ge (GGA):** Analog zu Abbildung 3.5 für Ge (GGA).

hand der GGA-Ergebnisse von Si soll nun die Prozedur zur Abschätzung der Übergangsdrücke beschrieben werden (siehe Skizze):

Mit steigendem Druck führt eine freie Relaxation bei 104 kbar zum letzten Mal zu einer BCT-Struktur mit  $\Delta = 0.25$  (Punkt A in der Skizze) und bei 109 kbar zum ersten Mal zu einem Wert der *Imma*-Phase mit  $\Delta \neq 0.25$  (Punkt B in der Skizze). Daher liegt der Übergangsdruck für den  $\beta$ -tin  $\rightarrow$  *Imma*-Phasenübergang zwischen 104 kbar und 109 kbar. Der nächste Phasenübergang ist derjenige von der *Imma*- zur sh-Phase. Wie in den

Abbildungen 3.5 und 3.6 zu sehen ist, gibt es dort einen Überlapp von verschiedenen Strukturen in einem bestimmten Druckbereich, der als Hysterese interpretiert werden kann. Hysterese bedeutet hier, daß der Phasenübergang bei Druckerhöhung bei einem



anderen Übergangsdruck stattfindet als bei Druckerniedrigung. Dieser Effekt wurde zuerst im Experiment für Si gefunden [McM94]. Hier soll der Hysteresis-Effekt wir folgt abgeschätzt werden: Das letzte Auftreten der reinen *Imma*-Phase mit  $\Delta \neq 0.5$  ohne Relaxation der SH-Struktur beim gleichen Druck ist bei 186 kbar (Punkt F in der Skizze). Das erste Auftreten der sh-Phase ist bei 191 kbar (Punkt E), das letzte Auftreten der *Imma*-Phase ist bei 197 kbar (Punkt C) und das erste Auftreten der sh-Phase ohne jeglicher *Imma*-Phase parallel ist bei 198 kbar (Punkt D). Somit ist die *Imma*-Phase bei Druckerhöhung stabil bis 197 kbar (Punkt C). Der Phasenübergang *Imma*→sh findet demnach spätestens zwischen 197 und 198 kbar (zwischen C und D) statt. Bei Druckerniedrigung ist die sh-Phase stabil bis 191 kbar, somit tritt der Phasenübergang sh→*Imma* spätestens zwischen 191 und 186 kbar (zwischen E und F) auf. Die auf diese Weise abgeschätzten Übergangsdrücke sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Da in den folgenden Abschnitten die Übergangsdrücke auch noch mit anderen Methoden ermittelt werden, findet ein Vergleich aller hier gewonnenen Ergebnisse mit Resultaten aus in der Literatur verfügbaren experimentellen und theoretischen Arbeiten in Abschnitt 3.8 statt.

Si		$p_t$ (kbar)	
$\beta$ -tin↔ <i>Imma</i>	GGA	104–109 (↑↓)	
	LDA	66–71 (↑↓)	
<i>Imma</i> ↔sh	GGA	197–198 (↑)	186–191 (↓)
	LDA	133–138 (↑)	131 (↓)
Ge		$p_t$ (kbar)	
$\beta$ -tin↔ <i>Imma</i>	GGA	750–763 (↑↓)	
<i>Imma</i> ↔sh	GGA	1032 (↑)	1031–1029 (↓)

Tabelle 3.2:  
Übergangsdrücke  $p_t$  bei Druckerhöhung (↑) und Druckerniedrigung (↓) für die Phasenübergänge  $\beta$ -tin→*Imma*→sh aus den Abbildungen 3.5 und 3.6

### 3.4 Ordnung der Phasenübergänge

Sowohl bei festgehaltenem als auch bei relaxiertem inneren Parameter  $\Delta$  führt eine Relaxation der Gitterparameter bei festem Volumen zu hydrostatischen Bedingungen. Allein aufgrund des Drucks kann aber keine Aussage gemacht werden, welche der unter hydrostatischen Bedingungen lokal stabilen Strukturen auch global stabil ist. Nur diese kann wirklich im Experiment beobachtet werden. Um die globale Stabilität festzustellen, muß man das entsprechende thermodynamische Potential betrachten. Für druckinduzierte Phasenübergänge ist dieses die freie Enthalpie (Gibbs free energy), die hier nur in Form der Enthalpie  $H = E + pV$  zugänglich ist (siehe dazu auch Abschnitt 2.2). Zur Berechnung dieser Enthalpie wurde die Energie  $E(V)$  der relaxierten

Struktur mit dem Volumen  $V$  und der hydrostatische Druck aus Gleichung (2.13) und (2.14) verwendet.

Im Folgenden werden die Phasenübergänge gemäß der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen zweiten Methode untersucht, um die Übergangsdrücke zu bestimmen und die Ordnung der Phasenübergänge herauszufinden. Die Enthalpie als Funktion des Drucks und deren erste Ableitung für Ge sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

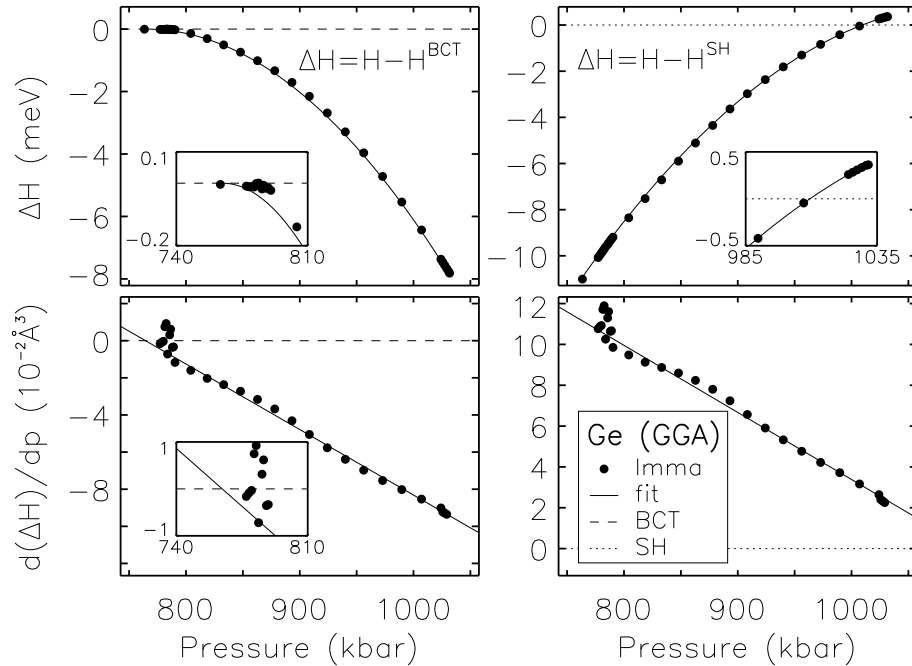


Abbildung 3.7:

**Ge (GGA):** Enthalpie (oben) und Ableitung der Enthalpie nach dem Druck (unten) als Funktion des Drucks, reduziert um die entsprechenden Werte von BCT (rechts) und SH (links). Die durchgezogene Linien haben eine quadratische (oben) bzw. lineare (unten) Abhängigkeit vom Druck.

Um die Enthalpieunterschiede besser sichtbar zu machen, wurden die Werte im Fall des  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{Imma}$ -Übergangs um die BCT-Werte reduziert,

$$\Delta H(p) = H(p) - H^{\text{BCT}}(p) \quad , \quad (3.1)$$

und im Fall des  $\text{Imma} \rightarrow \text{sh}$ -Übergangs um die SH-Werte,

$$\Delta H(p) = H(p) - H^{\text{SH}}(p) \quad . \quad (3.2)$$

Die Ableitungen im unteren Feld wurden aus den reduzierten Kurven berechnet. Die Ableitung der *Imma*-Werte (gefüllte Kreise) wurde mit Hilfe von Differenzenquotienten

ermittelt, die durchgezogene Linie ist eine lineare Anpassung an diese Daten. Dabei wurden nur Stützstellen verwendet, die numerisch stabil sind (790–1030 kbar). Eine Integration dieser linearen Funktion führt zu den Kurven, die bei den  $\Delta H(p)$ -Werten im oberen Feld eingezeichnet sind. Diese Kurven sind konsistent mit den Stützstellenwerten. Im Druckbereich  $p < 790$  kbar zeigen die Ableitungen der Enthalpiedifferenzen starke Fluktuationen, die auf leichte Schwankungen in der zugehörigen Enthalpie zurückzuführen sind, welche im Bereich des numerischen Rauschens liegen.

Beim *Imma*→sh-Phasenübergang (rechte Felder von Abbildung 3.7) schneiden sich die Enthalpiekurven bei einem Übergangsdruck von  $p_t = 1009$  kbar. Daher handelt es sich hierbei um einen Phasenübergang erster Ordnung. Die Änderung in der ersten Ableitung in diesem Punkt ist der Volumensprung  $\Delta V(p_t)$  und kann direkt aus der Abbildung abgelesen werden. Beim  $\beta$ -tin→*Imma*-Phasenübergang (linke Felder von Abbildung 3.7) liegen die Enthalpiekurven in der Region, in der der Phasenübergang erwartet wird, sehr eng beieinander. Aufgrund des numerischen Rauschens kann nicht eindeutig entschieden werden, ob dieser Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung ist. Daher müssen beide Ordnungen in Betracht gezogen werden. Nimmt man einen Phasenübergang zweiter Ordnung an, so erhält man den Übergangsdruck aus dem Schnittpunkt der  $dH/dp$  Kurven. Ein exakter Wert unter der Annahme eines Phasenübergangs erster Ordnung durch Betrachtung eines Schnittpunkts der Enthalpiekurven kann aufgrund des numerischen Rauschens in der Enthalpie nicht gegeben werden. Daher kann nur eine grobe Abschätzung des Übergangsdrucks gegeben werden, indem die glaubwürdigen Werte extrapoliert werden. Für diesen abgeschätzten Übergangsdruck kann dann auch ein zugehöriger Volumensprung angegeben werden.

Analog lassen sich auch Ergebnisse für Si berechnen. Sowohl für Si als auch für Ge sind die Werte für die Übergangsdrücke  $p_t$ , die Volumensprünge  $\Delta V$  und die relativen Volumensprünge  $\Delta V/V_0^{cd}$  zwischen der Niedrig- und der Hochdruckphase in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Neben diesen Ergebnissen sind auch die entsprechenden Ordnungen der Phasenübergänge aufgeführt. Außer den Übergängen  $\beta$ -tin→*Imma* und *Imma*→sh wurden auch die Größen für den erste Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin bestimmt. Dieser ist eindeutig erster Ordnung mit einem Schnittpunkt der entsprechenden Enthalpiekurven und deutlichem Volumensprung.

Die Volumensprünge für Si, wenn man den Phasenübergang  $\beta$ -tin→*Imma* als von erster Ordnung annimmt, sind sehr klein im Vergleich zu den Volumensprüngen der anderen Phasenübergänge erster Ordnung. Für Si mit GGA wird sogar eine Volumenvergrößerung festgestellt. Daraus läßt sich schließen, daß der Phasenübergang  $\beta$ -tin→*Imma* mit großer Wahrscheinlichkeit zweiter Ordnung ist.



Tabelle 3.3:

Übergangsdrücke ( $p_t$ ), Ordnungen ( $ord$ ), Volumensprünge ( $\Delta V$ ) und relative Volumensprünge ( $\Delta V/V_0^{cd}$ ) für die Phasenübergänge  $cd \rightarrow \beta\text{-tin} \rightarrow Imma \rightarrow sh$  in Si (GGA und LDA) und Ge (GGA)

		ord	$p_t$ (kbar)		$\Delta V(\text{m}\text{\AA}^3)$		$\Delta V/V_0^{cd}$ (%)	
			GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
$\text{cd}\rightarrow\beta\text{-tin}$	Si	1	121	79	8136	8583	20.0	22.0
	Ge	1	96	–	7508	–	15.7	–
$\beta\text{-tin}\rightarrow Imma$	Si	2	108	65	0	0	0	0
	Si	1	103	71	–1.2	10.1	<0.05	<0.05
	Ge	2	765	–	0	–	0	–
	Ge	1	792	–	9.5	–	<0.05	–
$Imma\rightarrow\text{sh}$	Si	1	189	127	301.4	317.3	0.7	0.8
	Ge	1	1009	–	30.7	–	0.1	–

Für Ge sind die Volumensprünge für die Übergänge  $\beta\text{-tin} \rightarrow Imma$  und  $Imma \rightarrow sh$  erster Ordnung in der gleichen Größenordnung. Der Wert für den Übergangsdruck  $p_t$  von 792 kbar ist aber größer als diejenigen aus der Abschätzung im vorangegangenen Abschnitt (750–763 kbar). Eine Überschätzung des Übergangsdrucks führt hier zu einer Überschätzung von  $\Delta V$ . Ein möglicher Grund für die Überschätzung des Übergangsdrucks hier ist, daß die glaubwürdigen Datenpunkte zu weit weg vom Phasenübergang liegen. Ebenso ist der Wert von  $p_t$  für den Phasenübergang  $Imma \rightarrow sh$  kleiner als die Abschätzung, was zu einer Unterschätzung des Volumensprungs in diesem Fall führt. Insgesamt kann man für Ge hier nicht eindeutig entscheiden, ob der Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung ist. Da aber Si und Ge ein ähnliches Verhalten zeigen, ist es wahrscheinlicher, daß der Phasenübergang  $\beta\text{-tin} \rightarrow Imma$  zweiter Ordnung ist.

Die Ordnung der Phasenübergänge ist auch im Einklang mit den gruppentheoretischen Betrachtungen von Boccara [Boc68]. Demnach liegt ein Phasenübergang erster Ordnung zwingend vor, wenn die Ordnung der Punktgruppe ein Drittel der Ordnung der Punktgruppe der anderen Phase ist. Der Phasenübergang kann zweiter Ordnung sein, wenn die Ordnung der Punktgruppe der einen Phase halb so groß ist wie die Ordnung der Punktgruppe der anderen Phase. Wie man der Aufstellung in Abschnitt 2.1.3 entnehmen kann, ist die Ordnung der  $cd$ -Phase 48 und die der  $\beta\text{-tin}$ -Phase 16. Demnach liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor. Die Ordnung der Punktgruppe der  $Imma$ -Phase ist 8, also kann der Phasenübergang  $\beta\text{-tin} \rightarrow Imma$  zweiter Ordnung sein. Die Punktgruppenordnung der  $sh$ -Phase ist 24, also findet der  $sh \rightarrow Imma$ -Übergang

und somit auch der *Imma*→sh-Übergang in erster Ordnung statt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den vorliegenden Resultaten.

Vergleicht man die Übergangsdrücke für  $cd \rightarrow \beta$ -tin mit denen der anderen Phasen in Si, so fällt auf, daß der Übergangsdruck für den zweiten Phasenübergang niedriger ist als für den ersten. Das ist an sich ein Widerspruch. Beachtet man aber die Tatsache, daß beide Phasenübergänge in einer sehr engen Druckregion stattfinden und daß kleine Fehler in der Energieberechnung die Übergangsdrücke maßgeblich beeinflussen können, so folgt daraus, daß numerische Fehler zum Effekt einer falschen Phasensequenz führen können. Da für Ge die verschiedenen Übergangsdrücke nicht so dicht liegen, ist die Gefahr solcher Fehler geringer.

Eine Diskussion der in diesem Abschnitt gewonnenen Ergebnisse und ein Vergleich mit Werten aus dieser Arbeit und aus anderen Referenzen findet sich in Abschnitt 3.8.

### 3.5 Energie- und Druckflächen I: Barrieren

Bei Phasenübergängen erster Ordnung muß immer eine Energiebarriere überwunden werden, die auf dem Reaktionsweg zwischen der einen und der anderen Phase liegt. Da die Phasenübergänge hier druckinduziert sind, handelt es sich um Enthalpiebarrieren. Derartige Enthalpiebarrieren sollen nun in diesem Abschnitt bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden mehrdimensionale Energie- und Druckflächen, d. h. die Energie bzw. der Druck in Abhängigkeit von den Strukturparametern  $V$ ,  $c/a$  und  $b/a$ , ausgewertet. Zur Berechnung dieser Flächen wird nur der innere Parameter  $\Delta$  relaxiert, so daß die Druckfläche nichthydrostatisch ist und der Druck in Form des mittleren Drucks  $p_0 = \frac{1}{3}(p_x + p_y + p_z)$  angegeben ist (siehe Abschnitt 3.3.1). Die zugehörigen Enthalpieflächen erhält man durch stützstellenweise Berechnung der Enthalpie

$$H(V, c/a, b/a) = E(V, c/a, b/a) + V p_0(V, c/a, b/a) \quad . \quad (3.3)$$

Die Bedingung  $p_x = p_y = p_z$  bestimmt hydrostatischen Druck, d. h. unter hydrostatischen Bedingungen stabile Regionen oder Punkte in Abbildung 3.11 sind gekennzeichnet durch Schnittpunkte der drei Kurven  $p_x = p_y$ ,  $p_y = p_z$  und  $p_z = p_x$ .

In diesem Abschnitt wird zunächst ein Verfahren zur Bestimmung von Enthalpiebarrieren anhand des Phasenübergangs  $cd \rightarrow \beta$ -tin in Abschnitt 3.5.1 beschrieben und dann für die Phasenübergänge  $\beta$ -tin→*Imma*→sh in Abschnitt 3.5.2 erweitert.

#### 3.5.1 Enthalpiebarriere zwischen $cd$ und $\beta$ -tin

Hier soll nun die Enthalpiebarriere zwischen der  $cd$ - und der  $\beta$ -tin-Phase bestimmt werden. Da für beide Phasen  $b/a = 1$  und  $\Delta = 0.25$  gilt, reduziert sich der Parametersatz

auf die freien Parameter  $c/a$  und  $V$ , wodurch nur eine zweidimensionale Energiefläche  $E(V, c/a)$  betrachtet werden muß.

Allgemein sind viele Arten von Reaktionen Phasenübergänge erster Ordnung mit einer Energiebarriere, die überwunden werden muß. Für die meisten Reaktionen, wie zum Beispiel chemische Reaktionen, Adsorptionsprozesse, Übergänge zwischen Molekülkonfigurationen, usw. handelt es sich dabei um eine Barriere der Gesamtenergie  $E$ , die zwischen zwei lokalen Energieminima in der zugehörigen Energiefläche liegt. Für diese Art von Übergängen kann der Reaktionsweg und die Energiebarriere gefunden werden, indem Standardmethoden wie die Gummibandmethode (engl. nudged-elastic-band method) [Mil95, Jon98] verwendet werden. In diesen Methoden wird der Pfad niedrigster Energie zwischen den beiden lokalen Minima aufgespürt. Zur Anwendung dieser Methoden ist die Existenz von eindeutigen, zu beiden Phasen gehörenden, lokalen Energieminima eine zwingende Voraussetzung.

Nimmt man an, daß der Phasenübergang von der cd- zur  $\beta$ -tin-Phase in Ge ohne Einfluß von äußerem Druck auftreten würde, so wäre die zugehörige Energie die Gesamtenergie mit der Energiefläche, die in Abbildung 3.8 zu sehen ist. Als Reaktionskoordinate wurde hier  $c/a$  gewählt. Wie zu erwarten war, existieren zwei lokale Energieminima, eines bei  $c/a = \sqrt{2}$  und  $V \approx 48$  für cd und eines bei  $c/a = 0.55$  und  $V \approx 38$  für  $\beta$ -tin, mit einem Sattel dazwischen. Die Bedingung  $p_x = p_y$  ist überall auf der Fläche erfüllt. Die Energieminima und der Sattelpunkt liegen auf der Kurve  $p_x = p_z$ , die hier hydrostatische Bedingungen anzeigt. Die Energiebarriere ist definiert als die Differenz der Energie des Startminimums und derjenigen des Sattelpunkts. Der Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin ist jedoch druckinduziert, so daß das damit verbundene thermodynamische Potential die Enthalpie ist. Die Enthalpiefläche, die zu den beiden Phasen gehört, ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Im Bereich, der hier gezeigt ist, befinden sich keine lokalen Enthalpieminima, daher sind die üblichen Reaktionspfadmethoden hier nicht anwendbar.

Es bestehen aber auch noch andere Möglichkeiten, die Enthalpiebarrieren zu berechnen. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, tritt der Phasenübergang zwischen zwei Phasen  $a$  und  $b$  an einem Übergangsdruck  $p_t$  auf, bei dem  $H^a(p_t) = H^b(p_t)$  gilt. Daher muß man nach Punkten der gleichen Enthalpie entlang der Isobaren in der Enthalpiefläche von Abbildung 3.9 suchen.

Betrachtet man die Isobaren genauer, so erkennt man, daß die Enthalpie entlang einer Isobaren nicht konstant ist und ein Maximum in der Nähe des Energiesattels hat. Um diese Enthalpiebarrieren sichtbar zu machen, wurde in Abbildung 3.10 die Enthalpie bei konstantem mittleren Druck als Funktion der Reaktionskoordinate  $c/a$  aufgetragen. Zur Veranschaulichung wurde die Enthalpie um den Wert am Startpunkt

der Reaktion reduziert, welcher mit  $c/a = \sqrt{2}$  die cd-Phase bestimmt,

$$\Delta H(c/a) = H(c/a) - H(\sqrt{2}) \quad . \quad (3.4)$$

Wie in Abbildung 3.10 zu sehen ist, gibt es nur eine Enthalpielinie bei konstantem Druck, welche die Nulllinie zweimal berührt, was  $H^{\text{cd}}(p) = H^{\beta\text{-tin}}(p)$  entspricht. Der zugehörige Druck ist der Übergangsdruck  $p_t$ . Die Höhe des Maximums dieser Kurve, welches zwischen den beiden Minima liegt, entspricht der Enthalpiebarriere zwischen der cd- und der  $\beta$ -tin-Phase. Darüber hinaus kann man eine Tendenz erkennen, daß die Enthalpiebarriere für den Phasenübergang  $\text{cd} \rightarrow \beta\text{-tin}$  mit zunehmendem Druck abnimmt, da hierfür die Enthalpiedifferenz zwischen dem Minimum bei  $c/a = \sqrt{2}$  der cd-Phase und dem Maximum ausschlaggebend ist. Für einen fiktiven Phasenübergang  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{cd}$  dagegen müßte die Enthalpiedifferenz zwischen dem Minimum der  $\beta$ -tin-Phase bei  $c/a \approx 0.55$  und dem Maximum betrachtet werden. An dieser Stelle ist darauf

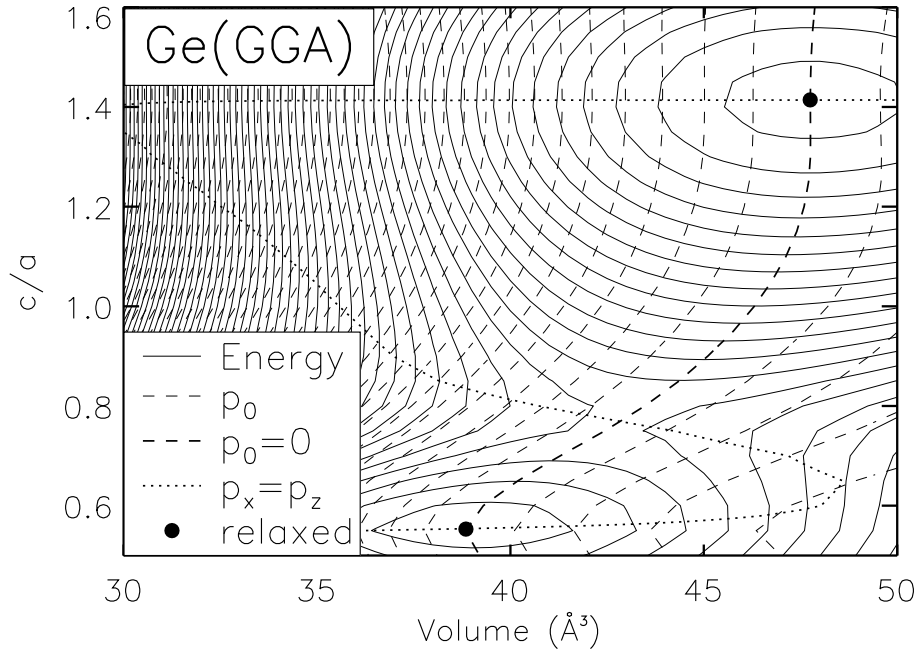


Abbildung 3.8:

**Ge (GGA):** Höhenlinienbild der Energie  $E(V, c/a)$  und des mittleren Drucks  $p_0(V, c/a)$  für den Bereich des Phasenübergangs  $\text{cd} \rightarrow \beta\text{-tin}$  von Ge (GGA). Der Abstand der Höhenlinien beträgt 50 meV für  $E$  und 20 kbar für  $p_0$ . Die Bedingungen  $p_x = p_y$ ,  $b/a = 1$  und  $\Delta = 0.25$  sind auf der ganzen Fläche erfüllt. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Gleichgewichtskonfigurationen der cd- ( $c/a = \sqrt{2}$ ) und der  $\beta$ -tin-Phase ( $c/a = 0.55$ ). Die gepunktete Linie reproduziert hydrostatische Bedingungen.

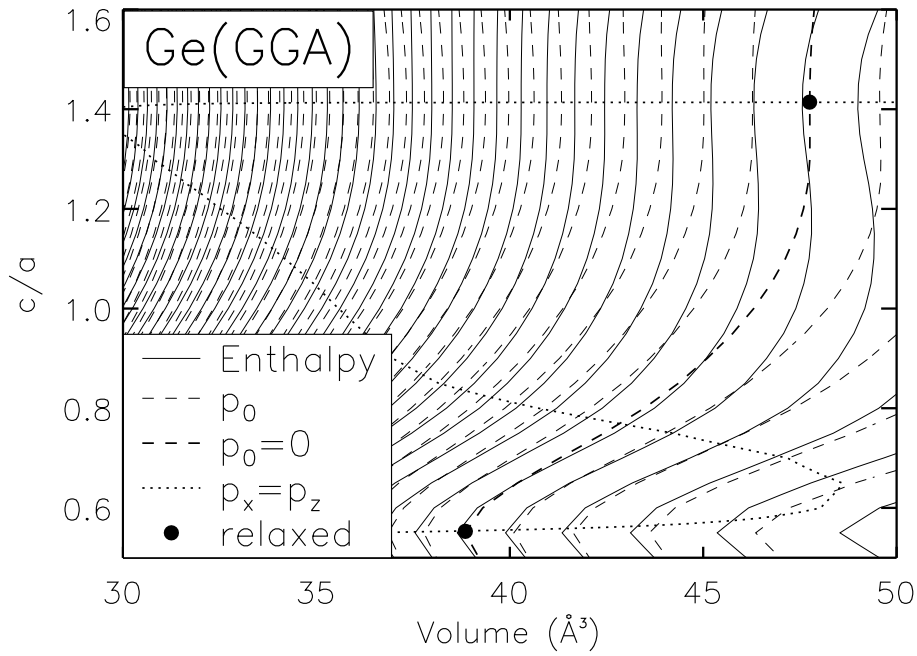


Abbildung 3.9:

**Ge (GGA):** Analog zu Abbildung 3.8 für die Enthalpie  $H(V, c/a)$  von Ge (GGA). Der Abstand der Höhenlinien beträgt 500 meV.

hinzuweisen, daß nur drei Punkte auf jeder dieser Linien hydrostatischen Bedingungen entsprechen, während die anderen nur die Bedingung  $p_x = p_y$  erfüllen.

Ähnliche Auswertungen wurden auch für Si durchgeführt. Insgesamt ergibt sich für die Höhe der Enthalpiebarriere von Ge mit GGA ein Wert von 413 meV, von Si mit LDA von 508 meV und von Si mit GGA von 515 meV. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit früheren Berechnungen [Gaa04a]. Auch hier ist die Enthalpiebarriere von Ge wieder kleiner als die von Si. Alle diese Barrieren sind im Vergleich zur thermischen Anregungsenergie bei Raumtemperatur von  $k_B T = 25$  meV relativ groß.

Eine weniger detaillierte Analyse der Enthalpiebarrieren zwischen der cd- und der  $\beta$ -tin-Phase von Si wurde von Mizushima *et al.* [Miz94] vorgenommen, wobei für sie als Kriterium für den Phasenübergang ein Schnittpunkt der analog normierten Enthalpielinie bei konstantem Druck mit der Nulllinie beim  $c/a$ -Verhältnis der Gleichgewichtskonfiguration der  $\beta$ -tin-Struktur galt. Eine Begründung für diese Wahl lieferten sie nicht. Mit ihren Rechnungen, bei denen zum einen ein empirisches Tersoff-Modellpotential, zum anderen ab-initio-Methoden mit LDA verwendet wurden, erhielten sie mit ihrer Konstruktion einen Übergangsdruck von 127 bzw 78 kbar und zugehörige Enthalpiebarrieren von 300 bzw. 200 eV.

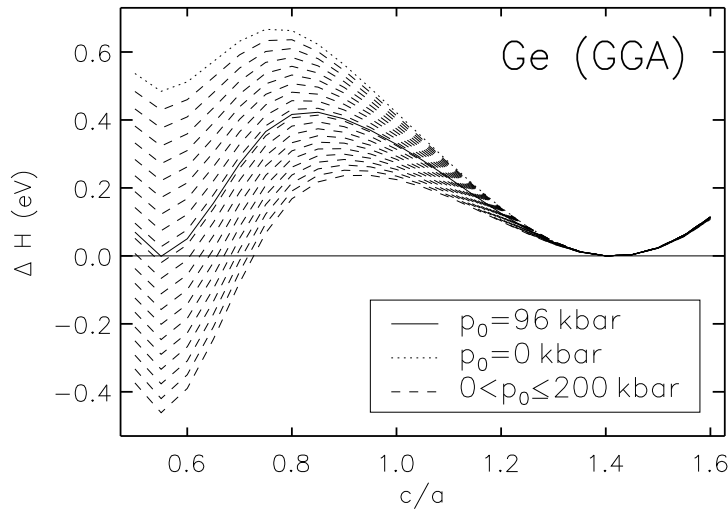


Abbildung 3.10:

**Ge (GGA):** Reduzierte Enthalpie für konstante, mittlere Drücke  $p_0$  als Funktion der Reaktionskoordinate  $c/a$  für Ge. Die durchgezogene Linie bezeichnet den Übergangsdruck des Phasenübergangs  $cd \rightarrow \beta$ -tin. Der Abstand der gestrichelten Linien ist 10 kbar.

### 3.5.2 Enthalpiebarriere zwischen *Imma* und sh

Die Bestimmung der Enthalpiebarriere zwischen der  $cd$ - und der  $\beta$ -tin-Phase war vergleichsweise einfach, da neben dem Volumen nur das  $c/a$ -Verhältnis als einziger freier Parameter zu berücksichtigen war. Die Bestimmung der Enthalpiebarriere zwischen den Phasen *Imma* und sh ist jedoch wesentlich schwieriger. Zusätzlich wird auch die Existenz einer Barriere zwischen  $\beta$ -tin und *Imma* überprüft, da das Fehlen einer solchen ein weiteres Indiz für einen Phasenübergang zweiter Ordnung von  $\beta$ -tin nach *Imma* ist.

Da sich für die  $\beta$ -tin  $\rightarrow$  *Imma*  $\rightarrow$  sh-Phasenübergänge alle Parameter  $c/a$ ,  $b/a$ ,  $b/c$  und  $\Delta$  verändern, wurde zunächst die Gesamtenergie für Parametersätze ( $V, c/a, b/a$ ) berechnet, wobei der innere Parameter  $\Delta$  für jeden Satz relaxiert wurde. Für feste Volumenwerte sind Energiehöhenlinienbilder in Abbildung 3.11 für Ge gezeigt.

In den Einzelbildern sind die Orte, an denen jeweils zwei Komponenten des diagonalen Spannungstensors gleich sind, mit gestrichelten, gepunkteten und gestrichpunkteten Linien gekennzeichnet. Hydrostatische Bedingungen liegen nur an Stellen vor, an denen sich alle drei oben beschriebenen Linien schneiden. Als Vergleich wurden auch die relaxierten Werte aus Abschnitt 3.2 mit gefüllten Kreisen eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist sehr gut. An den wenigen Stellen, an denen leichte Abweichungen zu sehen sind, sind diese innerhalb der numerischen Genauigkeit. Auffallend ist weiterhin, daß sich für  $V = 24.0 \text{ \AA}^3$  die drei Kurven mehr als einmal schneiden. Das kann als Hinweis auf einen mehrdeutigen Druck-Volumen-Zusammenhang gewertet werden, da in diesem Fall für ein festes Volumen ein zweites lokales Energieminimum in der entsprechenden Energiefläche vorhanden sein kann, das aber hier numerisch nicht mehr aufgelöst werden kann.

Um die Enthalpiebarrieren nun analog zum Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin zu berechnen, muß ein weiterer Parameter eliminiert werden. Das geschieht, indem zwei der

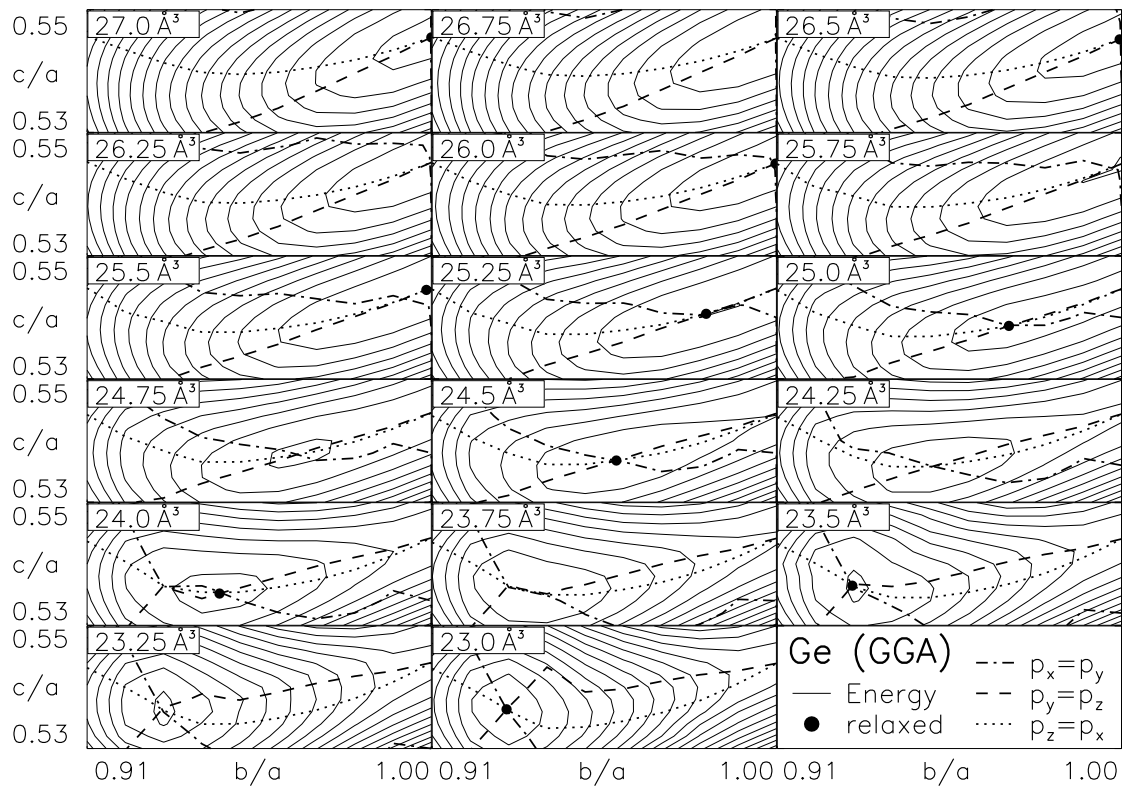


Abbildung 3.11:

**Ge (GGA):** Höhenlinienbild der Energie  $E(b/a, c/a)$  für Volumen notiert in den Einzelbildern. Der Abstand der Höhenlinien beträgt 2 meV. Die gefüllten Kreise markieren die relaxierten Gleichgewichtspositionen. Hydrostatische Bedingungen werden durch Schnittpunkte aller Linien  $p_x = p_y$ ,  $p_y = p_z$  und  $p_z = p_x$  angezeigt.

Komponenten des diagonalen Spannungstensors als gleich vorausgesetzt werden. In diesem Fall wurde  $p_x = p_z$  gewählt, da diese Kurven vergleichsweise glatt sind und daher eine größere numerische Genauigkeit versprechen. Ebenso hätte auch eine der anderen Relationen ( $p_x = p_y$  oder  $p_y = p_z$ ) verwendet werden können, wodurch möglicherweise andere explizite Abhängigkeiten weggefallen wären. Mit dieser Wahl hier läßt sich die Abhängigkeit der Energie vom  $c/a$ -Verhältnis eliminieren, so daß man nun eine Energiefläche  $E(V, b/a)$  entlang der Linien  $p_x = p_z$  interpolieren kann, die nur noch implizit auch von  $\Delta$  und  $c/a$  abhängt. Ebenso kann man auch den Druck interpolieren, also  $p_0(V, b/a)$ , so daß man durch punktweise Addition die Enthalpie  $H(V, b/a) = E(V, b/a) + p_0(V, b/a)V$  berechnen kann. Auf diese Weise bekommt man also eine Enthalpiefläche, die nur von zwei Parametern abhängig ist, nämlich  $V$  und  $b/a$ , und für die zwei Komponenten des diagonalen Spannungstensors gleich sind, was

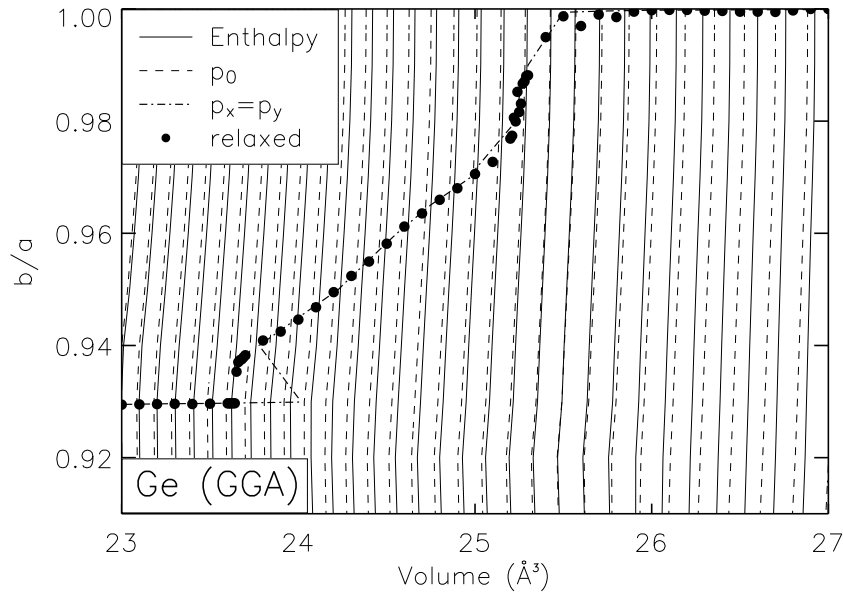


Abbildung 3.12:

**Ge (GGA):** Höhenlinienbild der Enthalpie  $H(V, b/a)$  und des mittleren Drucks  $p_0(V, b/a)$ . Der Abstand der Höhenlinien beträgt 300 meV für  $H$  und 20 kbar für  $p_0$ . Die Bedingung  $p_x = p_z$  ist auf der ganzen Fläche erfüllt. Die strichpunktierte Linie bezeichnet hydrostatische Bedingungen.

vollständig analog zur Fläche in Abbildung 3.9 ist. Diese Enthalpiefläche ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

Als ein Vergleich sind in dieser Abbildung wieder die relaxierten Werte aus Abschnitt 3.2 mit gefüllten Kreisen eingezeichnet. Sie liegen alle auf der Kurve  $p_x = p_y$ , welche hier hydrostatische Bedingungen reproduziert. Numerische Instabilitäten führen besonders im Bereich von  $V = 23.5 \text{ \AA}^3$  bis  $V = 24.0 \text{ \AA}^3$  bzw.  $b/a = 0.93$  bis  $b/a = 0.94$  zu Abweichungen, welche aber geringer sind als ein Abstand von 1 kbar von der hydrostatischen Linie. Die Tendenz, in diesem Bereich eine S-förmige Kurve auszubilden ist aber auch bei den relaxierten Werten gegeben. Hier ist nur die Ausprägung zu gering, so daß sie bei der Auflösung der Abbildung nicht erkennbar ist. Die Ursachen für die Abweichungen der relaxierten Werte von der hydrostatischen Linie liegen zum einen in den Relaxationen, die zum Teil die jeweiligen Energieminima aufgrund ihrer Flachheit nicht exakt treffen. Zum anderen resultiert die hydrostatische Linie aus einer Interpolation aus den Energieflächen, was ebenfalls numerische Fehler verursacht.

Nun soll die Enthalpiebarriere bestimmt werden. Die Reaktionskoordinate ist durch die Enthalpiefläche zu  $b/a$  vorgegeben. An dieser Stelle könnte man auch  $\Delta$  als Reaktionskoordinate verwenden, was aber zu einer zusätzlichen Interpolation führt und somit zu zusätzlichen numerischen Ungenauigkeiten. Die Prozedur zur Berechnung der



Enthalpiebarrieren verläuft völlig analog zum Fall  $cd \rightarrow \beta$ -tin. Die Enthalpie für gegebenen mittlere Drücke als Funktion der Reaktionskoordinate  $b/a$  ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Neben Ge wurde hier auch Si untersucht. Die Ergebnisse von Si mit LDA und mit GGA sind sehr ähnlich, daher ist ein zu Abbildung 3.13 analoges Bild nur für Si mit GGA in Abbildung 3.14 zu sehen.

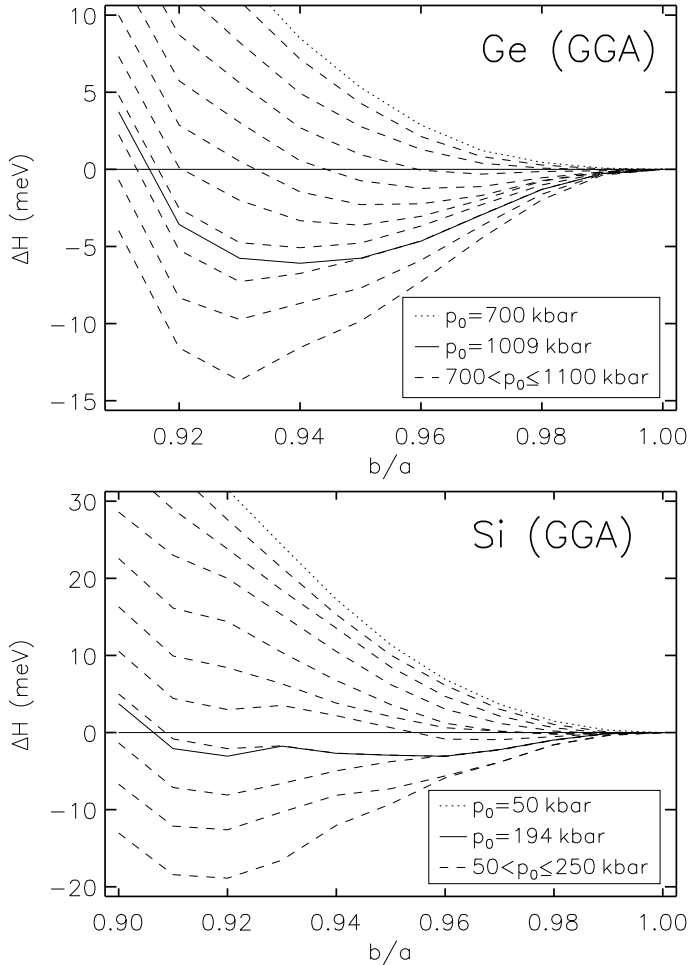


Abbildung 3.13:

**Ge (GGA):** Reduzierte Enthalpie bei konstanten, mittleren Drücken in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate  $b/a$  für Si. Die durchgezogene Kurve gehört zum Übergangsdruck, der in Abschnitt 3.4 ermittelt wurde. Der Abstand zwischen den gestrichelten Linien beträgt 40 kbar.

Abbildung 3.14:

**Si (GGA):** Analog zu Fig. 3.13 für Ge. Der Abstand zwischen den gestrichelten Linien beträgt 20 kbar. Die durchgezogene Linie kennzeichnet den hier gefundenen Übergangsdruck.

Da für die *Imma*-Phase das  $b/a$ -Verhältnis um den Wert  $b/a = 0.95$  variiert, ist es als Reduzierungsgrundlage ungeeignet. Daher wurde die Reduzierung bezüglich der  $\beta$ -tin-Phase mit  $b/a = 1$  vorgenommen,

$$\Delta H(b/a) = H(b/a) - H(1.0) \quad . \quad (3.5)$$

Zunächst soll auf Abbildung 3.14 näher eingegangen werden. Die gepunktete Linie in diesem Bild entspricht einem Druck, bei dem die Enthalpie ein lokales Minimum für die  $\beta$ -tin-Phase bei  $b/a = 1.0$  hat. Mit steigendem Druck findet man bei etwa 130 kbar einen Übergang zur *Imma*-Phase mit  $b/a = 0.98$ . Dieser Übergang zeichnet sich dadurch aus, daß das lokale Energieminimum sehr breit und flach wird. Dann

bildet sich das Minimum für *Imma* ohne eine Barriere entstehen zu lassen. Damit ist ein kontinuierlicher Übergang möglich. Oberhalb von etwa 150 kbar taucht ein weiteres Enthalpieminimum bei  $b/a = 0.92$  auf, welches zur sh-Phase gehört. Bei einem Druck von 194 kbar liegen die beiden Minima bei der gleichen Enthalpie und es kann daher ein Phasenübergang stattfinden. Die Enthalpiebarriere zwischen der *Imma*- und der sh-Phase ist überraschender Weise sehr gering, nämlich 1.2 meV für Si mit GGA (1.3 meV bei  $p_t = 133$  kbar für Si mit LDA). Für höhere Drücke ist die sh-Phase stabil. Die Übergangsdrücke hier unterscheiden sich leicht von den Werten, die in Abschnitt 3.3 und Abschnitt 3.4 gefunden worden sind. Berechnet man die Enthalpiebarrieren aber bezüglich dieser Druckwerte, so unterscheidet sie sich nicht wesentlich.

Für Ge dagegen kann man in Abbildung 3.13 keine Barrieren innerhalb der hier gegebenen Auflösung (etwa 0.1 meV) erkennen. Da der Phasenübergang *Imma*→sh aber auf jeden Fall erster Ordnung ist, muß die zugehörige Enthalpiebarriere existieren, aber kleiner als 0.1 meV sein. Da die Barriere für Si schon sehr klein ist und für den Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin die Barriere von Ge kleiner als die von Si ist, ist das durchaus im Bereich des Möglichen. Im übrigen wird sich in Abschnitt 3.6.2 zeigen, daß die Enthalpiebarriere bei größerem Druck kleiner wird, so daß die Reduzierung der Barriere bei einem Druck von ca 200 kbar zu einem Druck von etwa 1000 kbar beachtlich sein wird. Mit einem dichteren Netz von Stützstellen und der Berechnung von einer größeren Anzahl von Energieflächen für feste Volumen sollte es dennoch möglich sein, die Enthalpiebarriere zwischen *Imma* und sh sichtbar zu machen, was aber an dieser Stelle zu weit führen würde.

Alle Enthalpiebarrieren, die hier für den *Imma*→sh-Übergang gefunden worden sind, sind sehr viel kleiner als die thermische Anregungsenergie bei Zimmertemperatur von  $k_B T \approx 25$  meV. Daher sollten Experimente, die bei Zimmertemperatur durchgeführt werden, nicht in der Lage sein zwischen einem Phasenübergang erster und zweiter Ordnung zu unterscheiden.

## 3.6 Energie- und Druckflächen II: Stabilität

In Abschnitt 3.2 wurden BCT-, BCO- und SH-Strukturen relaxiert und in Abschnitt 3.4 die zugehörigen Enthalpien als Funktionen des Drucks ausgewertet. Die Relaxationen selbst führten zu lokal stabilen Strukturen, über deren globale Stabilität nur in Abschnitt 3.4 eine Aussage gemacht werden konnte. Da die Relaxationen bei festem Volumen durchgeführt wurden, führte eine Relaxation der Parameter nur zu dem lokalen Minimum, welches die geringste Energie in der zugehörigen Energiefläche hat. In Abbildung 3.12 war aber zu sehen, daß für einen Volumenwert mehrere lokal sta-

bile Strukturen möglich sein können, die von der Relaxation nicht erreicht werden, da diese das tiefste lokale Minimum der entsprechenden Energiefläche aufspürt. In Abschnitt 3.6.1 soll nun zunächst der vollständige Bereich der lokalen stabilen Strukturen bestimmt und eine obere Abschätzung für den Hystereseeffekt gegeben werden. Im weiteren soll in Abschnitt 3.6.2 die vollständige Zustandsgleichung unter hydrostatischen Bedingungen für den  $cd \rightarrow \beta$ -tin-Übergang ermittelt werden. In Abschnitt 3.7 soll dieses Verfahren auch angewendet werden, um die Zustandsgleichung unter nichthydrostatischen Bedingungen in Abschnitt 3.7 zu erschließen.

### 3.6.1 Hystereseeffekt II

#### Phasenübergang *Imma* $\rightarrow$ sh

Geht man zurück zu Abbildung 3.12, so entsprechen die Strukturen entlang der  $p_x = p_y$ -Linie hydrostatischen Bedingungen, da auf der ganzen Fläche  $p_x = p_z$  erfüllt war. Ist die Bedingung  $p_x = p_y = p_z$  (bei relaxiertem inneren Parameter  $\Delta$ ) erfüllt, so befindet man sich in der mehrdimensionalen Energiefläche an einem Punkt, an dem die inneren Kräfte im Gleichgewicht sind, also an einem lokal stabilen Punkt. Von diesem weiß man zunächst noch nicht, ob es sich um ein lokales Maximum, ein lokales Minimum oder einen Sattelpunkt handelt. Insgesamt sind alle Punkte entlang der Linie  $p_x = p_y$  in Abbildung 3.12 lokal stabil. Daher kann diese Linie dazu verwendet werden, um den Hystereseeffekt qualitativ zu diskutieren. Eine schematische Darstellung des für den Phasenübergang *Imma* $\rightarrow$ sh relevanten Bereichs ist in Abbildung 3.15 gezeigt.

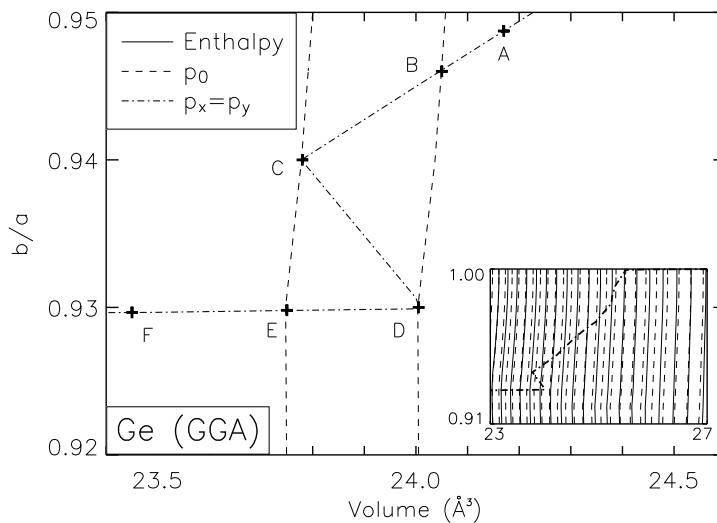


Abbildung 3.15:

**Ge (GGA):** Vergrößerung des Bereichs des *Imma* $\rightarrow$ sh-Phasenübergangs von Abbildung 3.12 (hier verkleinert eingefügt). Die strichpunktierte Linie reproduziert hydrostatische Bedingungen. Die Erklärung zu den markierten Punkten findet sich im Text.

Folgt man nun der Linie  $p_x = p_y$  mit steigendem Druck bzw. kleiner werdendem Volumen, so kommt man von Punkt A bis zu Punkt C. Hier verändert die  $p_x = p_y$ -Linie ihre Richtung. Von C nach D nimmt der Druck wieder ab, so daß dieser Weg bei

Druckerhöhung nicht eingeschlagen werden kann. Dieser Weg würde außerdem über den Energiesattel zwischen den beiden lokalen Energieminima führen. Außerhalb der  $p_x = p_y$ -Linie liegen nur instabile Konfigurationen vor. Um also mit steigendem Druck weiter in einem lokal stabilen Bereich zu bleiben, muß das System einen Phasenübergang vollziehen, indem man von C nach E springt. Bei E herrscht der gleiche Druck wie bei C. Dann kann das System weiter der Linie  $p_x = p_y$  bis F folgen. Umgekehrt kann man mit abnehmendem Druck bzw. größer werdendem Volumen von F bis D gelangen, wo das System dann einen Sprung nach B vollführt. Eine Konsequenz daraus ist, daß der Übergangsdruck bei Druckerhöhung größer sein kann als bei Druckerniedrigung, was beim Hysteresis-Effekt der Fall ist.

Man kann nun aus dieser Kurve erneut den Hysteresis-Effekt abschätzen, wobei es sich hierbei um eine obere Abschätzung handelt, da an den Punkten C bzw. D der Phasenübergang spätestens stattfinden muß. Er kann aber auch schon eher vollzogen werden. Für Ge ergibt sich somit der Wert von 1010 kbar bei Druckerhöhung und 965 kbar bei Druckerniedrigung, was zu einem Überlappbereich der Größe 45 kbar führt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Si gefunden, hier liegt der Übergangsdruck bei Druckerhöhung bei 198 kbar und Druckerniedrigung bei 169 kbar für die GGA-Rechnung und bei 133 kbar bzw. 109 kbar für die LDA-Rechnung.

### Phasenübergang $cd \rightarrow \beta$ -tin

Auch für den Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin zeigt die Kurve, welche hydrostatische Bedingungen anzeigt, einen ähnlichen Verlauf, wie man in Abbildung 3.9 gesehen hat. Der wesentliche Unterschied zu Abbildung 3.12 ist, daß der zu Punkt D analoge Punkt in einem negativen Druckbereich liegt. Dieser Punkt kann durch einfaches Dekomprimieren nicht erreicht werden. Bei 0 kbar ist die Energiebarriere zwischen  $\beta$ -tin und cd immer noch wesentlich größer als die thermische Anregungsenergie, so daß ein spontaner Phasenübergang nicht möglich ist. Das kann als Hinweis auf die Irreversibilität dieses Phasenübergangs gewertet werden.

## 3.6.2 Zustandsgleichung

Während in Abschnitt 3.4 nur der Teil der Zustandsgleichung zugänglich war, der mit Hilfe von Relaxationen erreichbar war, kann man nun entlang der hydrostatischen Bedingungen ein vollständiges Bild der Zustandsgleichung ermitteln. Für den  $cd \rightarrow \beta$ -tin-Übergang von Ge ist dieses in Abbildung 3.16 dargestellt. Hierzu wurden die vollständigen  $V(p)$  und  $H(p)$ -Kurven entlang der  $p_x = p_z$ -Linie aus Abbildung 3.9 interpoliert. Für die Kurve  $\Delta H(p)$  wurde  $H(p)$  um einen linearen Untergrund reduziert, damit der

Unterschied der Funktionen und ihr Krümmungsverhalten deutlich wird. Mit Hilfe der Interpolation wurde die ideale cd-Struktur ( $c/a = \sqrt{2}$ ) innerhalb eines Fehlers von 1% getroffen, daher wird sie hier als CD bezeichnet in Analogie zum Unterschied von sh und SH. Die ausgezeichneten Punkte entsprechen denen aus der schematischen Darstellung in Abbildung 3.15. Neben den Kurven für die CD- und die BCT-Struktur ist auch die Verbindungslinie über den Sattel als gepunktete Linie eingezeichnet.

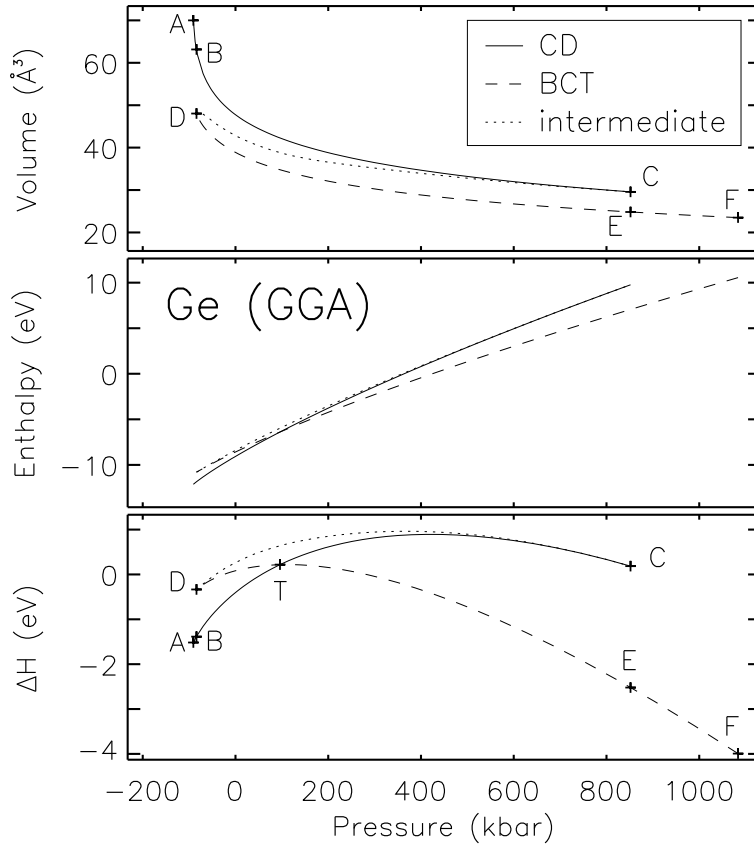


Abbildung 3.16:

**Ge (GGA):** Volumen, Enthalpie und reduzierte Enthalpie als Funktion des hydrostatischen Drucks für Ge. Die markierten Punkte entsprechen den Punkten von Abbildung 3.15. T bezeichnet den Punkt des Phasenübergangs zwischen der cd- und der  $\beta$ -tin-Phase.

Hier findet sich eine Bestätigung der Aussage, daß entlang der hydrostatischen Linie alle Strukturen lokal stabil sind: Alle Teilkurven von  $H(p)$  sind konvex und die  $V(p)$ -Kurven sind streng monoton fallend. Die Bedingung für globale Stabilität verlangt, daß die Enthalpie minimal ist, und somit entsprechen die Teilkurven von A nach T und von T nach F dem global stabilen Bereich. Der Punkt des Phasenübergangs analog zur Maxwell-Konstruktion ist mit T bezeichnet. Das mögliche Koexistenzgebiet ist der Bereich, in dem Überlapp des global stabilen Gebiets mit dem nur lokal stabilen Gebiet stattfindet, was hier von B bzw. D bis E bzw. C ist. Der Hysterese-Effekt kann also seine Ursache im Überdrücken bzw. Unterdrücken des Mediums haben, mit anderen Worten: Bei Druckerhöhung wandert das System entlang der durchgezogenen Linie über den Punkt T hinaus oder bei Druckerniedrigung entlang der gestrichelten Linie, so daß man in den Bereich Zwischen T und C bzw. T und D gelangt. In diesem

Bereich findet man auch eine niedrigere Enthalpiebarriere als beim Übergangsdruck. Eine weitere Erklärung für den Hysterese-Effekt wird in Abschnitt 3.8.2 gegeben. Die Enthalpiebarriere läßt sich aus dieser Abbildung ablesen als die Differenz zwischen der gepunkteten und der durchgezogenen Linie für den Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta\text{-tin}$  und als Differenz zwischen der gepunkteten und der gestrichelten Linie für  $\beta\text{-tin} \rightarrow cd$ . Die druckabhängigen Barrieren sind in Abbildung 3.17 dargestellt.

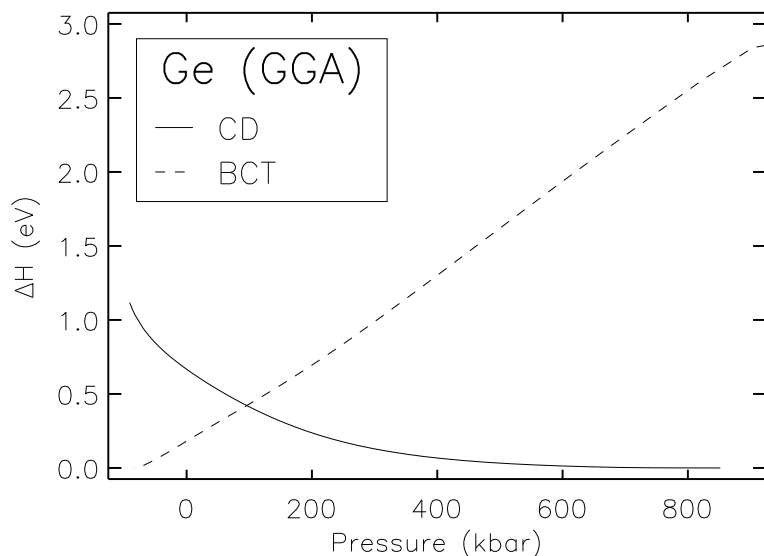


Abbildung 3.17:

**Ge (GGA):** Enthalpiebarrieren  $\Delta H$  für die Phasenübergänge  $cd \leftrightarrow \beta\text{-tin}$ , mit CD als Ausgangspunkt (durchgezogen) und BCT als Ausgangspunkt (gestrichelt). Der Schnittpunkt der beiden Kurven markiert die Enthalpiebarriere beim Punkt T.

In Abbildung 3.17 ist deutlich eine Abnahme der jeweiligen Enthalpiebarrieren beim Über- bzw. Unterdrücken des Mediums zu sehen. Bei 0 kbar besteht aber immer noch eine relativ hohe Barriere für den Übergang  $\beta\text{-tin} \rightarrow cd$ , so daß kein Spontanübergang stattfinden kann.

Analoge Bilder lassen sich auch für den Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta\text{-tin}$  Si erstellen, wobei sich die Aussage qualitativ nicht ändert. Für den  $Imma \rightarrow sh$ -Übergang jedoch war es technisch nicht möglich, die entsprechenden Werte aus den Daten zu extrahieren. Prinzipiell muß dazu die Enthalpiefläche von Abbildung 3.12 ausgewertet werden. Schon im Fall die Enthalpiedifferenzen für diesen Übergang hatte sich gezeigt, daß sie wesentlich kleiner sind als für den  $cd \rightarrow \beta\text{-tin}$ -Übergang und durch mehrmalige Interpolation zu ungenau werden. Eine verlässliche Identifikation der Strukturen innerhalb der vollständigen  $H(p)$  Kurve ist nur mit einem dichteren Netz von Stützstellen zur Interpolation und eventuell höherer Konvergenz möglich.

## 3.7 Nichthydrostatische Bedingungen

Neben dem hydrostatischen Druck läßt die Verwendung der Komponenten aus dem Spannungstensor auch eine Betrachtung nichthydrostatischer Bedingungen zu. Nicht-

hydrostatische Bedingungen können die Übergangsdrücke erniedrigen, was in den Experimenten von Jamieson [Jam63] und Gupta *et al.* [Gup80] beobachtet wurde. Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, sind die Bedingungen selbst bei Verwendung eines druckübertragenden Mediums im Experiment nicht ideal hydrostatisch, so daß die Übergangsdrücke beeinflußt werden können.

In diesem Abschnitt soll nun eine Vorgehensweise beschrieben werden, mit der nichthydrostatische Bedingungen untersucht werden können. Zunächst soll in Abschnitt 3.7.1 der Einfluß von nichthydrostatischen Bedingungen ohne Berücksichtigung von Verzerrungen betrachtet werden. Im folgenden Abschnitt 3.7.2 wird die Enthalpie mit Hilfe der Spannungs-Verzerrungsrelation aus Gleichung (2.29) berechnet und in Abschnitt 3.7.3 zur Bestimmung der Übergangsdrücke unter nichthydrostatischen Bedingungen verwendet. Schließlich wird in Abschnitt 3.7.4 ein Überblick über interessante Arbeiten anderer Gruppen gegeben, welche sich auch mit nichthydrostatischen Bedingungen oder Verzerrungen befaßt haben. Daneben wird ein Vergleich der Ergebnisse anderer Arbeiten mit den Resultaten dieser Arbeit gegeben.

Die durchgeführten Untersuchungen wurden nur für den Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin in Si und Ge vorgenommen, da hier die zugehörige Energiefläche nur von  $V$  und  $c/a$  abhängt, und  $p_x = p_y$  gilt. Somit muß man nur nichthydrostatische Bedingungen der Form  $p_z - p_x = d$  betrachten, wobei  $d$  ein Maß für die Abweichung vom hydrostatischen Fall angibt. Das Verfahren läßt sich aber auch auf die anderen Phasenübergänge  $\beta$ -tin  $\rightarrow Imma \rightarrow sh$  übertragen, indem man wie im vorangegangenen Abschnitt eine zweidimensionale Energie- bzw. Enthalpiefläche für die entsprechenden nichthydrostatischen Bedingungen aus der dreidimensionalen Fläche interpoliert. An dieser Stelle wurde aber darauf verzichtet, da sich schon bei der Berechnung der Enthalpiebarrieren für den  $Imma \rightarrow sh$  Fall gezeigt hat, daß die benötigten Enthalpiedifferenzen nur noch schwer auflösbar sind.

### 3.7.1 Phasenübergänge ohne Verzerrungsenergie

In Abschnitt 3.6.2 wurde beschrieben, wie man eine vollständige Zustandsgleichung für den Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin für hydrostatische Bedingungen aus der entsprechenden Energiefläche  $E(V, c/a)$  erhält. Da neben den Linien  $p_x = p_z$ , welche in diesem Fall die hydrostatischen Bedingungen reproduzieren, auch Linien der Form  $p_z - p_x = d$  zugänglich sind, wurden diese für einen ersten Ansatz verwendet. In Abbildung 3.18 findet sich ein im Vergleich zu Abbildung 3.3 erweitertes Energiehöhenlinienbild für die  $cd$ - bzw.  $\beta$ -tin-Struktur, wobei insbesondere die Linien, die fest vorgegebene nichthydrostatische Bedingungen  $p_z - p_x = d$  beschreiben, eingetragen sind. Auch hier ist nur die CD-Struktur für die  $cd$ -Phase zugänglich.

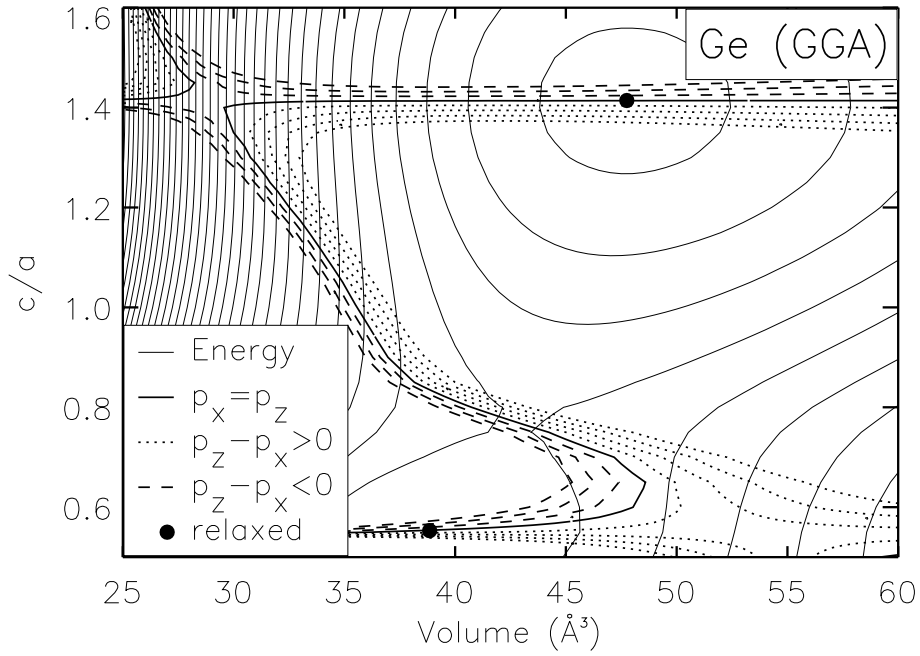


Abbildung 3.18:

**Ge (GGA):** Analog zu Abbildung 3.8 nur mit einem Energiehöhenlinienabstand von 0.2 eV und zusätzlich fest vorgegebenen, nichthydrostatischen Bedingungen, speziell hier  $d = -15, -10, \dots, 20$  kbar entlang der gestrichelten bzw. gepunkteten Linien.

Interpoliert man aus dieser Energiefläche für feste Bedingungen  $p_z - p_x = d$  neben der Energie  $E^{nh}$  auch den zugehörigen mittleren Druck  $p_0^{nh}$  sowie das entsprechende Volumen  $V^{nh}$ , so erhält man auf diese Weise eine Enthalpie  $H^{nh}$ ,

$$H^{nh} = E^{nh} + p_0^{nh} V^{nh} \quad , \quad (3.6)$$

für nichthydrostatische Bedingungen. In Abbildung 3.19 ist der relevante Ausschnitt aus der Zustandsgleichung zu sehen, wobei die Enthalpie um einen linearen Untergrund reduziert ist. Da die Druckkomponenten nicht gleich sind, kann man die reduzierte Enthalpie  $\Delta H$  nur gegen den mittleren Druck  $p_0$  auftragen.

Die Verschiebungen der Enthalpiekurven für die CD-Struktur sind geringer als die für die BCT-Struktur, insgesamt sind die Änderungen allgemein sehr gering. Überraschender Weise ist die Richtung der Verschiebung für  $d > 0$  und  $d < 0$  und auch für beide Strukturen gleich, so daß nur eine geringe Änderung des Übergangsdrucks erwartet werden kann.

In einem nächsten Schritt wurde aus den Zustandsgleichungen von Abbildung 3.18 die Übergangsdrücke  $\bar{p}_t$  und die Enthalpiebarrieren  $\Delta H(\bar{p}_t)$  ermittelt. Diese sind in



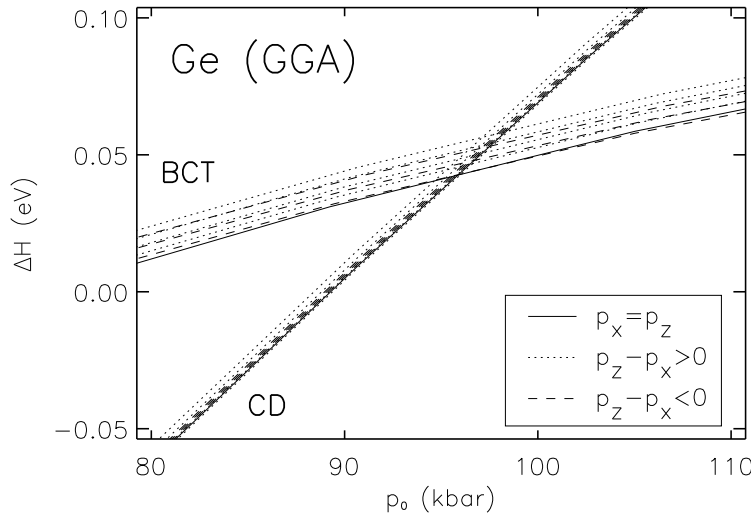


Abbildung 3.19:

**Ge (GGA):** Reduzierte Enthalpie  $\Delta H$  vs. mittleren Druck, interpoliert aus dem Abbildung 3.18 entsprechenden Enthalpiehöhenlinienbild entlang der Linien für nichthydrostatische Bedingungen.

Abbildung 3.20 dargestellt. Nachdem nur noch der mittlere Druck als Referenzgröße zur Verfügung steht, kann hier nur ein mittlerer Übergangsdruck  $\bar{p}_t$  bestimmt werden.

Der hier berechnete Übergangsdruck ändert sich im betrachteten Bereich unter nichthydrostatischen Bedingungen nur um wenige Prozent, ebenso die zugehörigen Enthalpiebarrieren. Tendenziell wird erwartet, daß sich der Übergangsdruck erniedrigt, wenn  $p_z$  größer als  $p_x$  ist. Das ist ersichtlich, da sich das  $c/a$ -Verhältnis beim Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin stark ändert. Hier zeigt sich aber für  $p_z > p_x$  eine Übergangsdruckerhöhung, was im Widerspruch zur Erwartung aufgrund physikalischer Überlegungen und zu experimentellen Beobachtungen [Jam63, Gup80] steht. Ebenso gibt es keine Erklärung dafür, weshalb sich das Steigungsverhalten des Übergangsdrucks unter nichthydrostatischen Bedingungen ändern sollte.

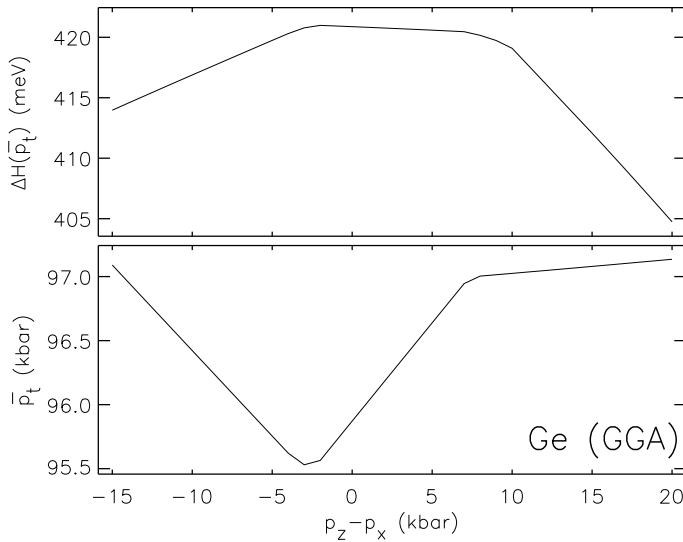


Abbildung 3.20:

**Ge (GGA):** Mittlerer Übergangsdruck  $\bar{p}_t$  und zugehörige Enthalpiebarriere  $\Delta H(\bar{p}_t)$  in Abhängigkeit von nicht-hydrostatischen Bedingungen, berechnet aus Enthalpiekurven wie in Abbildung 3.19.

Um Aufschluß über das letzte Ergebnis zu erhalten, soll nun die Änderung der Bei-

träge  $E$  und  $pV$  zur Enthalpie  $H$  unter nichthydrostatischen Bedingungen untersucht werden. Dazu betrachtet man zunächst die Beiträge unter hydrostatischen Bedingungen in Abbildung 3.21. Hier kann man erkennen, daß sich die Energie mit dem Druck über eine etwas kleinere Energieskala ändert als der  $pV$ -Anteil, der die Enthalpie leicht dominiert. Dieses Verhalten ist bei den Phasenübergängen bei höheren Drücken ausgeprägter, was sich in den wesentlich kleineren Enthalpiebarrieren niederschlägt.

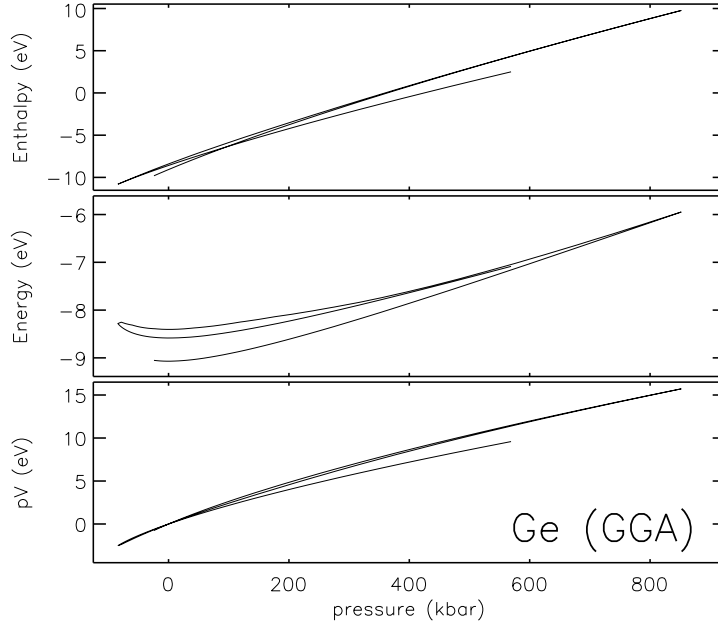


Abbildung 3.21:

**Ge (GGA):** Aufspaltung der Enthalpie (oben) in ihre Beiträge, die Energie (mitte) und  $pV$  (unten) in Abhängigkeit vom Druck für hydrostatische Bedingungen. Der  $pV$ -Beitrag dominiert die Enthalpie.

Nachdem nun die Größenordnung der beiden Enthalpiebeiträge klar ist, kann man sich mit deren Änderung unter nichthydrostatischen Bedingungen befassen. Diese wurden in der Form

$$\Delta E = E^{nh} - E^{hydr} \quad (3.7)$$

und

$$\Delta pV = (pV)^{nh} - (pV)^{hydr} \quad (3.8)$$

in Abbildung 3.22 dargestellt. Hierbei ist  $E^{hydr}$  die Energie als Funktion des (mittleren) Drucks für hydrostatische Bedingungen und  $E^{nh}$  für nichthydrostatische (analog für  $pV$ ). Es wird deutlich, daß die Änderungen für beide Terme die gleiche Größenordnung und die entgegengesetzte Richtung haben, d. h. die Beiträge heben sich gegenseitig fast auf. Dadurch ist auch ersichtlich, weshalb sich die Enthalpiekurven für nichthydrostatische Drücke nur so wenig verschoben haben und die Ergebnisse für die Übergangsdrücke nicht plausibel sind.

Bei den Berechnungen in diesem Abschnitt wurden nichthydrostatische Bedingungen ohne Berücksichtigung von Verzerrungen betrachtet. Aus den Ergebnisse kann man

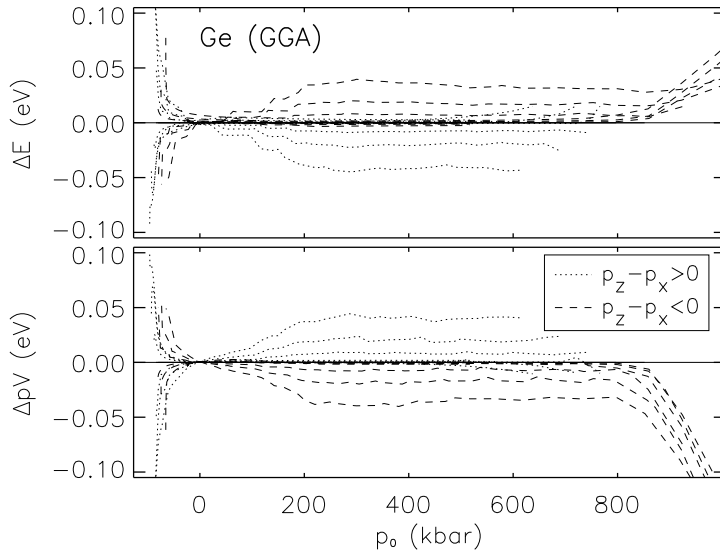


Abbildung 3.22:

**Ge (GGA):** Änderung der Energie- und des  $pV$ -Beitrags unter nichthydrostatischen Bedingungen, hier für  $p_z - p_x = \pm 2, \pm 5$  und  $\pm 10$  kbar, normiert auf die entsprechenden Beiträge unter hydrostatischen Bedingungen.

schließen, daß zur physikalisch korrekten Beschreibung von Phasenübergängen unter nichthydrostatischen Bedingungen die Einbeziehung von Verzerrungen notwendig ist. Diese haben einen Einfluß auf den  $pV$ -Term, nicht aber auf die innere Energie  $E$ .

### 3.7.2 Untersuchung der Verzerrungsenergie

In diesem Abschnitt soll nun die Verzerrungsenergie untersucht werden. Die Enthalpie, die betrachtet werden muß, wenn die äußeren Bedingungen nichthydrostatisch sind, wurde in Abschnitt 2.2.3 hergeleitet. Hier soll nun diese Enthalpie durch Auswertung der Formel (2.29) berechnet werden. Die Umsetzung dieser Formel ist in Anhang B beschrieben. Die Enthalpie unter Berücksichtigung von Verzerrungen  $H^{strain}$  schreibt sich als

$$H^{strain} = E + (p_x \epsilon_x + p_y \epsilon_y + p_z \epsilon_z) V \quad , \quad (3.9)$$

wobei man den Anteil, der  $pV$  unter hydrostatischen Bedingungen entspricht, aufspalten kann in einen verzerrungsunabhängigen Anteil  $(pV)^{nh}$  und einen verzerrungsabhängigen  $(pV)^{strain}$ , die reine Verzerrungsenergie, also

$$H^{strain} - E = (pV)^{nh} + (pV)^{strain} \quad . \quad (3.10)$$

In Abbildung 3.23 ist die reine Verzerrungsenergie  $(pV)^{strain}$  als Funktion des mittleren Drucks für verschiedene nichthydrostatische Bedingungen  $p_z - p_x > 0$  dargestellt. Für  $p_z - p_x < 0$  liegen die Kurven symmetrisch zur  $x$ -Achse im positiven Energiebereich.

Für  $p_z - p_x = 0$  sollte keine Verzerrung auftreten. Die sichtbaren Abweichungen, die hier in der Größenordnung von  $\pm 2$  meV liegen, stammen von numerischen Ungenauigkeiten. Im Vergleich zur Größe der reinen Verzerrungsenergie sind sie aber

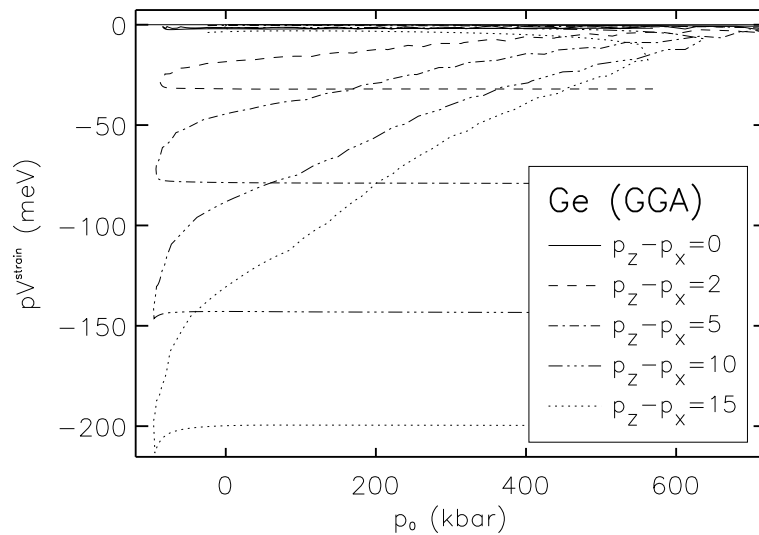


Abbildung 3.23:

**Ge (GGA):** Verzerrungsenergie  $(pV)^{strain}$  als Funktion des mittleren Drucks  $p_0$  für verschiedene nichthydrostatische Bedingungen.

vernachlässigbar klein. Weiterhin kann man erkennen, daß die CD-Struktur keine Verzerrung erfährt und die  $\beta$ -tin-Struktur, zu der die Linien parallel zur  $x$ -Achse gehören, eine konstante Verzerrung für feste nichthydrostatische Bedingungen. Der Kurvenanteil, der über den Sattel der Energiefläche geht, wird nichtkonstant verschoben.

### 3.7.3 Phasenübergänge mit Berücksichtigung der Verzerrungsenergie

Mit Hilfe der im vorigen Abschnitt berechneten Verzerrungsenergie läßt sich nun die vollständige Kurve der Zustandsgleichung (wie in Abbildung 3.16) aus dem Energie- und Druckhöhenlinienbild für nichthydrostatische Bedingungen ermitteln. In Abbildung 3.24 ist ein Ausschnitt aus diesen Kurvenscharen zu sehen.

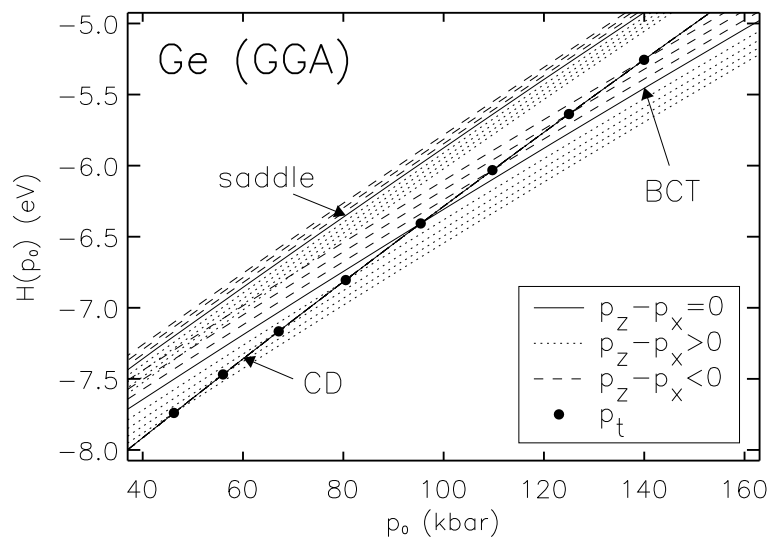


Abbildung 3.24:

**Ge (GGA):** Zustandsgleichung  $H(p_0)$  unter nichthydrostatischen Bedingungen als Funktion des mittleren Drucks  $p_0$ . Die Differenz von  $p_z - p_x$  zweier benachbarter Linien beträgt 5 kbar, die Punkte markieren die Übergangsdrukke.

Die drei Teilstücke der Kurvenscharen entsprechen der  $cd$ - und  $\beta$ -tin-Phase sowie dem Teilstück, das über den Sattel verläuft. Den Erwartungen gemäß haben nichthydrostatische Bedingungen keinen Einfluß auf die  $CD$ -Struktur. Für die  $BCT$ -Struktur wird die  $H(p)$ -Kurve für  $p_z > p_x$  zu kleineren und für  $p_z < p_x$  zu größeren Enthalpien hin verschoben. Dadurch ergibt sich für  $p_z > p_x$  ein niedrigerer und für  $p_z < p_x$  ein höherer Übergangsdruck im Vergleich zu hydrostatischen Bedingungen. Die Kurve, welche der  $H(p)$ -Funktion über den Sattel entspricht, erfährt eine ähnliche Verschiebung wie die  $\beta$ -tin-Phase, aber mit geringerem Ausmaß.

Aus obigen Graphen für die Zustandsgleichung sollen nun die Übergangsdrücke bestimmt werden. Da aufgrund der nichthydrostatischen Bedingungen nur noch mittlere Drücke zur Verfügung stehen, können analog zur Berechnung in Abschnitt 3.7.1 nur mittlere Übergangsdrücke  $\bar{p}_t$  bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 3.25 für Ge und in Abbildung 3.26 für Si mit GGA dargestellt, wobei neben  $\bar{p}_t$  auch die zugehörigen  $p_x$ - und  $p_z$ -Komponenten eingetragen sind. Man kann eine lineare Abhängigkeit des Übergangsdrucks mit  $d = p_z - p_x$  erkennen. Die untere Grenze der Übergangsdrücke wird durch die Bedingung bestimmt, daß die Komponenten  $p_x$  und  $p_z$  nicht negativ sein dürfen (gestrichelte Linie), weil hier Dehnungen ausgeschlossen werden sollen. Daraus ergibt sich ein minimaler mittlerer Übergangsdruck von 16.6 kbar für Ge mit GGA, 24.2 kbar für Si mit GGA und 16.5 kbar für Si mit LDA, was deutlich unter den Werten von 96 kbar, 121 kbar bzw. 79 kbar für hydrostatische Bedingungen liegt. An dieser Stelle darf man nicht außer Acht lassen, daß die  $p_x$ - und  $p_z$ -Komponenten des mittleren Übergangsdrucks größer sein können, wie in den Abbildungen 3.25 und 3.26 gezeigt wurde. Die hier entscheidenden Werte der  $p_z$  Komponente liegen bei 42.6 kbar für Ge mit GGA, 55.6 kbar für Si mit GGA und 34.5 kbar für Si mit LDA.

Neben den Übergangsdrücken sind auch die Enthalpiebarrieren an den jeweiligen

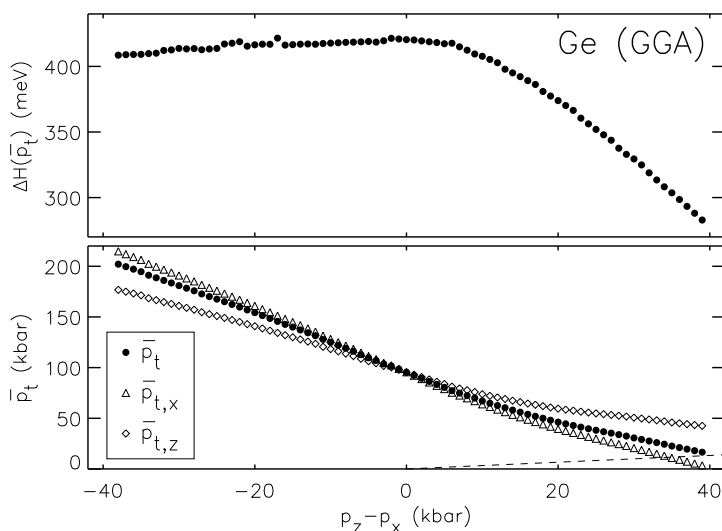


Abbildung 3.25:

**Ge (GGA):** Übergangsdrücke  $\bar{p}_t$ , sowie deren  $x$  und  $y$  Komponenten, und die Enthalpiebarrieren  $\Delta H(\bar{p}_t)$  für den  $cd \rightarrow \beta$ -tin-Übergang unter nichthydrostatischen Bedingungen mit Berücksichtigung von Verzerrungen. Die gestrichelte Linie bezeichnet die Grenze  $p_x = 0$  und  $p_z = 0$ .

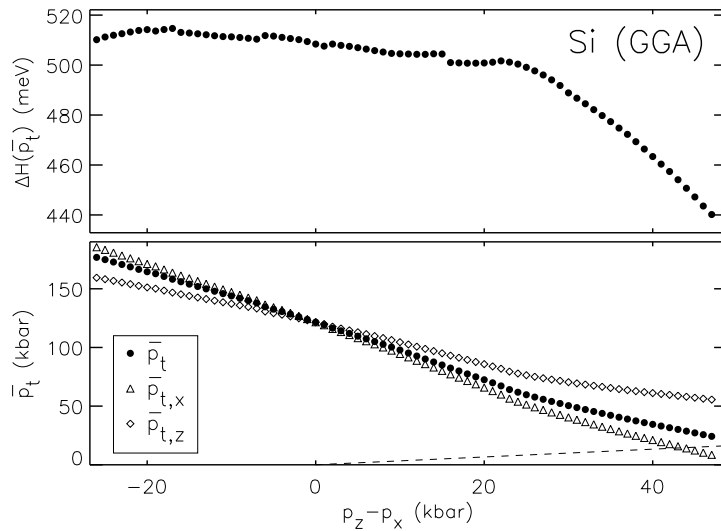


Abbildung 3.26:

**Si (GGA):** Analog zu Abbildung 3.25 für Si (GGA).

$\bar{p}_t$  zu sehen. Für den Bereich der Übergangsdruckerniedrigung nehmen sie ab, während die für Übergangsdruckerhöhung fast konstant bleiben. Leider bleiben die Werte für die Barrieren in allen Fällen oberhalb der thermischen Anregungsenergie von 25 meV, so daß auch unter nichthydrostatischen Bedingungen ein Spontanübergang ausgeschlossen werden kann, wenn man keine weiteren Aspekte berücksichtigt.

Das Überdrücken bzw. Unterdrücken des Systems wurde in Abschnitt 3.6.2 diskutiert. Daher ist die druckabhängige Enthalpiebarriere wie in Abbildung 3.17 eine Untersuchung wert. In Abbildung 3.27 werden die Kurvenscharen für nichthydrostatische Bedingungen der druckabhängigen Enthalpiebarrieren gezeigt.

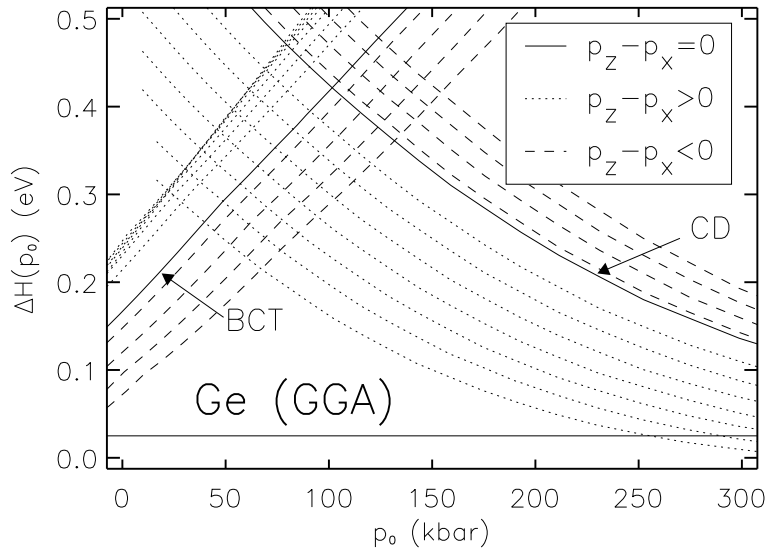


Abbildung 3.27:

**Ge (GGA):** Analog zu Abbildung 3.17 für vorgegebene nichthydrostatische Bedingungen  $d = -20, -15, \dots, 35$  kbar.

Zur Orientierung ist außerdem die thermische Anregungsenergie von 25 meV als Gerade eingezeichnet. Die Enthalpiebarriere für den Übergang ausgehend von der cd-Phase erfährt eine starke Erniedrigung, so daß sie schon bei 250 kbar in der Größen-

ordnung der thermischen Anregungsenergie liegt, wenn der nichthydrostatische Anteil  $d = 35$  kbar beträgt. Daraus kann man schließen, daß die Enthalpiebarriere bei genügend großem nichthydrostatischem Druck und Überdrücken des Kristalls thermisch verschwindet.

### 3.7.4 Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Arbeiten

Neben den hier ausgeführten Berechnungen gab es auch schon in der Vergangenheit ähnliche Ansätze zur Untersuchung nichthydrostatischer Einflüsse auf druckinduzierte Phasenübergänge. Ein erster Versuch zur Berechnung von Enthalpien unter nichthydrostatischen Bedingungen für den  $cd \rightarrow \beta$ -tin-Übergang wurde von Cheng *et al.* [Che01, Che03] unternommen. Sie verallgemeinerten die Formel für die Enthalpiedifferenz zwischen zwei Phasen

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \quad , \quad (3.11)$$

indem sie anstatt des Terms  $p\Delta V$  einen Term  $\Delta W$  verwendeten, der eine Druckarbeit an den Strukturen ausdrückt. Dieser Term  $\Delta W$  besteht aus Wegintegralen, die neben den Gitterkonstanten auch die Druckkomponenten beinhalten und auf diese Weise auch unter nichthydrostatischen Bedingungen ihre Gültigkeit behalten. Diese Methode liefert effektiv aber nur die Enthalpiedifferenz zwischen den beiden betrachteten Phasen, nicht die beiden Enthalpien an sich. Aus ihrer Arbeit geht nicht klar hervor, welche innere Energie sie verwenden. Vermutlich wurde aber eine unter nicht hydrostatischen Bedingungen benutzt, deren Berechnung aber nicht explizit angegeben ist. Letztendlich gehen sie bei ihren Auswertungen auch von einer konstanten Verzerrung bei festen nichthydrostatischen Bedingungen  $d$  für alle Richtungen aus. Diese Annahme ist letztendlich durch Abbildung 3.23 gerechtfertigt, da sie nur die beiden Phasen, nicht aber den Sattel dazwischen betrachten. Hier dagegen sollte nicht nur die Enthalpiedifferenz zwischen den beiden Phasen berechnet werden, sondern eine vollständige Zustandsgleichung, aus der sich auch die Enthalpiebarrieren ablesen lassen. Damit konnte die Methode von Cheng *et al.* hier keine Anwendung finden.

Schon vor der Methode von Cheng *et al.* gab es einen Ansatz zur Bestimmung der Enthalpie mit Hilfe von Wegintegralen. Wang *et al.* [Wan93, Wan95] verwendeten ähnliche Integrale für die Druckarbeit am System, wobei ihr Schwerpunkt aber in der Untersuchung von Stabilitätskriterien (Auswertung des Steifheitstensors) lag.

Schließlich bleibt noch die Arbeit von Libotte *et al.* [Lib00] zu erwähnen, in welcher wie in dieser Arbeit das Integral  $\int_V \sigma_{ik} \epsilon_{ik} dV$  (in Einstein Konvention) mit Hilfe von semiempirischen tight-binding Modellen und der Annahme des Zusammenhangs

$$\int_V \sigma_{ik} \epsilon_{ik} dV = pV + \gamma F_z c \quad .$$

Hierbei ist  $F_z$  die Kraft entlang der  $c$ -Richtung des Kristalls und  $\gamma$  der Prozentsatz des nichthydrostatischen Drucks. Sie fanden eine Stabilisierung der *Imma*-Phase von Si unter nichthydrostatischen Bedingungen und eine lineare Abnahme des Übergangsdrucks für  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma*, der in ihrer Arbeit im Bereich von 245 und 270 kbar liegt. Eine Untersuchung des  $cd\rightarrow\beta$ -tin-Übergangs wurde von ihnen nicht veröffentlicht.

Sowohl in der Arbeit von Cheng *et al.* [Che01, Che03] als auch in der Arbeit von Lee *et al.* [Lee97], einer Molekuldynamik-Studie unter Verwendung empirischer Pseudopotentiale, wurde für den Übergangsdruck unter nichthydrostatischen Bedingungen ein linearer Zusammenhang der  $p_z$ - und der  $p_x$ -Komponente festgestellt. Cheng *et al.* fanden die Gültigkeit der Gleichungen  $p_z = 0.658p_x + 39$  kbar für den Übergangsdruck von Si mit GGA und  $p_z = 0.737p_x + 25$  kbar für den Übergangsdruck von Si mit GGA. Der additive Wert gibt außerdem den minimalen Übergangsdruck an. In der Arbeit von Lee *et al.* war der Zusammenhang mit  $p_z = p_x + 90$  kbar angegeben, wobei der Übergangsdruck unter hydrostatischen Bedingungen 127 kbar war. Um diese Ergebnisse mit denen dieser Arbeit vergleichen zu können, wurde an die Funktion  $\bar{p}_t(p_z - p_x)$  eine Gerade angepaßt und daraus die Gerade  $p_z(p_x)$  errechnet. Hier ergibt sich für Ge mit GGA  $p_z = 0.651p_x + 35.1$  kbar, für Si mit GGA  $p_z = 0.606p_x + 47.3$  kbar und für Si mit LDA  $p_z = 0.619p_x + 29.8$  kbar. Die additiven Konstanten unterscheiden sich ein wenig von den direkt aus den Graphen abgelesenen Werten, was auf die Anpassung zurückzuführen ist. Die Übereinstimmung der Werte für die Steigungen, die Cheng *et al.* ermittelt hatten, ist sehr gut. Die Werte aus der molekulardynamischen Rechnung weichen ein wenig von diesen hier ab, wobei der Unterschied auf die Methode zur Berechnung zurückgeht. Die gute Übereinstimmung mit den Werten von Cheng *et al.*, welche auch mit VASP erstellt wurden, aber mit einem höheren Abschneideradius für die kinetische Energie für Si, bestätigt die Gültigkeit der hier verwendeten Methode, die einen größeren Anwendungsbereich liefert.

### 3.8 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt soll eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Übergangsdrücke in Abschnitt 3.8.1 und eine Erklärung für den Hysteresis-Effekt in Abschnitt 3.8.2 gegeben werden, wobei nur der hydrostatische Fall betrachtet wird, da die Ergebnisse aus den Rechnungen unter Einbeziehung nichthydrostatischer Bedingungen schon ausführlich diskutiert wurden. Die Diskussion hier betrifft hauptsächlich die  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* $\rightarrow$ sh-Phasenübergänge in Si und Ge, da der  $cd\rightarrow\beta$ -tin-Übergang in erster Linie als Vergleich oder auch zur besseren Veranschaulichung von Zusammenhängen dienen sollte und für



Si schon in [Gaa98] und für Ge in [Bau99] ausführlich behandelt wurde.

### 3.8.1 Übergangsdrücke

Die Übergangsdrücke für die hier betrachteten Phasenübergänge  $cd \rightarrow \beta\text{-tin} \rightarrow Imma \rightarrow sh$  in Si und Ge wurden mit verschiedenen Methoden berechnet oder auch nur abgeschätzt. Ein Überblick über die Resultate findet sich in Tabelle 3.4. In Abschnitt 3.3.2 wurden die Übergangsdrücke mittels der Druckabhängigkeit der relaxierten Strukturparameter abgeschätzt, die in der Tabelle mit (R) gekennzeichnet sind. Hierbei handelt es sich um Drücke, bei denen bei Druckerhöhung spätestens der Phasenübergang stattfinden muß, da sonst das Kriterium minimaler innerer Energie verletzt ist. Das Gleiche gilt für die Abschätzung mit Hilfe der hydrostatischen Bedingungen (HL), die in Abschnitt 3.6.1 vorgenommen wurde. In beiden Abschnitten wurde ein Überlapp der *Imma*-Phase und der *sh*-Phase gefunden, was auf eine Hysterese schließen läßt. ebenso wurde ein kontinuierliches Verhalten ohne Überlapp von  $\beta\text{-tin}$  nach *Imma* festgestellt, was als Hinweis auf einen Übergang zweiter Ordnung gewertet wird. Daneben wurde der Übergangsdruck auch über die Druckabhängigkeit der Enthalpiekurve (EK) in Abschnitt 3.4 bestimmt unter Ausnutzung der Tatsache, daß bei einem fest vorgegebenen äußeren Druck die Struktur mit der geringsten Enthalpie thermodynamisch stabil ist. Für den  $cd \rightarrow \beta\text{-tin}$ -Übergang unterscheiden sich die Ergebnisse aus Abschnitt 3.4 von denen aus Abschnitt 3.6.2, die auch unter Ausnutzung der hydrostatischen Bedingungen gewonnen wurden, nicht.

Für den  $cd \rightarrow \beta\text{-tin}$ -Phasenübergang in Si sind die mit LDA berechneten Übergangsdrücke deutlich kleiner als die im Experiment gefundenen Werte, während die GGA-Ergebnisse im experimentell gefundenen Bereich liegen. Aus diesem Grund wurde für Ge nur die GGA-Methode zur Berechnung der inneren Energie verwendet. Bei den Ergebnissen für Si fällt auf, daß der Übergangsdruck für  $cd \rightarrow \beta\text{-tin}$  höher ist als der für den darauf folgenden Phasenübergang. Experimentell finden die beiden Phasenübergänge auf einer sehr engen Druckskala statt, McMahon *et al.* [McM94] fanden die  $\beta\text{-tin}$ -Phase zwischen 117 und 134 kbar und die *Imma*-Phase bei 144 kbar, so daß eine Ungenauigkeit in den Rechnungen leicht die berechnete Phasenabfolge ändern kann. In den Rechnungen ist es allgemein schwierig, den  $\beta\text{-tin} \rightarrow Imma$ -Phasenübergang zu bestimmen, da es ein kontinuierlicher Phasenübergang zweiter Ordnung ist. Außerdem wurde die halbleitende Diamantphase hier wie ein Metall behandelt, um Probleme bei der Berechnung der Energiefläche zu vermeiden, was auf das Ergebnis außerdem einen Einfluß haben kann. Auch kann die Tatsache, daß für die Diamantstruktur  $c/a = \sqrt{2}$  fest gehalten und nicht explizit relaxiert wurde, zu kleinen Energieunterschieden führen, die diesen Effekt nach sich ziehen können. Der hier errechnete Übergangsdruck von 121 kbar

Tabelle 3.4:

Überblick über die Übergangsdrücke ( $p_t$ ) bei Übergängen zwischen der *cd*-,  $\beta$ -tin-, *Imma*- und der *sh*-Phase bei Druckerhöhung ( $\uparrow$ ) und Druckerniedrigung ( $\downarrow$ ), bestimmt mittels der Enthalpiekurven (EK), der Relaxation (R) und der hydrostatischen Linie (HL) im Vergleich mit experimentellen Werten.

Si	Methode		$p_t$ (kbar)			
cd $\rightarrow\beta$ -tin	EK	GGA	121			
	EK	LDA	79			
		exp <sup>a</sup>	( $\uparrow$ )	103-133		
$\beta$ -tin $\leftrightarrow$ <i>Imma</i>	R	GGA	( $\uparrow\downarrow$ )	104-109		
	EK	GGA		108		
	R	LDA	( $\uparrow\downarrow$ )	66-71		
	EK	LDA		71		
		exp <sup>b</sup>	( $\uparrow$ )	134-148	127-131	( $\downarrow$ )
<i>Imma</i> $\leftrightarrow$ <i>sh</i>	R	GGA	( $\uparrow$ )	197-198	186-191	( $\downarrow$ )
	HL	GGA	( $\uparrow$ )	198	169	( $\downarrow$ )
	EK	GGA		189		
	R	LDA	( $\uparrow$ )	133-138	131	( $\downarrow$ )
	HL	LDA	( $\uparrow$ )	133	109	( $\downarrow$ )
	EK	LDA		127		
		exp <sup>b</sup>	( $\uparrow$ )	149-154	140-157	( $\downarrow$ )
Ge	Methode		$p_t$ (kbar)			
cd $\rightarrow\beta$ -tin	EK	GGA	96			
		exp <sup>c</sup>	( $\uparrow$ )	103-110		
$\beta$ -tin $\leftrightarrow$ <i>Imma</i>	R	GGA	( $\uparrow\downarrow$ )	750-763		
	EK	GGA		765		
		exp <sup>d</sup>	( $\uparrow$ )	750		
<i>Imma</i> $\leftrightarrow$ <i>sh</i>	R	GGA	( $\uparrow$ )	1032	1029-1031	( $\downarrow$ )
	HL	GGA	( $\uparrow$ )	1010	965	( $\downarrow$ )
	EK	GGA		1009		
		exp <sup>d</sup>	( $\uparrow$ )	> 810		

<sup>a</sup>Referenzen [McM93, McM94, Hu86, Oli84, Hu84, Wer82, Spa84, Zha86].

<sup>b</sup>Referenz [McM94].

<sup>c</sup>Referenzen [Oli84, Men86, Yos97, Wer82, Spa84, Pol90].

<sup>d</sup>Referenz [Nel96, McM96].

stimmt mit dem Wert von 127 kbar, der von Cheng *et al* [Che01] ebenfalls mit VASP ermittelt wurde, gut überein. Bei den Ergebnissen für Ge tritt das Problem der Änderung der Phasenabfolge nicht auf, da zwischen den ersten beiden Phasenübergängen ein größerer Druckbereich liegt. Hier ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen auch deutlich besser, was auf einen größeren Abschneideradius für die kinetische Energie und eine größere Anzahl von speziellen Punkten in der Brillouin-Zone zurückzuführen ist.

Experimentell wird der Übergangsdruck bei einem Phasenübergang in der Regel entweder durch das Auftreten einer neuen Phase oder den vollständigen Übergang der Probe in die neue Phase festgelegt. Daher geben die Experimente effektiv nur den Stabilitätsbereich der einzelnen Phasen wieder, nicht aber den exakten Übergangsdruck. Aus diesem Grund wurden hier die Übergangsdrücke aus den experimentellen Werten von McMahon *et al.* [McM94] analog zum Verfahren für die berechneten Werte in Abschnitt 3.3.2 abgeschätzt und in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Für Si mit LDA zeigt sich sowohl für den  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma*- als auch für den *Imma* $\rightarrow$ sh-Übergang eine starke Unterschätzung der experimentellen Resultate. Die Ergebnisse, die mit GGA gewonnen wurden, unterschätzen den  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma*- und überschätzen den *Imma* $\rightarrow$ sh-Übergangsdruck. Die experimentellen Werte von Ge werden deutlich besser getroffen. Für Ge wurde nur der  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma*-Übergang im Experiment explizit bestimmt, da mit der experimentellen Apparatur nur Drücke bis 810 kbar möglich waren und bis dahin der Phasenübergang *Imma* $\rightarrow$ sh nicht aufgetreten ist. McMahon, Nelmes *et al.* [McM96, Nel96] extrapolierten aber aufgrund ihrer Erfahrungen mit Si den Übergangsdruck für Ge auf 850 kbar, was im Einklang mit der Messung der sh-Phase bei 900 kbar von Vohra *et al.* [Voh86] ist und von den Ergebnissen hier wieder leicht überschätzt wird.

Die meisten Ergebnisse für Übergangsdrücke sind in dieser Arbeit etwas höher als die entsprechenden experimentellen Ergebnisse, wobei die Abweichungen in einem akzeptablen Bereich liegen. Speziell bei sehr hohen Drücken ( $>150$  kbar) können nicht-hydrostatische Effekte im Experiment den Übergangsdruck erniedrigen. Aus diesem Grund ist eine Überschätzung der Übergangsdrücke eher zu erklären als eine Unterschätzung. Neben dem Einfluß von nichthydrostatischen Bedingungen gibt es auch andere Gründe für Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen, wie zum Beispiel die Meßzeiten, die möglicherweise kleiner als die Relaxationszeiten sind (siehe auch Abschnitt 2.4.1). Insgesamt zeigen die Rechnungen hier eine akzeptable Übereinstimmung mit den experimentellen Meßwerten.

Für die Phasenübergänge um die *Imma*-Phase und auch für die *Imma*-Phase selbst gibt es theoretische Arbeiten, die für einen Vergleich herangezogen werden können.

Für Si wurden die erste Berechnung der  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* $\rightarrow$ sh-Übergänge von Lewis *et al.* [Lew93b] mit Hilfe von Methoden der Dichtefunktionaltheorie (LDA, normerhaltende Pseudopotentiale, Entwicklung nach ebenen Wellen) angestellt. Sie fanden zwei kontinuierliche Phasenübergänge, wobei die Zahl der Volumenstützstellen sehr gering war und die vorhandenen Datenpunkte ein ähnliches Verhalten zeigen wie die in dieser Arbeit. Daher kann man davon ausgehen, daß auch sie den Phasenübergang  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* als von zweiter Ordnung und *Imma* $\rightarrow$ sh als von erster Ordnung hätten finden können, wenn sie mehr Volumenstützstellen berechnet hätten. Christensen *et al.* [Chr99] erhielten mit ihrer FP-LMTO-Rechnung (Full-Potential-Linear-Muffin-Tin-Orbitals) zwei Phasenübergänge erster Ordnung mit Übergangsdrücken von 130 kbar für  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* und 170 kbar für *Imma* $\rightarrow$ sh. Sie machen aber keine Angaben über Volumenstützstellen oder die Methode, mit der sie den zu einer Struktur gehörenden Druck bestimmt haben. Dennoch liegen ihre Ergebnisse sehr nah an den experimentellen Werten. Der Übergangsdruck für  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* wurde von Libotte *et al.* [Lib00] zu 270 kbar mit einem semiempirischen tight-binding Verfahren berechnet und liegt weit über dem experimentellen Wert. Hebbache *et al.* [Heb01] berechneten zwar keinen Übergangsdruck, konnten aber zeigen, daß ausgehend von der  $\beta$ -tin-Phase ein Phasenübergang zweiter Ordnung in die *Imma*-Phase beginnt, indem sie elastische Instabilitäten untersuchten. Aber auch schon in älteren Arbeiten lassen sich schon Anzeichen für die *Imma*-Phase finden, wie im Artikel von Needs *et al.* [Nee84]. Bei der Untersuchung des Phasenübergangs  $\beta$ -tin $\rightarrow$ sh fanden sie bei der Relaxation Werte für das  $c/a$ -Verhältnis, die weder der  $\beta$ -tin- noch der sh-Phase zuzuordnen waren und die zwischen den beiden Phasen lagen. Für Ge sind weitaus weniger theoretische Arbeiten zu finden, die sich mit der *Imma*-Phase beschäftigt haben. Zum einen existiert eine Arbeit von Lewis *et al.* [Lew94], die sich wie die analoge Arbeit zu Si interpretieren läßt und einen deutlicheren Hinweis auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* und einen Phasenübergang erster Ordnung *Imma* $\rightarrow$ sh beinhaltet. Zum anderen gibt es eine Arbeit von Ribeiro *et al.*, in der die Phasenübergänge  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* $\rightarrow$ sh als von erster Ordnung mit Übergangsdrücken von 700 und 895 kbar bestimmt wurden unter Verwendung von Methoden der Dichtefunktionaltheorie (LDA, normerhaltende Pseudopotentiale, Entwicklung nach ebenen Wellen).

Die meisten Arbeiten, die mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie arbeiten, haben als Gemeinsamkeit, daß sie die *Imma*-Phase nicht explizit von den anderen Phasen abgrenzen und alle Werte der relaxierten BCO-Struktur verwenden, sofern explizite Angaben über solche Zusammenhänge angegeben sind. Dadurch beinhalten auch Anpassungen an Zustandsgleichungen Verfälschungen aufgrund der einbezogenen Werte der SH- und der BCT-Struktur. Eine explizite Abgrenzung der *Imma*-Phase ohne Bei-

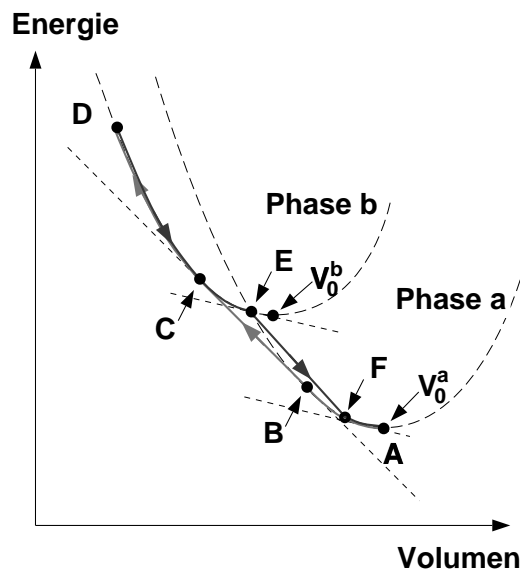
mischungen ist nur in dieser Arbeit geschehen. Es lassen sich auch ebensoviele Hinweise in theoretischen Arbeiten darauf finden, daß der Phasenübergang  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* ein Übergang zweiter Ordnung ist wie einer erster Ordnung. Einer nähere Betrachtung der Experimente liefert keine zufriedenstellende Antwort auf die Frage nach der Ordnung dieses Übergangs. Da neben numerischen Rechnungen, die auf Methoden der Dichtefunktionaltheorie beruhen, auch theoretische Arbeiten mit Hilfe anderer Methoden auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung von der  $\beta$ -tin- zur *Imma*-Phase hinweisen, erscheint dies wahrscheinlicher. Ist er dennoch erster Ordnung, so ist er zumindest nur schwach erster Ordnung, das heißt mit sehr kleinem Volumensprung und sehr kleiner Enthalpiebarriere.

Auch wenn verschiedene numerische Ergebnisse näher an den experimentellen Werten liegen, so ist nicht klar, in wie weit diese Resultate nur zufällig so gut erscheinen, da über die verwendeten Methoden an sich nichts in den Veröffentlichungen zu lesen war. So detailliert wie diese Arbeit hier ist letztendlich keine der aufgezählten.

### 3.8.2 Hysterese

Hysterese-Effekte können bei Phasenübergängen erster Ordnung auftreten. Im Experiment wurden für Si die drei Phasenübergänge  $cd\rightarrow\beta$ -tin,  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* und *Imma* $\rightarrow$ sh als Übergänge erster Ordnung gefunden, wobei nur beim zweiten und dritten ein Hysterese-Effekt auftrat, da der erste Phasenübergang irreversibel ist. Für Ge fand man die ersten beiden Phasenübergänge, den dritten nicht, wobei aufgrund der wenigen Meßpunkte keine Aussage über eine Hysterese gemacht wurde. In den Rechnungen hier ist  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* als ein Übergang zweiter Ordnung bestimmt worden, demnach ist auch keine Hysterese zu finden. Für den *Imma* $\rightarrow$ sh-Phasenübergang dagegen ist ein Drucküberlapp zu beobachten, der eine Voraussetzung für einen Hysterese-Effekt ist.

Allgemein läßt sich ein Hysterese-Effekt mit Hilfe von folgendem Mechanismus erklären: Zunächst ist immer die Phase mit der geringsten inneren Energie stabil (lokale Stabilität). Unter dem Einfluß von äußerem Druck ist dann die Phase mit der geringsten Enthalpie stabil (globale Stabilität). Unter Druck tritt ein Phasenübergang dann auf, wenn zwei Phasen beim gleichen Druck die gleiche Enthalpie haben, also gemäß der Tangentenkonstruktion, die in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurde. Mit dem Druck wird dem System Energie zugeführt. Bei Druckerniedrigung wird dem System aber keine Energie explizit zugeführt, so daß die Enthalpiebarriere zwischen den Phasen nicht überwunden werden kann und ein Relaxationsprozeß stattfindet. Dieser Prozeß verläuft dann entlang der Linie lokaler Stabilität.



Das Konzept läßt sich anhand nebenstehender Skizze erklären, die eine Erweiterung der entsprechenden Skizze in Abschnitt 2.2.2 darstellt. Man geht hier der Einfachheit halber davon aus, daß Phase a ohne Einfluß von Druck vorliegt. Dementsprechend startet man vom Gleichgewichtsvolumen  $V_0^a$  (Punkt A). Bei Druckerhöhung verändert sich das System entlang der Linie lokaler Stabilität vom Punkt A bis zum Punkt B. Ab diesem Punkt ist das System entlang der verfolgten Linie zwar lokal stabil, aber global instabil aufgrund des Enthalpiekriteriums.

Daher findet ein Sprung vom Punkt B der Phase a zum Punkt C der Phase b statt, an dem der gleiche Druck herrscht (Tangentenkonstruktion). Ab dem Punkt C kann sich das System wieder entlang lokal stabiler Punkte in Richtung D entwickeln. Bei Druckerniedrigung findet ein Relaxationsprozeß von D nach E statt, da das System die Energiebarriere nicht überwinden kann. Der Teil der Energieparabel von Phase b, der jenseits von Punkt E bei größeren Volumen liegt, ist nicht mehr lokal stabil. Es muß dort folglich ein Phasenübergang zu Phase a mit geringerer Energie stattfinden. Hierbei handelt es sich um einen Übergang zu einem Punkt, bei dem der gleiche Druck herrscht, also zu Punkt F. Die Druckgleichheit ist durch die parallelen Tangenten an die Energiekurven von Phase a und b angedeutet. Schließlich kann das System dann zum Punkt A relaxieren. Diese Art des Phasenübergangs findet dann statt, wenn dem System nicht auf andere Weise Energie bei Druckerniedrigung zugeführt wird, um die Enthalpiebarriere zwischen den Phasen zu überwinden und wenn der Relaxationsprozeß in Phase b nicht zum Gleichgewichtsvolumen von Phase b führt. Im zweiten Fall würde es sich um einen irreversiblen Phasenübergang handeln.

Mit diesem Mechanismus kann man nun die hier berechneten Überlapp- und Übergangsdruckwerte im Hinblick auf eine Hysterese auswerten. Gemäß obiger Erklärung sollten die Werte für die Übergangsdrücke, die mittels des Enthalpiekriteriums bestimmt worden sind, auf jeden Fall im Überlappbereich liegen. Bei Betrachtung von Tabelle 3.4 stellt man jedoch fest, daß das nicht immer der Fall ist. Diese Inkonsistenz ist auf numerische Fehler zurückzuführen, die auf der einen Seite bei der Bestimmung des Überlappbereichs (bei beiden Methoden, bei der Relaxation und bei der hydrostatischen Linie) gemacht wurden und auf der anderen Seite bei der Bestimmung der druckabhängigen Enthalpie.

Experimentell ist der Hysterese-Effekt zwischen der *Imma*-Phase und der sh-Phase nur in Si gefunden worden. Hierbei ist der Übergangsdruck bei Druckerhöhung höher als bei Druckerniedrigung. Dieses Verhalten findet sich auch in den Ergebnissen dieser Arbeit. Nicht in die Tabelle einbezogen sind die experimentellen Drücke für gemischte (50:50) *Imma*-sh Proben, die bei 154 kbar bei Druckerhöhung und bei 159 kbar bei Druckerniedrigung zu beobachten sind [McM94]. Das ist der einzige Fall, bei dem der Übergang zwischen der (gemischten) *Imma*- und sh-Phase bei einem niedrigeren Übergangsdruck bei Zunahme des äußeren Drucks eintritt als bei Abnahme. Alle anderen experimentellen Punkte zeigen die gleiche Hysterese, die auch in diesen Ergebnissen hier reproduziert wird. Der Unterschied, bei denen die *Imma*-Phase bei Druckzunahme und Druckabnahme gemessen wurde, ist 5 kbar für die gemischten Proben und 11-12 kbar für die Proben bei reiner *Imma*-Phase. Aus den experimentellen Übergangsdrücken (gemäß Tabelle 3.4) kommt die Hysterese im Bereich von 3 und 14 kbar vor. In den Ergebnissen dieser Arbeit ist der maximal mögliche Hysteresebereich (Überlappbereich) bei 29 (24) kbar und der mindestens vorkommende bei 1-12 (2-7) kbar für GGA (LDA). Unter Einbeziehung obiger Konstruktion erhält man den Hysteresebereich für Si mit GGA zu 3-20 kbar und mit LDA zu 18 kbar, was für GGA in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist.

Für den *Imma*→sh-Übergang von Ge ergibt sich ein minimaler Überlappbereich von 1-3 kbar und ein maximaler von 45 kbar. Aufgrund dieser Arbeit läßt sich also ein Hysterese-Effekt im Experiment voraussagen.

Für den  $cd \rightarrow \beta$ -tin-Phasenübergang von Si und Ge ist keine explizite Darstellung der  $E(V)$ -Kurven in dieser Arbeit gegeben. Eine Betrachtung von Abbildung 3.8 läßt sich aber erkennen, daß die Kurve, welche lokal stabile Punkte bezeichnet, für die BCT-Struktur in den Bereich negativer Drücke hineinreicht. Somit ist das System in der BCT-Gleichgewichtsstruktur lokal stabil, wenn man keine anderen Strukturen außer den hier berechneten in die Überlegung einbezieht. Daher ist der Phasenübergang  $cd \rightarrow \beta$ -tin irreversibel, wie auch die Experimente gezeigt haben [Jam63]. Bei Druckerniedrigung geht die  $\beta$ -tin-Phase in die sogenannte R8 Phase mit einer rhomboedrischen Struktur über [Cra94], die aber nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal mit Hilfe von ab-initio-Methoden das Auftreten des Hysterese-Effekts, welcher sich im Experiment zeigt, bestätigt. Im Rahmen der hier gewählten Näherungen sind die Ergebnisse im Vergleich mit experimentellen Daten sehr gut.





# Kapitel 4

## Phasenübergänge mit Berücksichtigung von Temperatureffekten

In diesem Kapitel soll die Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke für die Phasenübergänge  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{Imma} \rightarrow \text{sh}$  in Si untersucht werden. Darum muß die freie Energie  $F$  und die freie Enthalpie  $G$  berechnet werden (siehe Abschnitt 2.2.1). Die Rechnungen hierzu werden in quasiharmonischer Näherung durchgeführt. Dafür ist insbesondere die Kenntnis der Phononenfrequenzen eine notwendige Voraussetzung.

Aufgrund dieser Problemstellung wurde das Programm PWSCF gewählt. Mit diesem Programm können neben den Grundzustandsparametern auch Phononen im Rahmen der Dichtefunktionalstörungstheorie (siehe Abschnitt 1.5.2) berechnet werden. Mit der verwendeten Programmversion war es zum Zeitpunkt dieser Rechnungen nur möglich, bei fest vorgegebenen Gitterkonstanten die Positionen der Basisatome zu relaxieren. Daher mußte zur Relaxation der Gitterparameter für einen festen Volumenwert jeweils eine mehrdimensionale Energiefläche ausgewertet werden, womit die Zahl der Volumenstützstellen für die Gesamtenergieberechnung stark eingeschränkt ist. Als Folge der hohen Zahl von ebenen Wellen ist die Berechnung der Eigenschaften von Ge sehr aufwendig. Wegen des sehr ähnlichen Verhaltens von Si und Ge unter Druck wurde ausschließlich Si betrachtet. Auf eine Berechnung der CD-Struktur und des  $\text{cd} \rightarrow \beta\text{-tin}$ -Phasenübergangs wurde an dieser Stelle verzichtet, da entsprechende Untersuchungen bereits durchgeführt wurden [Gaa98, Gaa99, Gaa01] und als Vergleich herangezogen werden können.

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt: Zunächst sollen in Abschnitt 4.1 die Grundzustandsparameter betrachtet und aus deren Druckabhängigkeit die Übergangsdrücke abgeschätzt werden (Abschnitt 4.1.2). In Abschnitt 4.2 werden dann die zu den Struk-

turen gehörenden Phononen ausgewertet. Mit Hilfe von weichwerdenden Moden werden erneut die Übergangsdrücke abgeschätzt (Abschnitt 4.2.2). In Abschnitt 4.3 werden die Phasenübergänge sowohl ohne als auch mit Temperaturabhängigkeit, einschließlich der Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke, untersucht. Abschließend werden die hier gewonnenen Ergebnisse in Abschnitt 4.4 zusammengefaßt und diskutiert.

## 4.1 Grundzustandseigenschaften

Zur Berechnung der freien Energie ist die Kenntnis der Grundzustandsenergie und des zugehörigen Drucks notwendig. Daher werden in diesem Abschnitt die Strukturparameter der Gleichgewichtskonfigurationen untersucht, auf deren Basis dann die Grundzustandsenergie der drei hier betrachteten Phasen berechnet wird (Abschnitt 4.1.2). Um die Qualität der Berechnung abzuschätzen, befinden sich in Abschnitt 4.1.1 die Ergebnisse der Konvergenztests.

### 4.1.1 Konvergenzparameter

Die Konvergenztests für diese Rechnungen wurden analog zu denen in Abschnitt 3.1 durchgeführt. Für Si wurde ein normerhaltendes Pseudopotential verwendet, so daß der Konvergenzparameter bezüglich der Abschneideenergie tendenziell größer als für ein ultraweiches Pseudopotential gewählt wird. Für die Konvergenz von Energiedifferenzen der Form  $E(V_1) - E(V_2)$  wurden die Volumenwerte  $V_1 = 183 a_B^3$  und  $V_2 = 200 a_B^3$  verwendet.

Für die speziellen **k**-Punkte liefert die Wahl eines  $l = 20$ -Netzes (1165 spezielle Punkte in der irreduziblen Brillouin-Zone) von Monkhost-Pack Punkten (siehe Abschnitt 1.3.3) einen Energieabstand von  $\Delta E_{\text{konv}} = 0.065$  mRy zu einer Hochkonvergenzrechnung für die Gesamtenergie und von  $\Delta E_{\text{diff}} = 0.020$  mRy für Energiedifferenzen. Die zugehörige Gaußsche Verbreiterung (Abschnitt 1.3.3) wurde zu 0.03 Ry bestimmt.

Für die Abschneideenergie (Abschnitt 1.3.1) wurde ein Wert von  $E_{\text{cut}} = 40$  Ry ermittelt. Der Abstand zur Gesamtenergie einer Hochkonvergenzrechnung beträgt damit  $\Delta E_{\text{konv}} = 0.37$  mRy und entsprechend für Energiedifferenzen  $\Delta E_{\text{diff}} = 0.01$  mRy. Die daraus resultierenden Pulay-Drücke sind geringer als 1 kbar.

Schließlich sind noch die Konvergenzparameter der selbstkonsistenten Zyklen anzugeben: Der Schwellwert der Selbstkonsistenz für die Relaxation der Elektronen beträgt hier  $10^{-8}$  Ry, derjenige für die Relaxation der Atome  $10^{-7}$  Ry.

### 4.1.2 Strukturparameter

Die Strukturparameter der BCT-, BCO- und SH-Struktur (siehe Abschnitt 2.1.1) wurden mit Hilfe der Auswertung von Energieflächen berechnet.

Für die BCT-Struktur wurde hierzu eine Fläche  $E(V, c/a)$  mit festem  $\Delta = 0.25$  betrachtet. Ihr Erscheinungsbild ist analog der entsprechenden Fläche, die mit VASP erstellt wurde (Abbildung 3.3 in Kapitel 3), daher wurde auf eine Darstellung verzichtet. Das  $c/a$  Verhältnis wurde aus dieser Energiefläche für die Volumenstützstellen entlang der hydrostatischen Linie interpoliert. Die BCO-Struktur läßt sich aus Energieflächen der Form  $E(V, c/a, b/a)$  wie in Abbildung 3.11 berechnen. Hierbei wurde der innere Parameter  $\Delta$  für jede Stützstelle relaxiert. Die Strukturparameter wurden durch den hydrostatischen Punkt ( $p_x = p_y = p_z$ ) im Energieminimum festgelegt. Bei der SH-Struktur traten die gleichen Probleme bei der Relaxation wie bei der Relaxation mit VASP auf. In der Energiefläche  $E(V, c/a)$  mit  $b/c = \sqrt{3}$  schneiden sich die Linien  $p_x = p_y$  und  $p_x = p_z$  nicht, daher wurden die Strukturparameter aus Flächen  $E(V, c/a, b/a)$  bestimmt, wobei  $\Delta = 0.5$  fest gewählt worden ist. Die Abweichung vom idealen  $b/c$ -Wert ist minimal.

Die Ergebnisse für die Volumenabhängigkeit der Strukturparameter sind in Abbildung 4.1 gezeigt.

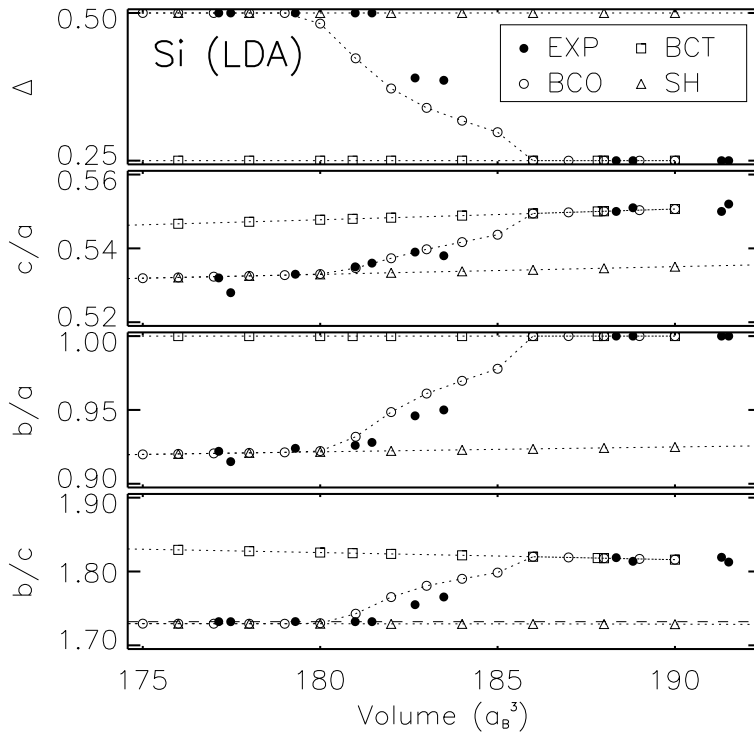


Abbildung 4.1:

**Si (LDA):** Volumenabhängigkeit der Gitterparameter der BCT-, BCO- und SH-Struktur. Die gestrichelte Linie bezeichnet den Wert  $b/c = \sqrt{3}$ . Die experimentellen Werte stammen aus [McM93, McM94, Hu86, Oli84, Jam63].

Zunächst läßt sich das gleiche Verhalten wie in den Ergebnissen mit VASP (Abbildung 3.1) erkennen. Die BCO-Werte stimmen für große Volumen mit den BCT-Werten

und für kleine Volumen mit denen der SH-Struktur überein. Dazwischen, im Volumenbereich von  $V = 181 a_B^3$  bis  $V = 185 a_B^3$  läßt sich die *Imma*-Phase identifizieren.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den hier berechneten Daten und den ebenfalls eingetragenen experimentellen Werten.

Nun sollen die Übergangsdrücke abgeschätzt werden. Dazu werden die Strukturparameter der BCO-Struktur als Funktion des Drucks in Abbildung 4.2 dargestellt. Hierbei wurde der Druck aus den Komponenten des Spannungstensors (siehe Gleichung (2.13)) gewonnen.

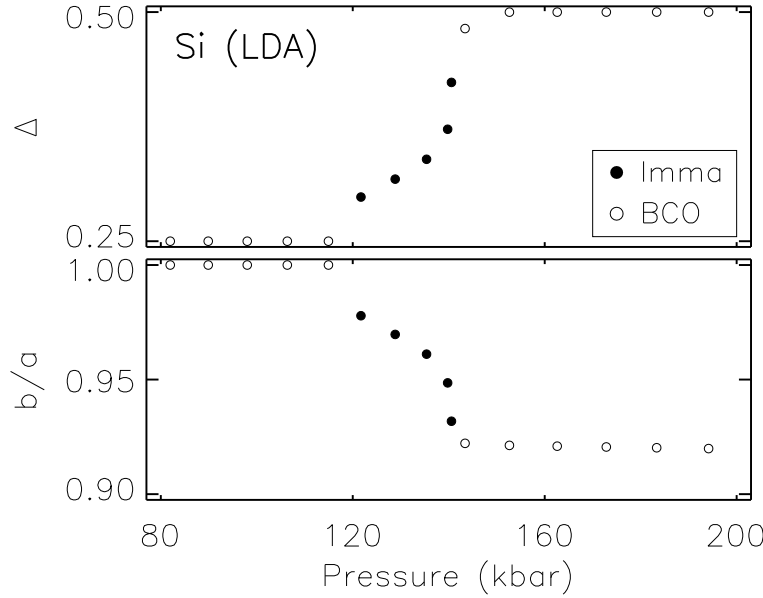


Abbildung 4.2:

**Si (LDA):** Druckabhängigkeit der Strukturparameter  $\Delta$  und  $b/a$  vom hydrostatischen Druck. Die vollen Kreise bezeichnen die Werte der *Imma*-Phase.

Gemäß dieser Abbildung scheint der Phasenübergang  $\beta$ -tin  $\rightarrow$  *Imma* bei  $\approx 120$  kbar diskontinuierlich zu sein und derjenige von der *Imma*- zur sh-Phase bei  $\approx 140$  kbar kontinuierlich. Ebenso läßt sich keine Hysterese erkennen.

Da nur wenige Volumenwerte gewählt worden sind und der Druckbereich zwischen der  $\beta$ -tin- und der *Imma*-Phase klein ist, besteht die Möglichkeit, diesen vermeintlichen Sprung zwischen diesen beiden Phasen durch die Berechnung weiterer Volumenstützstellen in einen kontinuierlichen Verlauf zu überführen. Auf diese Weise konnte man schon zuvor in den Rechnungen mit VASP die Diskontinuität in den Parametern beseitigen, die zwischen den Werten von  $\beta$ -tin und *Imma* auftrat. Durch die Berechnung weiterer Stützstellen zwischen den Volumen  $V = 181 a_B^3$  und  $V = 182 a_B^3$ , also zwischen der *Imma*-Phase und der sh-Phase, kann es zu zwei möglichen Ergebnissen kommen: Zum einen kann die Kurve kontinuierlich gefüllt werden, zum anderen kann ein Sprung mit oder auch ohne Hysterese-Bereich deutlich werden. Bei den Ergebnissen mit VASP ist der zweite Fall eingetreten.

Schließlich kann man mit Hilfe der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Prozedur die

Übergangsdrücke abschätzen. Insgesamt ergibt sich, daß der Übergangsdruck für den  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma*-Übergang zwischen 115 kbar und 122 kbar liegt und derjenige für den *Imma* $\rightarrow$ sh-Übergang zwischen 141 kbar und 143 kbar, wobei sich der letzte Druckbereich durch Hysterese-Effekte noch vergrößern kann. Im Vergleich zu den mit VASP gewonnenen Ergebnissen mit LDA sind die Ergebnisse mit PWSCF näher an den experimentellen Werten (siehe Tabelle 4.1). Daher kann man insbesondere die mit Hilfe des Spannungstensors bestimmten Druckwerte für vertrauenswürdig halten. Das ist insbesondere für die Berechnung der Enthalpie wichtig.

## 4.2 Phononen

In diesem Abschnitt werden die Gitterschwingungen in den Kristallgittern der BCT-, BCO- und der SH-Struktur untersucht. Die Kenntnis von Phononenfrequenzen wird für die Berechnung der freien Energie benötigt und ermöglicht außerdem, Unterschiede in der Symmetrie der Strukturen zu erkennen. Dazu werden in Abschnitt 4.2.1 die Phononendispersionskurven mit zugehörigen Zustandsdichten betrachtet. Anhand der Druckabhängigkeit der Phononenfrequenzen lassen sich Aussagen über Phasenübergänge machen. Insbesondere kann man aufgrund von weichwerdenden Phononenmoden (Abschnitt 4.2.2) eine Abschätzung für die Übergangsdrücke angeben.

### 4.2.1 Phononendispersionen und Zustandsdichten

Zur Berechnung von Phononendispersionen wurden die dynamische Matrizen auf einem  $l = 4$ -Netz (18 spezielle Punkte in der irreduziblen Brillouin-Zone) von unverschobenen Monkhorst-Pack Punkten berechnet. Mit Hilfe einer Fouriertransformation ergeben sich aus diesen 18 dynamischen Matrizen die Kraftkonstanten, aus denen sich durch Rücktransformation die Phononenfrequenzen an beliebigen Punkten in der Brillouin-Zone ermitteln lassen. Da die Berechnung der dynamischen Matrizen sehr aufwendig ist, wurde die Zahl der Stützstellen auf 7 Volumina für jede Struktur reduziert, womit nur noch zwei Volumenstützstellen für die *Imma*-Phase zur Verfügung stehen.

In Abbildung 4.3 sind die Phononendispersionskurven mit den zugehörigen Zustandsdichten für die  $\beta$ -tin-, *Imma*- und sh-Phase jeweils für einen Volumenwert im Stabilitätsbereich dargestellt. Die Frequenzen sind entlang der Hochsymmetrierichtungen der Brillouin-Zone des bco-Gitters (siehe Abschnitt 2.1.2) aufgetragen. Die imaginären Phononenfrequenzen für die BCT- und die BCO-Struktur entlang der  $\Gamma$ -T- $\Gamma$ -Richtung sind ein Effekt der Fourierinterpolation. Daraus läßt sich schließen, daß die Kräfte langreichweitiger sind, als durch das  $l = 4$ -Netz berücksichtigt wird. Kontrollrechnungen für Punkte in dieser Richtung der Brillouin-Zone nahe dem  $\Gamma$ -Punkt

ergaben positive Frequenzen.

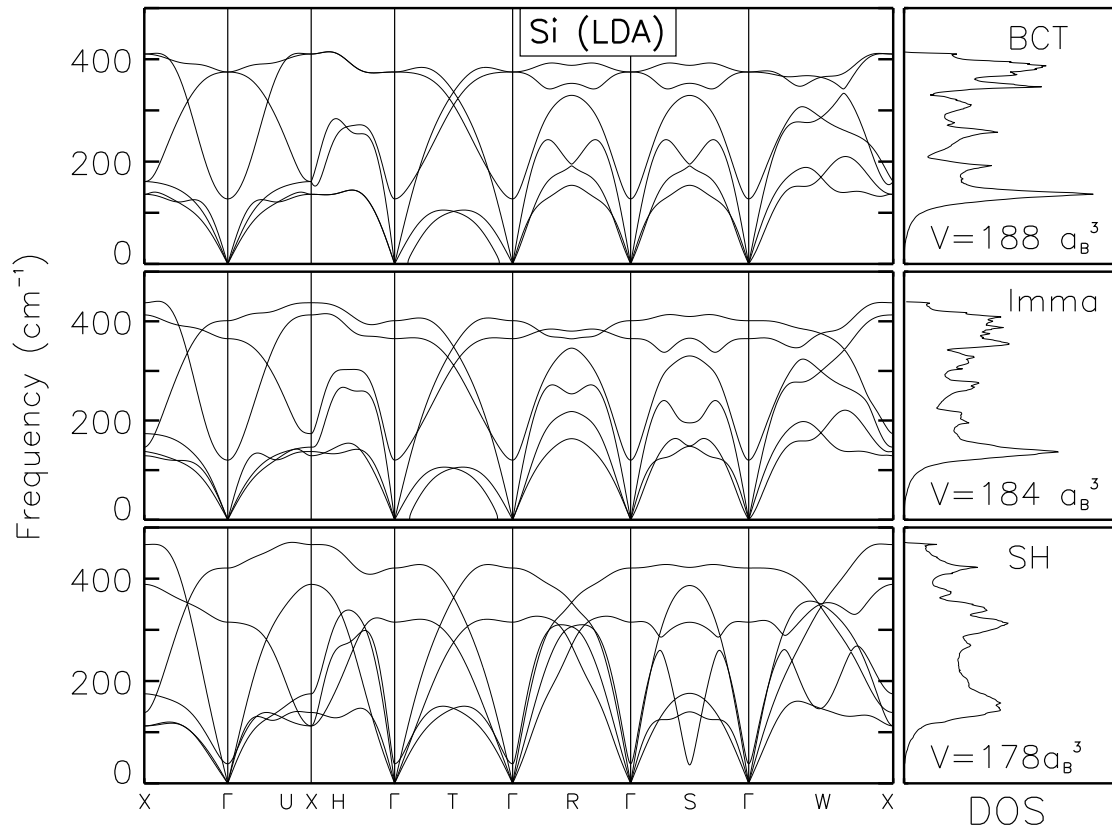


Abbildung 4.3:

**Si (LDA):** Phononendispersionskurven für die  $\beta$ -tin- (BCT), *Imma*- und *sh*- (SH) Phase jeweils bei einem Volumenwert, bei dem die jeweilige Phase stabil ist, mit zugehörigen Zustandsdichten (DOS).

Wie die Betrachtung von Abbildung 4.3 zeigt, unterscheiden sich die Phononen der  $\beta$ -tin-Phase von denen der *Imma*-Phase nur geringfügig. Dennoch kann man an einigen Hochsymmetriepunkten (siehe  $\Gamma$ , X und H) die Aufhebung von Entartungen beim Übergang von der  $\beta$ -tin- zur *Imma*-Phase erkennen. Der Unterschied der Phononenfrequenzen der *Imma*-Phase und der *sh*-Phase dagegen ist größer. Im Vergleich zur *Imma*-Phase treten bei der *sh*-Phase neue Entartungen an Hochsymmetriepunkten (beispielsweise W) auf, was auf die höhere Symmetrie der SH-Struktur zurückzuführen ist. Interessant ist hierbei insbesondere die  $\Gamma$ -W-X Richtung, bei der ein Anticrossing in der  $\beta$ -tin-Phase zu einem Crossing in der *Imma*-Phase wird und sich zu einer Dreifachkreuzung in der *sh*-Phase verschiebt.

Während die Dispersionskurven der  $\beta$ -tin- und der *Imma*-Phase ähnlich waren, so unterscheiden sich die zugehörigen Zustandsdichten stärker. Ausgeprägte Maxima und

Minima in der  $\beta$ -tin-Zustandsdichte werden bei *Imma*-Zustandsdichte reduziert. Dieser Trend setzt sich beim Übergang zur sh-Phase fort. Hierbei zeigt sich zusätzlich auch eine Verschiebung der phononischen Zustände zu niedrigeren Frequenzen hin.

In einem nächsten Schritt wird die Druckabhängigkeit der Phononendispersionskurven und Zustandsdichten untersucht. Dazu wurden die vollständigen Dispersionskurven für jeweils 7 Volumenwerte berechnet. Die Dispersionskurven für die BCT-, BCO- und SH-Struktur unter Druck sind in Abbildung 4.4 zu gezeigt. Während sich für die BCT- und die SH-Struktur die Phononenfrequenzen gleichmäßig verschieben, ist die Verschiebung für die BCO-Struktur ungleichmäßig. Bei der BCO-Struktur kann man die Volumenwerte in die drei beim entsprechenden Volumen stabilen Phasen einteilen. So sind für die Volumen  $V = 188 a_B^3$  und  $V = 186 a_B^3$  (durchgezogen und gepunktet) die  $\beta$ -tin-Phase, für die Volumen  $V = 176 a_B^3$  bis  $V = 180 a_B^3$  (gestrichelt und gepunktet) die sh-Phase und für die Volumen  $V = 182 a_B^3$  und  $V = 184 a_B^3$  (gepunktet) die *Imma*-Phase stabil. Hierbei scheint es eine größere Verschiebung zwischen der  $\beta$ -tin-Phase und der *Imma*-Phase zu geben. Wie schon erwähnt, resultieren die imaginären Frequenzen (hier Richtung der negativen Frequenzachse eingetragen) der BCT-Struktur aus der Fourierinterpolation der Stützstellen. Das gleiche gilt für die imaginären Frequenzen der BCO-Struktur. Im Gegensatz dazu sind die imaginären Frequenzen der SH-Struktur kein Interpolationseffekt. Diese weichwerdenden Moden (engl. soft modes) können als Hinweis auf einen Phasenübergang gewertet werden. Die Frequenzen am  $\Gamma$ - und am S-Punkt der SH-Struktur werden mit Vergrößerung des Volumens, also mit Verringerung des Drucks weich. Dieses Weichwerden wird in der BCO-Struktur durch den Übergang zur *Imma*-Phase aufgefangen, so daß hier an den entsprechenden Stellen keine imaginären Frequenzen entstehen. Die weichwerdenden Moden werden im folgenden Abschnitt ausführlich behandelt.

Schließlich sind die Phononenzustandsdichten in Abbildung 4.5 dargestellt. Auch hier zeigt sich eine strukturerhaltende Verschiebung für die BCT- und SH-Struktur und eine ungleichmäßige für die BCO-Struktur. Die Zustandsdichte bezüglich der imaginären Frequenzen ist vernachlässigbar klein, so daß sie kaum einen Einfluß auf die freie Energie haben. Da die Zustandsdichten für die drei Strukturen verschieden sind, werden die Entropiebeiträge für die BCT-, BCO- und SH-Struktur unterschiedlich sein und somit ist eine Verschiebung des Übergangsdrucks zu erwarten.

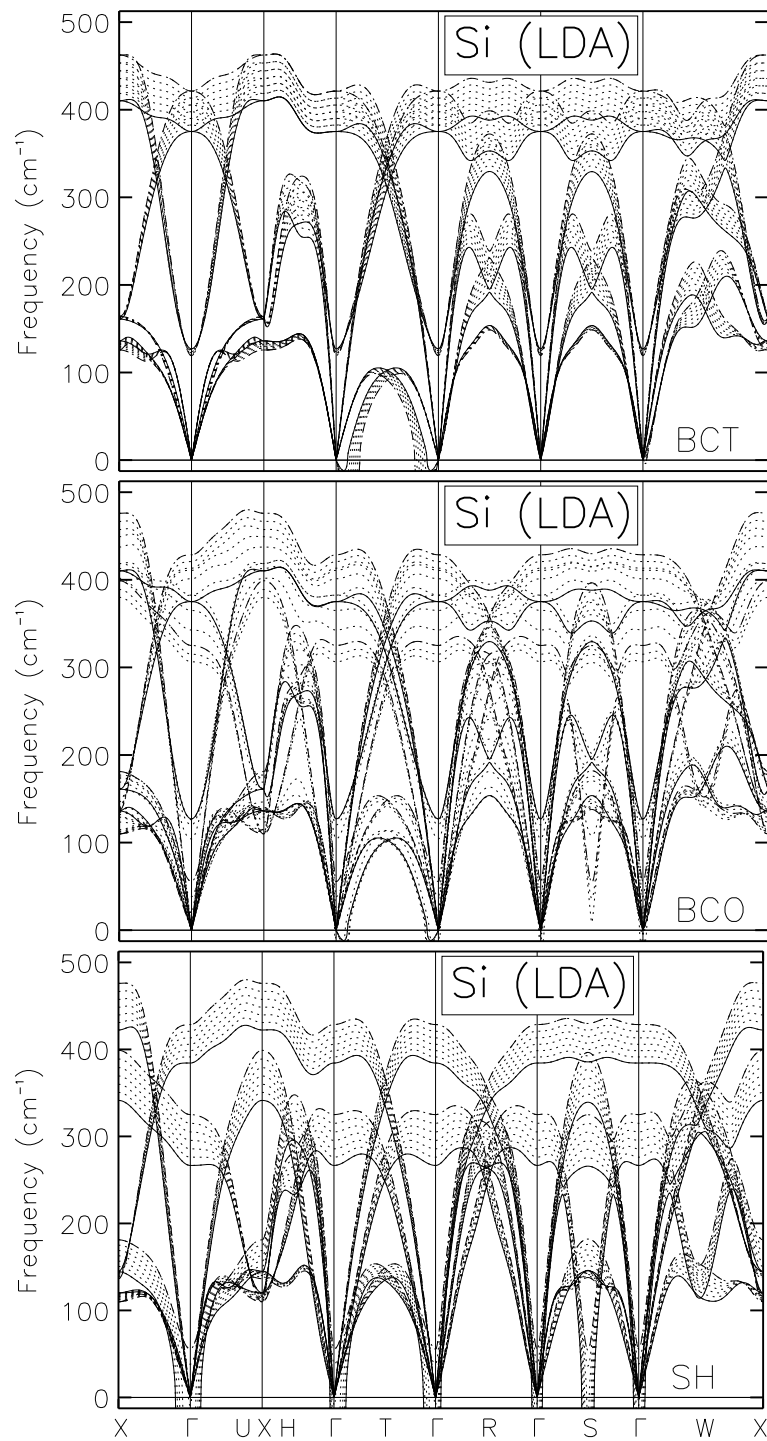


Abbildung 4.4:

**Si (LDA):** Phononendispersionskurven für die BCT-, BCO- und SH-Struktur für verschiedene äquidistante Volumenwerte. Hierbei entspricht die durchgezogene Linie  $V = 188 a_B^3$ , die gestrichelte  $V = 176 a_B^3$  und die gepunkteten Linien den Zwischenwerten. Der Druck nimmt von der durchgezogenen Linie zur gestrichelten zu. Imaginäre Frequenzen sind entlang der negativen Frequenzachse aufgetragen.



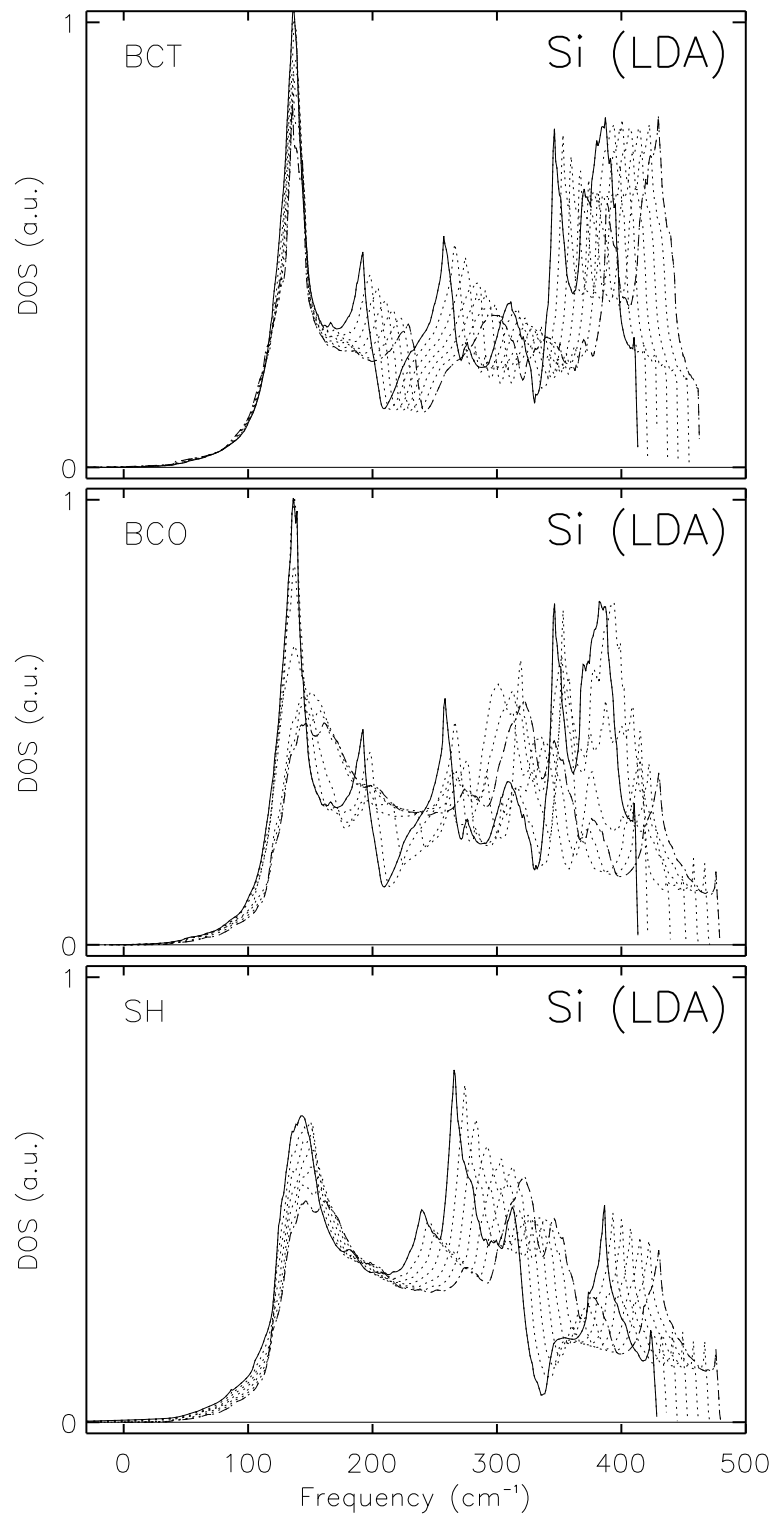


Abbildung 4.5:

**Si (LDA):** Analog zu Abbildung 4.4 für die Phononenzustandsdichten.

## 4.2.2 Untersuchung von weichwerdenden Moden

In diesem Abschnitt wird ausführlich auf die Druck- und Volumenabhängigkeit der Phononenfrequenzen am  $\Gamma$ - und am S-Punkt eingegangen. Diese Punkte in der Brillouin-Zone wurden gewählt, da hier für die SH-Struktur Phononenmoden bei Druckerniedrigung weich werden. Allgemein weisen weichwerdende Moden auf Gitterinstabilitäten und somit auf Phasenübergänge hin. Eine imaginäre Frequenz im Zonenzentrum weist auf einen displaziven Phasenübergang hin und eine am Zonenrand zeigt außerdem eine Verdopplung der Einheitszelle an.

Im Fall der SH-Struktur wird sowohl im Zonenzentrum ( $\Gamma$ -Punkt) als auch am Zonenrand (S-Punkt) eine Mode weich, wobei die Mode am  $\Gamma$ -Punkt eine longitudinal optische (LO) ist. Es tritt also bei Erniedrigung des Drucks bei der SH-Struktur eine Vergrößerung der Elementarzelle und eine Verschiebung eines Atoms in der Basis auf. Das entspricht auch der Realität, da zum einen  $\Delta$  von 0.5 zu etwa 0.35 verschoben wird und zum anderen tatsächlich eine Verdopplung der Elementarzelle stattfindet. In der BCO-Einheitszelle, die für die Rechnungen verwendet wird, sind bei SH-Symmetrie zwei sh-Elementarzellen zu finden (siehe dazu auch Abschnitt 2.1.1) und bei Aufhebung dieser Symmetrie werden diese zwei Elementarzellen zu einer BCO-Zelle.

In Abbildung 4.6 sind die Phononenfrequenzen am  $\Gamma$ - und am S-Punkt für die BCT-, BCO- und SH-Struktur als Funktion des zugehörigen Drucks aufgetragen. Daneben sind auch verfügbare experimentelle und theoretische Vergleichswerte für die Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt der  $\beta$ -tin-Phase eingezeichnet.

Zunächst fällt auf, daß sich die Frequenzen von der  $\beta$ -tin-Phase zur *Imma*-Phase hin nur wenig verschieben, wohingegen die Verschiebung von der *Imma*-Phase zu sh-Phase stärker ausgeprägt ist. Besonders im Bereich um 140 kbar ändern sich die Frequenzen der Mode am  $\Gamma$ -Punkt und derjenigen am S-Punkt ziemlich abrupt. Das ist ein Hinweis darauf, daß der Phasenübergang  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma* zweiter Ordnung und der Übergang *Imma* $\rightarrow$ sh erster Ordnung ist. Aus der Frequenz am  $\Gamma$ -Punkt und derjenigen am S-Punkt kann man aufgrund des Weichwerdens eine Abschätzung des Übergangsdrucks geben, wenn die sh-Phase dekomprimiert wird. Nur bei Vergrößerung des Volumens wird die SH-Struktur instabil. Es ergeben sich hierbei die Werte  $p_t = 147$  kbar und  $p_t = 149$  kbar.

Ein Vergleich mit den experimentellen Werten aus [Oli92] und den theoretischen Werten aus [Cha85] und [Lew93a] zeigt, daß die hier gewonnenen Frequenzen wesentlich näher an den experimentellen Werten liegen als die Werte von Chang *et al.* [Cha85] und Lewis *et al.* [Lew93a]. Sie erlauben auch eine neue Interpretation der experimentellen Daten. Da zum Zeitpunkt der Messung die *Imma*-Phase noch nicht entdeckt worden war, gingen Olijnyk *et al.* davon aus, daß sie die  $\beta$ -tin-Phase vorgelegen hat. Tatsächlich

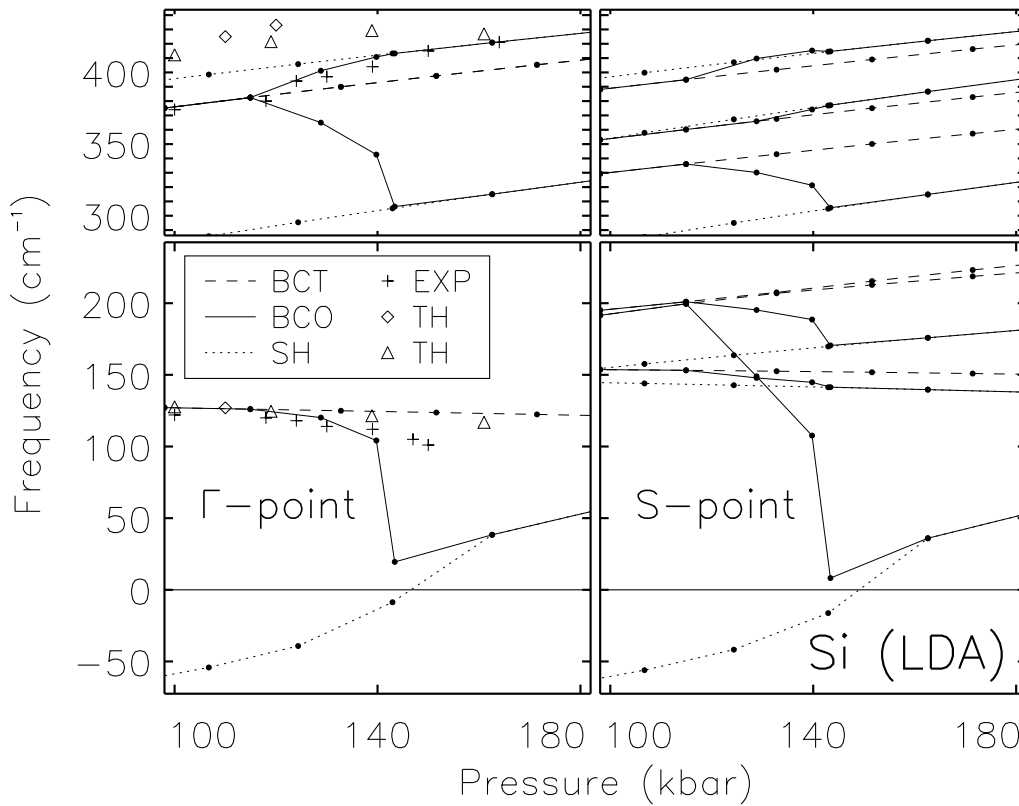


Abbildung 4.6:

**Si (LDA):** Druckabhängigkeit der Frequenzen am  $\Gamma$ - und am S-Punkt für die BCT-, BCO- und SH-Struktur. Die gefüllten Kreise bezeichnen die berechneten Werte an den Stützstellen. Die theoretischen Werte (TH) stammen aus [Cha85] (Karos) und [Lew93a] (Dreiecke), die experimentellen Werte (EXP) aus [Oli92] (Kreuze).

liegen ihre Meßwerte aber teilweise bei Drücken, die größer als etwa 120 kbar sind, näher an der BCO-Kurve. In diesem Bereich entspricht sie der *Imma*-Phase und der sh-Phase. Daher kann man davon ausgehen, daß im Experiment von Olijnyk *et al.* bei diesen Drücken schon die *Imma*-Phase bzw. die sh-Phase vorgelegen hat. Das erklärt auch, warum bisherige theoretische Arbeiten diese Frequenzwerte nur schlecht reproduzieren konnten.

Schließlich kann anhand der Volumenabhängigkeit der Frequenzquadrate noch untersucht werden, ob anharmonische Effekte bei den Phasenübergängen auftreten. Ohne anharmonische Effekte sollten die Frequenzquadrate eine lineare Abhängigkeit vom Volumen zeigen. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen, ist das lineare Verhalten für die BCT-Struktur und die SH-Struktur bis auf kleine Abweichungen erfüllt. Somit treten für die  $\beta$ -tin- und die sh-Phase keine stärkeren Anharmonizitäten auf. Für die *Imma*-Phase

läßt sich an dieser Stelle keine Aussage machen, da nur zwei Stützstellen vorhanden sind.

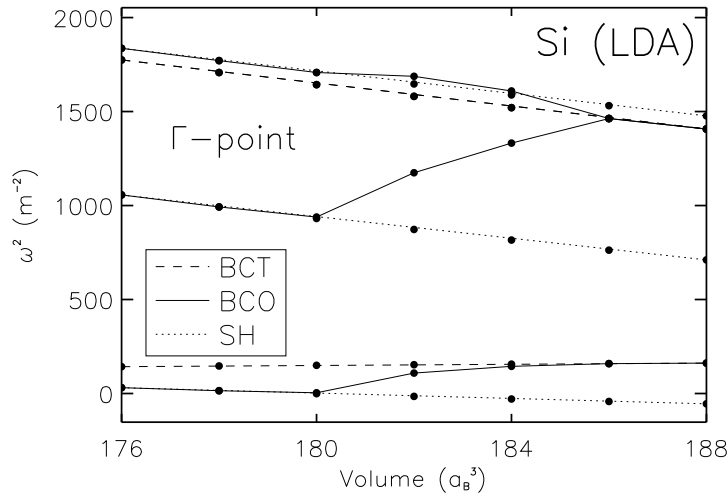


Abbildung 4.7:

**Si (LDA):** Volumenabhängigkeit der Frequenzquadrate  $\omega^2$  für die BCT-, BCO- und SH-Struktur. Die gefüllten Kreise bezeichnen die berechneten Werte an den Stützstellen. Für BCT und SH verbinden die eingezeichneten Geraden die Stützstellen bei  $V = 176 a_B^3$  und bei  $V = 188 a_B^3$ .

## 4.3 Phasenübergänge

Die Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke resultiert aus der Auswertung der freien Enthalpie  $G$ . Einen wesentlichen Anteil dieser freien Enthalpie macht die temperaturunabhängige Enthalpie  $H$  aus. Daher wird zunächst die Enthalpie  $H$  untersucht (Abschnitt 4.3.1). Anschließend folgt die Analyse der freien Energie  $F$  und der freien Enthalpie  $G$ , sowie der daraus resultierenden Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke in Abschnitt 4.3.2

### 4.3.1 Statische Phasenübergänge

Die Auswertung der Enthalpie  $H$  (siehe auch Abschnitt 2.2.1) erweist sich aufgrund der kleinen Energiedifferenzen als schwierig. In Abbildung 4.8 sind wie in der entsprechenden Abbildung mit VASP in Abschnitt 3.4 die reduzierten Enthalpien  $\Delta H(p) = H(p) - H^{\text{BCT}}(p)$  für den  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{Imma}$ -Phasenübergang und  $\Delta H(p) = H(p) - H^{\text{SH}}(p)$  für den  $\text{Imma} \rightarrow \text{sh}$ -Übergang aufgetragen. Für jeden der beiden Phasenübergänge sind jeweils zwei Enthalpiewerte der *Imma*-Phase so nahe an denen der anderen Phase, daß sie jenseits der Konvergenz für Energiedifferenzen liegen. Aus diesem Grund kann man hier nur eine Abschätzung der Übergangsdrücke geben.

Für den  $\text{Imma} \rightarrow \text{sh}$ -Übergang kann man die Tendenz zu einem Schnittpunkt der Enthalpiekurven erkennen. Dieser Übergang läßt sich als Phasenübergang erster Ordnung identifizieren. Der zugehörige Übergangsdruck liegt etwa bei 140 kbar. Die Auswertung des  $\beta\text{-tin} \rightarrow \text{Imma}$ -Übergangs dagegen ist wesentlich problematischer, da

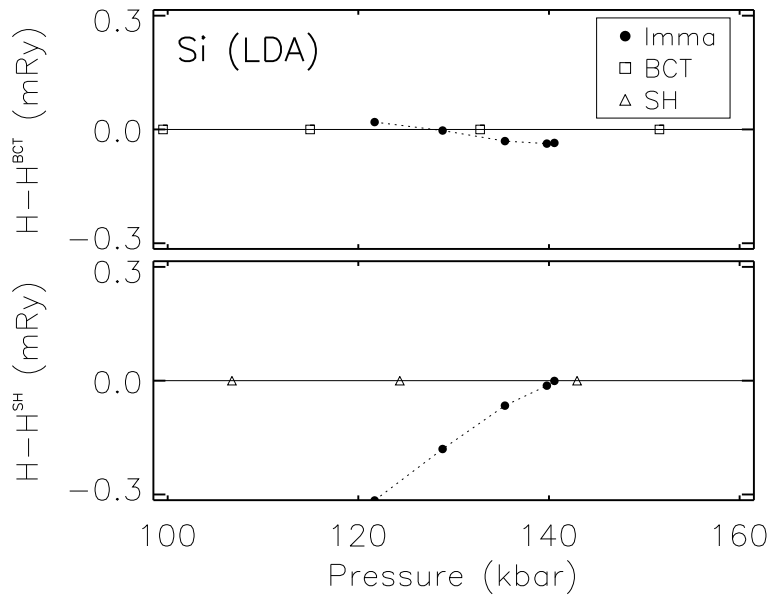


Abbildung 4.8:

**Si (LDA):** Enthalpie als Funktion des Drucks, reduziert um die entsprechenden Werte von BCT (oben) und SH (unten).

auch die konvergenten Werte der *Imma*-Phase sehr nahe an denen der  $\beta$ -tin-Phase liegen. Daher kann man nicht eindeutig feststellen, ob es sich um einen Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung handelt. Obwohl sämtliche Werte zwischen 121 kbar und 136 kbar aufgrund von numerischen Ungenauigkeiten möglich wären, wird der Übergangsdruck an dieser Stelle als Schnittpunkt der beiden Enthalpiekurven als 128 kbar abgeschätzt.

### 4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke

Da die Werte der Enthalpiedifferenzen der  $\beta$ -tin-, *Imma*- und sh-Phase so klein sind, kann hier nur noch ein allgemeiner Trend der Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke ermittelt werden.

Ein Blick auf die freie Energie  $F$  als Funktion des Volumens in Abbildung 4.9 zeigt, daß der Beitrag der Nullpunktsschwingungen ( $T = 0$  K) die Energie erhöht. Bei Temperaturerhöhung tritt eine Erniedrigung der freien Energie ein. Hier werden erst für Temperaturwerte größer als  $T = 65$  K die Kurven unter diejenigen der temperaturunabhängigen Energie  $E_{\text{stat}}$  verschoben. Eine Verschiebung der Energien der einzelnen Strukturen relativ zueinander läßt sich in dieser Abbildung nicht auflösen. Das gleiche Verhalten wurde für die freie Energie der cd- und der  $\beta$ -tin-Phase in [Gaa01] festgestellt. In jener Arbeit ließ sich aber schon eine deutliche Verschiebung der Energiekurven relativ zueinander für verschiedene Temperaturwerte erkennen, was zu einer starken Veränderung des Übergangsdrucks führte. Aufgrund der Kurven der freien Energie für die BCT-, BCO- und SH-Struktur kann man daher nur eine schwache Änderung der Übergangsdrücke aufgrund von Temperatureinflüssen erwarten.

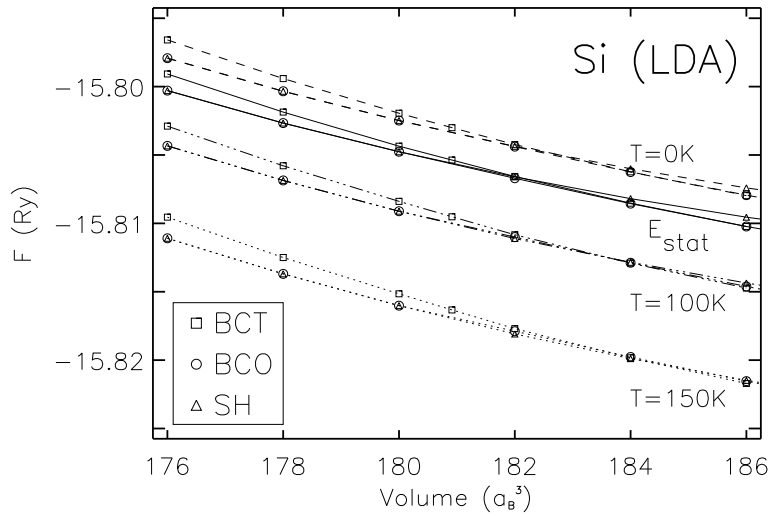


Abbildung 4.9:

**Si (LDA):** Freie Energie als Funktion des Volumens für die BCT-, BCO- und SH-Struktur für  $T=0, 100, 150$  K. Die Kurve der temperaturunabhängigen Energie ist mit  $E_{stat}$  bezeichnet.

Die aus der freien Energie  $F$  resultierende freie Enthalpie  $G$  ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Da die dynamischen Matrizen nur an zwei Werten der *Imma*-Phase berechnet worden sind, stehen hier nur zwei Werte der freien Enthalpie der *Imma*-Phase zur Verfügung. Während sich für die reduzierte Enthalpie  $\Delta G(p) = G(p) - G^{BCT}(p)$  der *Imma*-Phase im linken Bild eine deutliche Temperaturabhängigkeit erkennen läßt, ist im rechten Bild für  $\Delta G(p) = G(p) - G^{SH}(p)$  keine Verschiebung zu sehen. Das läßt sich teilweise auf die für den Übergang *Imma*→sh veränderte Energieskala zurückführen, denn tatsächlich verschieben sich auch diese Werte, wenn auch nur minimal. Ausschlaggebend für die Temperaturabhängigkeit ist aber nicht nur der Absolutwert der Verschiebung, sondern auch die Energieänderung der beiden *Imma*-Stützstellen relativ zueinander, weil diese die Steigung der Fitgeraden beeinflussen. Aufgrund des großen Energieabstandes der beiden *Imma*-Werte für den *Imma*→sh-Übergang wird die absolute Verschiebung dieser Werte einen eher geringen Einfluß auf den Übergangsdruck haben.

Die aus den Schnittpunkten der Kurven für die freie Enthalpie gewonnenen temperaturabhängigen Übergangsdrücke sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Für beide Phasenübergänge zeigt sich eine Erhöhung des Übergangsdrucks mit der Temperatur. Das Ergebnis für den *Imma*→sh-Übergang steht im Widerspruch zu der Erwartung, daß der Übergangsdruck für Phasenübergänge erster Ordnung durch Temperatureinflüsse erniedrigt wird, da die zwischen den Phasen liegende Enthalpiebarriere durch die thermische Energie verringert wird. Daneben wurde für den Phasenübergang erster Ordnung  $cd \rightarrow \beta$ -tin eine Abnahme des Übergangsdrucks mit der Temperatur festgestellt. Die Zunahme des Übergangsdrucks als Funktion der Temperatur für *Imma*→sh ist nur gering. Der Hauptanteil der Druckerhöhung im Vergleich zur Berechnung der Übergangsdrücke aus der statischen Enthalpie  $H(p)$  resultiert aus den Nullpunktsschwingungen. Als Feh-

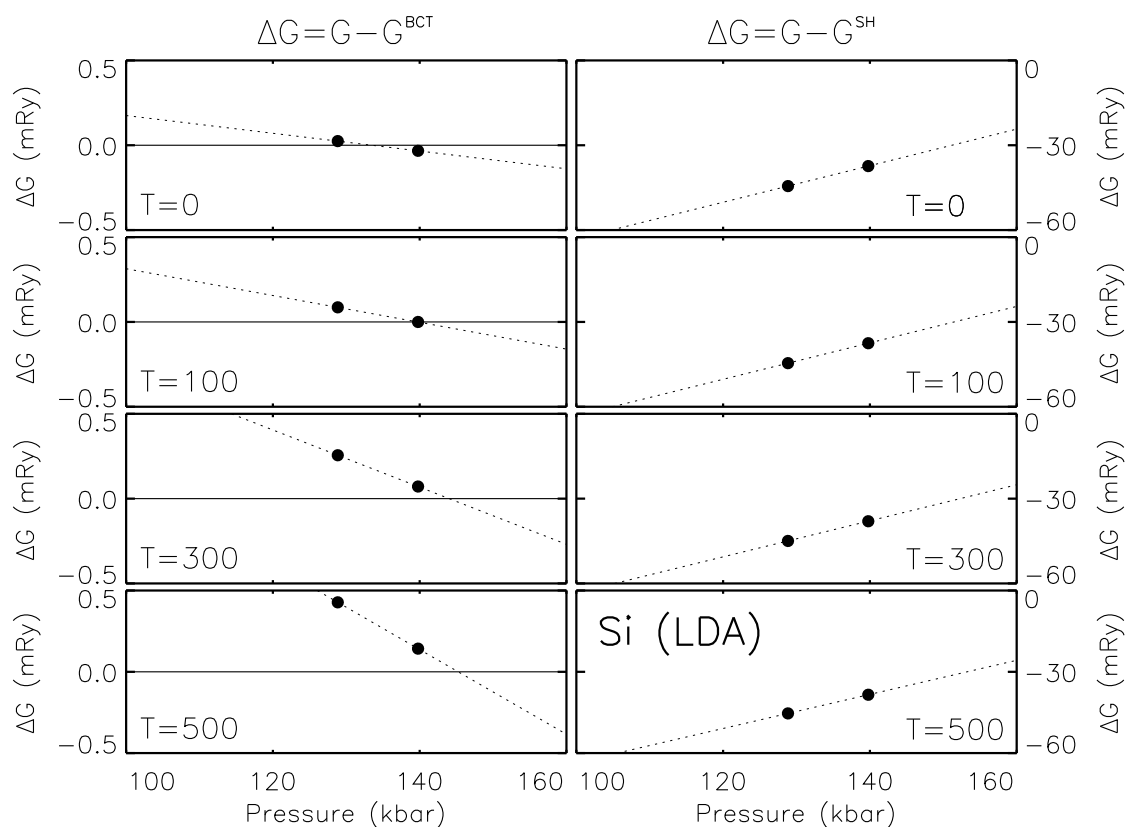


Abbildung 4.10:

**Si (LDA):** Freie Enthalpie als Funktion des Drucks für verschiedene Temperaturwerte, jeweils reduziert um die entsprechenden Werte der freien Enthalpie von BCT (links) und SH (rechts). Die gepunktete Linie ist ein linearer Fit durch die Werte der Imma-Phase (gefüllte Kreise).

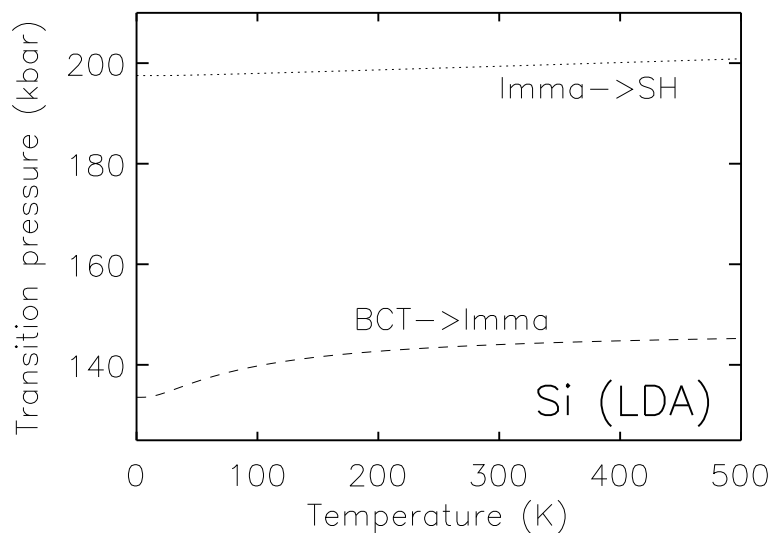


Abbildung 4.11:

**Si (LDA):** Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke für die Phasenübergänge  $\beta$ -tin  $\rightarrow$  Imma und Imma  $\rightarrow$  sh.

lerquelle kann hierbei die eher grobe Abschätzung aufgrund der wenigen Stützstellen und die fehlenden Beiträge der Moden mit negativen Frequenzen angegeben werden. Für den  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma*-Phasenübergang ist das Ergebnis ebenfalls zu hinterfragen. Da der Phasenübergang mit großer Wahrscheinlichkeit zweiter Ordnung ist, treten keine Enthalpiebarrieren auf, die man zur Diskussion heranziehen kann. Es ist leider auch nicht auszuschließen, daß das Verhalten hier auf numerische Effekten, die auf der Zahl der Stützstellen oder auf Konvergenz der Gesamtenergieberechnung basieren, zurückzuführen ist. Es bleibt zu hoffen, daß die Experimentatoren die Möglichkeit nutzen werden, diese Übergangsdrücke in Abhängigkeit der Temperatur zu messen, so daß weitergehende Vergleiche durchgeführt werden können.

## 4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die meisten Aussagen des ausführlichen Vergleichs mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen aus der Literatur, der in Abschnitt 3.8 dargestellt wurde, lassen sich auf die Ergebnisse dieses Kapitels übertragen. Deswegen soll hier nur ein knapper Überblick über die Ergebnisse für die Übergangsdrücke gegeben werden, die in diesem Kapitel gewonnen wurden. In Tabelle 4.1 findet sich eine Zusammenfassung dieser Resultate, wobei die Werte resultierend aus der Relaxation der Gitterparameter (Abschnitt 4.1.2) mit R, aus den Soft-Moden (Abschnitt 4.2.2) mit SM und aus der

Tabelle 4.1:

Überblick über die Übergangsdrücke ( $p_t$ ) bei Übergängen zwischen der  $\beta$ -tin-, *Imma*- und der *sh*-Phase bei Druckerhöhung ( $\uparrow$ ) und Druckerniedrigung ( $\downarrow$ ), bestimmt mittels der Enthalpiekurven (EK), der Relaxation (R) und der weichwerdenden Phononenmoden (SM) im Vergleich mit experimentellen Werten (exp).

Si	Method		$p_t$ (kbar)			
$\beta$ -tin $\leftrightarrow$ <i>Imma</i>	R	LDA	( $\uparrow\downarrow$ )	115–122		
	EK	LDA		128		
	exp <sup>a</sup>		( $\uparrow$ )	134–148	127–131	( $\downarrow$ )
<i>Imma</i> $\leftrightarrow$ <i>sh</i>	R	LDA	( $\uparrow\downarrow$ )	141–143		
	SM	LDA		147–149 ( $\downarrow$ )		
	EK	LDA		140		
	exp <sup>a</sup>		( $\uparrow$ )	149–154	140–157	( $\downarrow$ )

<sup>a</sup>Referenz [McM94].



Enthalpiekurve (Abschnitt 4.3.1) mit EK bezeichnet sind.

Es treten geringe Abweichungen bei der Abschätzung mittels der Relaxation (R) auf, die aber auf die geringe Zahl von Volumen, für die eine Relaxation durchgeführt worden ist, zurückzuführen ist. In Anbetracht der geringen Zahl an Stützstellen ist das Ergebnis sehr gut. Die Berechnung des Übergangsdrucks des  $sh \rightarrow Imma$ -Phasenübergangs (Dekompression) aufgrund von weichwerdenden Phononenmoden (SM) liegt exakt im Bereich der experimentellen Werte. Die Übereinstimmung der Übergangsdrücke mit den experimentellen Daten ist hervorragend. Die schon mit VASP (Kapitel 3) recht guten Ergebnisse konnten hier noch einmal signifikant verbessert werden.



# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine detaillierte Ab-initio-Studie der Hochdruckphasenübergänge  $cd \rightarrow \beta\text{-tin} \rightarrow Imma \rightarrow sh$  in Silizium und Germanium vorgestellt. Die Vergleichbarkeit erfordert, daß alle Rechnungen in der gleichen Einheitszelle durchgeführt werden. Es zeigte sich, daß die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Murnaghan- bzw. Vinet-Zustandsgleichung nicht erfüllt sind, deshalb wurde der Druck aus dem Spannungstensor bestimmt.

In einem ersten Schritt zur Untersuchung der Hochdruckphasenübergänge wurden Temperatureinflüsse vernachlässigt. Mit Hilfe dieser statischen Gesamtenergierechnungen, die mit dem Programm VASP durchgeführt worden sind, wurden die Phasenübergänge für Silizium und Germanium auf drei möglichen Wegen bestimmt: Mit Hilfe der Druckabhängigkeit der Enthalpiekurven, wobei hier das Kriterium die globale Stabilität ist, aus den relaxierten Gitterparametern und mittels der hydrostatischen Bedingungen, wobei bei den letzten beiden Methoden Druckbereiche der lokalen Stabilität bestimmt werden. Die Auswertung der hydrostatischen Bedingungen, die sehr rechenzeitintensiv ist, liefert eine vollständige Kurve der druckabhängigen Enthalpie, aus der man auch die Höhe der Enthalpiebarrieren berechnen kann.

Bei der Druckabhängigkeit der relaxierten Gitterparameter war ein Überlappbereich der *Imma*- und der *sh*-Phase zu erkennen, der auf einen Hysterese-Effekt hinweist. Mit Hilfe der Untersuchung der hydrostatischen Bedingungen wird eine thermodynamische Erklärung für die Existenz dieser Hysterese geliefert. In dieser Arbeit wurde erstmalig der experimentell beobachtete Hysterese-Effekt im Rahmen einer Ab-initio-Rechnung verifiziert.

Als nächstes wurde die Ordnung der Phasenübergänge durch die Auswertung der Enthalpie und deren Druckableitung als Funktion des Drucks bestimmt. Für Silizium wurden die Phasenübergänge  $cd \rightarrow \beta\text{-tin}$  und  $Imma \rightarrow sh$  als von erster Ordnung und  $\beta\text{-tin} \rightarrow Imma$  als von zweiter Ordnung gefunden. Für Germanium zeigen die Resultate, daß der Phasenübergang  $\beta\text{-tin} \rightarrow Imma$  mit einer größeren Wahrscheinlichkeit in zweiter als in erster Ordnung stattfindet. Die resultierenden Übergangsdrücke stimmen im Rahmen der hier gewählten Näherungen sehr gut mit den experimentellen Werten

überein.

Die Berechnung der Enthalpiebarrieren zwischen den Phasen zeigt, daß keine Barriere zwischen der  $\beta$ -tin- und der *Imma*-Phase für Silizium vorhanden ist, was ebenfalls einen Phasenübergang zweiter Ordnung belegt. Dagegen wurde eine Enthalpiebarriere für die Phasenübergänge erster Ordnung  $cd \rightarrow \beta$ -tin und *Imma*  $\rightarrow$  sh festgestellt. Die Barriere für den  $cd \rightarrow \beta$ -tin-Übergang war für Germanium deutlich kleiner als für Silizium. Aufgrund der geringen Enthalpiedifferenzen für Germanium wurde keine Enthalpiebarriere für die anderen Phasenübergänge gefunden, weder zwischen  $\beta$ -tin- und der *Imma*-Phase noch zwischen der *Imma*- und der sh-Phase.

Bei der Untersuchung der Auswirkungen von nichthydrostatischen Bedingungen auf den  $cd \rightarrow \beta$ -tin-Phasenübergang ist die Berücksichtigung von Verzerrungen im Kristall notwendig. Analog zur Auswertung hydrostatischer Bedingungen konnte eine vollständiger Enthalpie-Druck Zusammenhang auch für nichthydrostatische Bedingungen berechnet werden. Aus dieser Enthalpie als Funktion des Drucks ergibt sich für den  $cd \rightarrow \beta$ -tin-Übergang eine Erniedrigung des Übergangsdrucks und der Enthalpiebarriere zwischen den beiden Phasen, wenn der Druck entlang der z-Achse im Kristall größer ist als entlang der beiden anderen Achsen. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer theoretischer Arbeiten und mit experimentellen Beobachtungen. Dennoch bleibt die Enthalpiebarriere im Vergleich zur thermischen Anregungsenergie groß und verschwindet nur bei Überdrücken des Systems. Eine Erweiterung dieser Methode auf die  $\beta$ -tin  $\rightarrow$  *Imma*  $\rightarrow$  sh-Phasenübergänge ist nun analog zur Extraktion der Enthalpiebarrieren möglich. Dies ist Gegenstand weiterer Forschungsarbeit.

In einem zweiten Schritt wurde für Silizium die Temperaturabhängigkeit in quasiharmonischer Näherung berücksichtigt, wobei das Programmpaket PWSCF Verwendung fand. Um den Übergangsdruck als Funktion der Temperatur zu erhalten, müssen zunächst wieder die temperaturunabhängigen Energien ausgewertet werden. Es zeigt sich, daß die hier berechneten temperaturunabhängigen Übergangsdrücke schon wesentlich besser mit den experimentellen Werten übereinstimmen als die Ergebnisse, die mit VASP erstellt wurden.

Zur Ermittlung der freien Energie ist insbesondere die Kenntnis der Gitterschwingungen der einzelnen Phasen notwendig. Aus diesem Grund wurden die druckabhängigen Phononendispersionen für die  $\beta$ -tin-, *Imma*- und sh-Phase berechnet. Es zeigen sich weichwerdende Phononenmoden für die sh-Phase. Mit Hilfe der Berechnung der Druckabhängigkeit von Phononenfrequenzen am  $\Gamma$ -Punkt war es möglich, experimentelle Daten zu verifizieren. Bisherige Ab-initio-Rechnungen waren auf die  $\beta$ -tin-Phase beschränkt und konnten die experimentellen Werte nicht bestätigen. Erstmalig konnten die Frequenzen, die experimentell der  $\beta$ -tin-Phase zugeordnet wurden, nun der

*Imma*- bzw. der sh-Phase zugewiesen werden. Es wurde auch zum ersten Mal im Rahmen von Ab-initio-Rechnungen vollständige Phononendispersionen der *Imma*-Phase von Silizium erstellt. Das Verhalten der Phononenfrequenzen unter Druck zeigt einen Phasenübergang zweiter Ordnung von der  $\beta$ -tin- in die *Imma*-Phase und einen Phasenübergang erster Ordnung von der *Imma*- in die sh-Phase. Dies stimmt mit den vorherigen Ergebnissen für die Ordnung der Phasenübergänge überein.

Schließlich wurden erstmalig Ab-initio-Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke für die  $\beta$ -tin $\rightarrow$ *Imma*- und sh $\rightarrow$ *Imma*-Phasenübergänge erstellt. Es zeigt sich für beide Phasenübergänge eine Zunahme des Übergangsdrucks mit der Temperatur. Die Messung dieses Zusammenhangs stellt eine Herausforderung an die Experimentatoren dar.

In dieser Arbeit wurden Methoden entwickelt, welche eine sehr effiziente und detaillierte Untersuchung von Hochdruckphasenübergängen ermöglichen. Durch Kombination der Methoden zur Berechnung von Enthalpiebarrieren und der Berücksichtigung von Temperatur in quasiharmonischer Näherung lassen sich temperaturabhängige Enthalpiebarrieren berechnen, was Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein wird. Damit können insbesondere die Resultate für die Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke bestätigt oder vorhergesagt werden.

Diese Methoden sind auch auf weitere Halbleiter (III-V-Halbleiter als Material für Sonden in der Weltraumforschung) oder Metalle (Fe als Hauptbestandteil des Erdkerns) anwendbar. Mit Ab-initio-Untersuchungen wie in dieser Arbeit kann der Einfluß extremer Bedingungen (hoher Druck, hohe Temperatur), die im Experiment nur schwer zugänglich sind, erforscht werden.



# Anhang A

## Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur kann neben den Strukturparametern zur Unterscheidung von Phasen verwendet werden. Insbesondere finden sich zum einen die Symmetrien der einzelnen Hochdruckphasen in den Dispersionsrelationen wieder, zum anderen kann man in den Energiebändern charakteristische Änderungen bei äußerem Druck erkennen, was beides in Abschnitt A.1 beschrieben ist. Eine weitere, innerhalb der elektronischen Struktur wichtige Größe ist das Energieniveau des höchsten besetzten Zustandes, die Fermi-Energie. Anhand dieser läßt sich insbesondere die *Imma*-Phase abgrenzen, was in Abschnitt A.2 dargestellt ist. Schließlich ist die Zustandsdichte an der Fermikante eine zu betrachtende Größe, da sie Aufschluß über die Größenordnung der elektronischen Entropie gibt. Sie ist in Abschnitt A.3 dargestellt. Die Untersuchung der elektronischen Struktur wurde auf die  $\beta$ -tin-, *Imma*- und sh-Phase eingeschränkt und mit VASP durchgeführt.

### A.1 Bandstruktur

Unter der elektronischen Bandstruktur werden hier die Kohn-Sham-Eigenenergien in Abhängigkeit vom reziproken Gittervektor  $\mathbf{k}$  verstanden. Diese Energien sind nicht gleich den elektronischen Zuständen im Kristall, sie reproduzieren diese aber üblicherweise sehr gut. Leider existieren für die Hochdruckphasen von Si und Ge keine Bandstrukturmessungen, mit denen die hier berechneten Werte verglichen werden können. Daher können in diesem Abschnitt nur qualitative Aussagen gemacht werden.

#### A.1.1 Dispersionsrelationen und Zustandsdichten

Zunächst sollen die Dispersionsrelationen der drei betrachteten Phasen untersucht werden. Hierfür wurden die Eigenenergien entlang der Hochsymmetrierichtungen in der

Brillouin-Zone (siehe Abschnitt 2.1.2) des orthorhombischen Gitters berechnet und in Abbildung A.1 für Ge mit GGA exemplarisch dargestellt. Da alle Hochdruckphasen metallisch sind, existiert keine Bandlücke wie für den Grundzustand, der halbleitend ist.

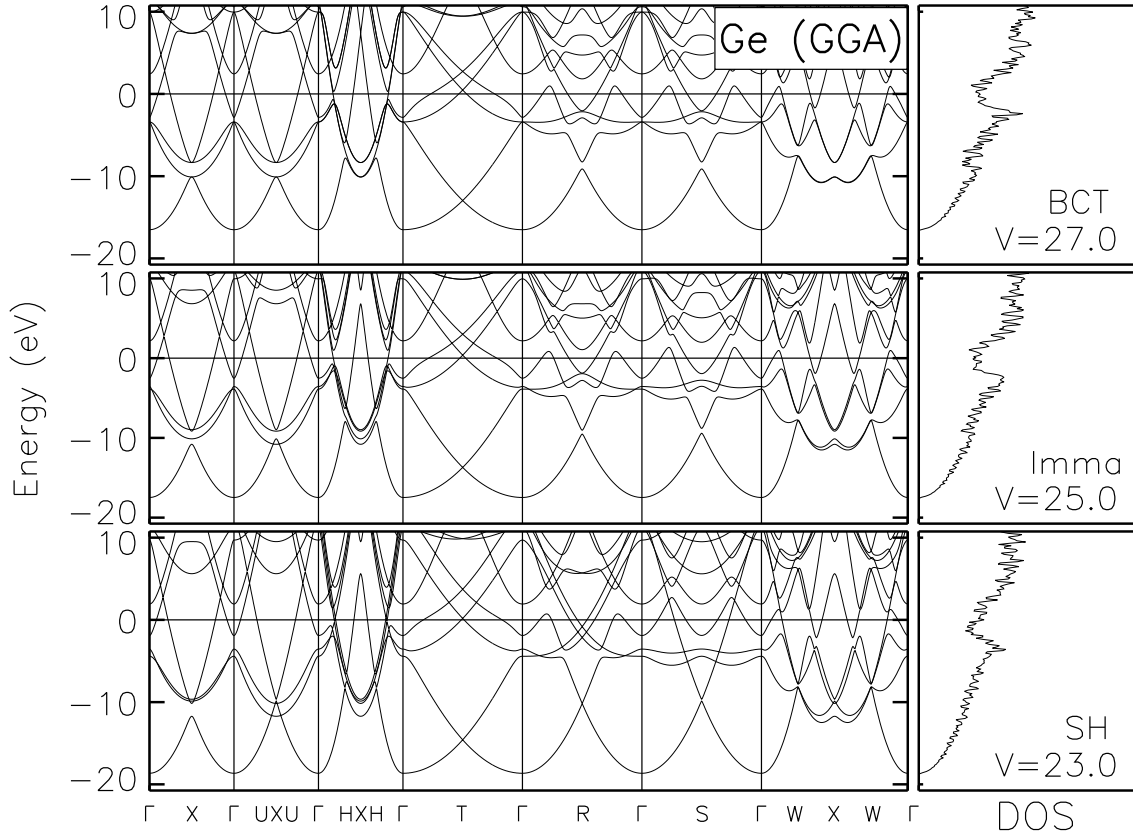


Abbildung A.1:

**Ge (GGA):** Dispersionsrelationen für die  $\beta$ -tin-, Imma- und sh-Phase jeweils bei einem Volumenwert, bei dem die jeweilige Phase stabil ist mit zugehörigen Zustandsdichten (DOS). Den zugehörigen Rechnungen liegt die BCO-Zelle zugrunde und die Eigenenergien wurden um die Fermi-Energie reduziert.

Für die BCT-Struktur der  $\beta$ -tin-Phase sind die Eigenenergien  $E_i$  der Bänder  $i$  in den Hochsymmetrierichtungen  $\Gamma$ -X- $\Gamma$  und  $\Gamma$ -U-X-U- $\Gamma$  sowie  $\Gamma$ -R und  $\Gamma$ -S identisch, da für die Gitterkonstanten  $a = b$  gilt. Hierbei entspricht die  $\Gamma$ -X- $\Gamma$ -Richtung der  $\Gamma$ -M-Richtung in der bct-Brillouin-Zone. Ebenso entspricht die  $\Gamma$ -T-Richtung hier der  $\Gamma$ -X-Richtung in BCT. Für die BCO-Struktur der Imma-Phase sind im Vergleich zur BCT-Bandstruktur die Entartung des zweiten und dritten Bandes (von der niedrigsten Energie an gezählt) am  $\Gamma$ -Punkt bzw. des ersten und zweiten Bandes am X-Punkt aufgehoben, um diese nur als Beispiel zu nennen. Ebenfalls sind vorher identische



Richtungen nun unterschiedlich als Folge der geringeren Symmetrie. Da die Brillouin-Zone der sh-Struktur nicht direkt mit der der BCO-Struktur zu vergleichen ist, sind sh-Hochsymmetrierichtungen in der BCO-Brillouinzone nicht zu identifizieren. Es treten zwar bei SH im Vergleich zu BCO mehr Kreuzungen von Bändern auf, es läßt sich aber an dieser Stelle keine Aussage darüber machen, ob diese symmetriebedingt sind.

Über die Dispersionsrelationen hinaus sind auch die zugehörigen Zustandsdichten dargestellt. Alle Zustandsdichten zeigen einen ähnlichen Verlauf, so daß man an ihnen keinen Phasenübergang ablesen kann.

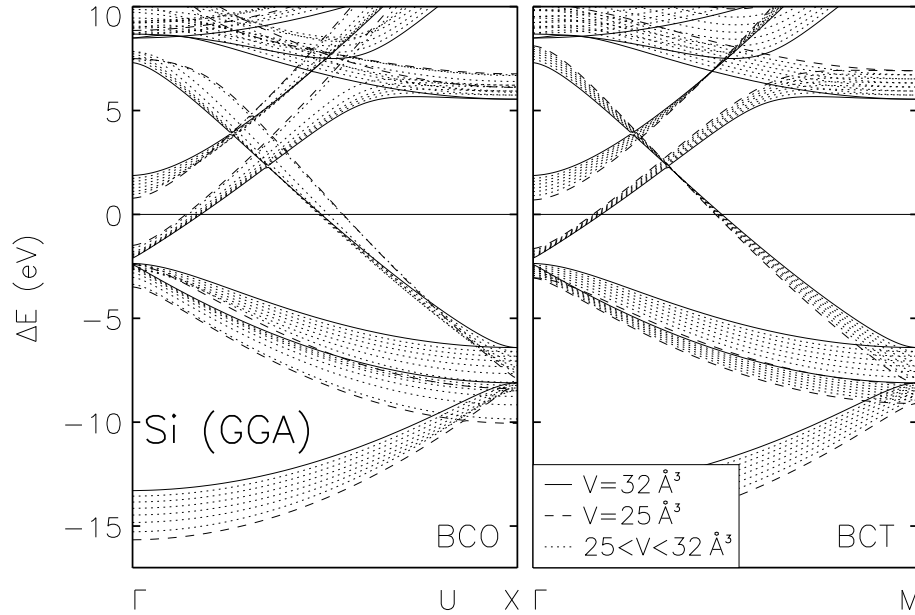


Abbildung A.2:

**Si (GGA):** Eigenenergien für BCO und BCT entlang der (010)-Richtung für verschiedene äquidistante Volumenwerte. Der Druck nimmt von den durchgezogenen Linien zu den gestrichelten Linien hin zu. Die Eigenenergien wurden um die Fermi-Energie reduziert.

Neben den Symmetrien ist auch die Volumen- und damit die Druckabhängigkeit der Dispersionsrelation von Interesse. Dazu wird nun für die relaxierten BCO- und BCT-Strukturen das Verhalten der Energiebänder unter Druck entlang der  $\Gamma$ -U-X- bzw. der dazu äquivalenten  $\Gamma$ -M-Richtung in Abbildung A.2 exemplarisch für Ge mit GGA verglichen. Die Eigenenergien wurden hierbei wieder so reduziert, daß die Fermi-Energie zu Null wird,

$$\Delta E(\mathbf{k}, V) = E_i(\mathbf{k}, V) - E_F(V) \quad . \quad (\text{A.1})$$

Für die BCT-Struktur verschieben sich die Eigenenergien näherungsweise linear mit

dem Volumen, was schon in früheren Ergebnissen festgestellt wurde [Gaa99]. Im Gegensatz dazu zeigen die Energiebänder für die BCO-Struktur nur für niedrige Drücke diese kontinuierliche Verschiebung, die von einer Art Sprung bei weiterer Druckerhöhung gefolgt wird. Hierbei verändern sich die Bänder sehr stark. Nur das unterste Valenzband verschiebt sich für alle Drücke kontinuierlich. Das kann ein Hinweis darauf sein, daß sich die Bindungen ändern, zu denen in erster Linie die p-Orbitale beitragen.

### A.1.2 Eigenenergien an Hochsymmetriepunkten

Da man ein Verhalten an den Eigenenergien am Beispiel von Ge mit GGA in Abbildung A.2 ablesen kann, das auf einen Phasenübergang hinweist, soll nun speziell die Volumenabhängigkeit der Eigenenergien am  $\Gamma$ -Punkt untersucht werden. Die Ergebnisse für die niedrigsten vier Bänder (Valenzbänder) der drei hier untersuchten Strukturen sind in Abbildung A.3 zu sehen. Hierbei wurden die Eigenenergien wieder gemäß Gleichung(A.1) reduziert.

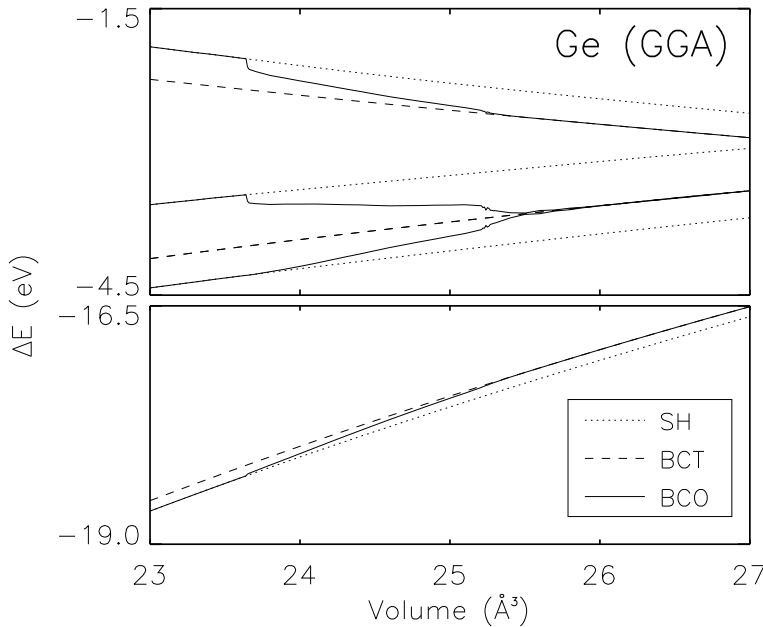


Abbildung A.3:

**Ge (GGA):** Eigenenergien am  $\Gamma$ -Punkt, reduziert um die Fermi-Energie für die BCO-, BCT- und SH-Struktur von Ge.

Hier erkennt man deutlich, daß in weiten Bereichen eine lineare Abhängigkeit der Eigenenergien vom Volumen gegeben ist. Die zugehörigen Steigungen variieren aber für die einzelnen Phasen. Im Bereich, in dem der Phasenübergang zwischen der *Imma*- und der *sh*-Phase stattfindet, erkennt man einen leichten Knick in den BCO-Kurven bei  $V = 23.64 \text{ Å}^3$ , welcher eigentlich eine Unstetigkeit der Kurven wiedergibt und dem Phasenübergang erster Ordnung zuzuordnen ist. Wieder fallen die BCO-Kurven für große Volumen mit den BCT-Werten und für kleine Volumen mit den SH-Werten zusammen. Bewegt man sich entlang der BCO-Kurve ausgehend von der  $\beta$ -tin-Phase

mit steigendem Druck, so findet man ab etwa einem Volumen von  $25.5 \text{ \AA}^3$  Abweichungen von den BCT-Kurven die kontinuierlich größer werden. Hierbei wird auch eine Entartung aufgehoben, was ein Hinweis auf das Auftreten der niedersymmetrischen *Imma*-Phase ist. Dennoch sind die Abweichungen im Übergangsbereich nicht deutlich genug, um die  $\beta$ -tin- und die *Imma*-Phase eindeutig zu trennen.

## A.2 Fermi-Energie

Neben den Eigenenergien ist auch die Volumenabhängigkeit der Fermi-Energie der BCT-, BCO- und SH-Struktur untersucht worden. In Abbildung A.4 ist die reduzierte Fermi-Energie für Ge mit GGA aufgetragen,

$$\Delta E_F(V) = E_F(V) - E_F^{\text{BCO}}(V) \quad . \quad (\text{A.2})$$

Im Stabilitätsbereich der  $\beta$ -tin-Phase fallen die Fermi-Energien von BCT und BCO zusammen, ebenso die von SH und BCO im Stabilitätsbereich der sh-Phase. Dazwischen gibt es ein Gebiet, das der *Imma*-Phase zugeordnet werden kann. Dieses Gebiet ist deutlich abgegrenzt sowohl zur sh-Phase als auch zur  $\beta$ -tin-Phase. Diese

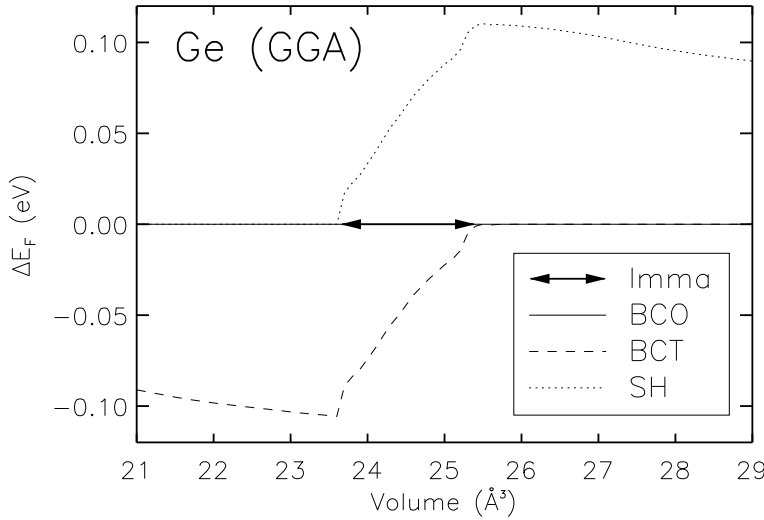


Abbildung A.4:  
**Ge (GGA):** Volumenabhängigkeit der Fermi-Energie für die BCT-, BCO- und SH-Struktur reduziert um die Fermi-Energie der BCO-Struktur.

Abgrenzungen hier sind klarere als die der Gesamtenergie, da die Energiedifferenzen der Fermi-Energie um eine Größenordnung größer sind als die der Gesamtenergie. Daher wird die Fermi-Energie zur Bestimmung des Volumenbereichs der Stabilität der *Imma*-Phase verwendet. Der daraus resultierende Stabilitätsbereich ist  $23.7\text{--}25.4 \text{ \AA}^3$  für Ge mit GGA,  $26.6\text{--}28.3 \text{ \AA}^3$  für Si mit GGA und  $26.6\text{--}28.0 \text{ \AA}^3$  für Si mit LDA.

### A.3 Zustandsdichte an der Fermi-Energie

Nachdem im letzten Abschnitt anhand der Fermi-Energie der Stabilitätsbereich der *Imma*-Phase bestimmt werden konnte, stellt sich nun die Frage, ob auch die Zustandsdichte an der Fermi-Kante stark variiert bzw. ob die elektronische Entropie  $TS^{\text{el}}$  berücksichtigt werden muß. Die Größenordnung und die Volumenabhängigkeit dieses Beitrags zur Energie läßt sich durch die elektronische Entropie  $\hat{S}^{\text{el}}$  eines freien Elektronengases

$$TS^{\text{el}} = \frac{1}{3} \pi^2 k_{\text{B}}^2 T^2 D(E_{\text{F}}) \quad (\text{A.3})$$

abschätzen (siehe auch [Kit96]), wobei für die Zustandsdichte  $D(E_{\text{F}})$  die Werte für die hier betrachteten Strukturen bei den entsprechenden Volumenwerten eingesetzt wurden.

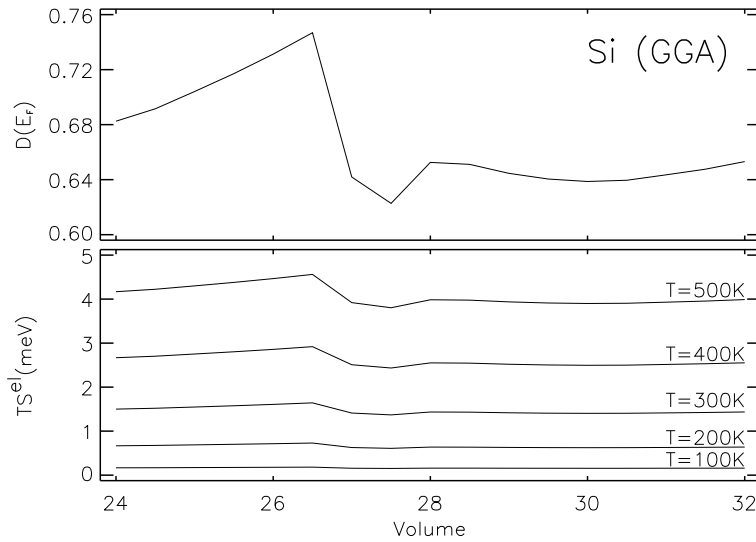


Abbildung A.5:

**Si (GGA):** Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte bei  $E_{\text{F}}$  und der elektronischen Entropie für verschiedene Temperaturwerte.

Betrachtet man für Si mit GGA in Abbildung A.5 zunächst die Zustandsdichte an der Fermikante, so zeigt sich eine Variation im Bereich von 0.63–0.75, was im Vergleich zur Variation 0 bis 1.1 der Zustandsdichte für einen festen Volumenwert relativ gering ist. Berechnet man mit dieser Zustandsdichte für verschiedene Temperaturen die elektronische Entropie, so ist auch hier die Änderung mit dem Volumen sehr gering. Sie liegt bei 300 K im Bereich von  $\pm 0.15$  meV und bei 500 K im Bereich von  $\pm 0.38$  meV. Diese Schwankungen sind klein und liegen jenseits der Konvergenz dieser Rechnungen und können somit vernachlässigt werden. Für Ge mit GGA liegt die entsprechende Änderung der Zustandsdichte im Bereich von 0.50–0.59 und die Schwankungen in der elektronischen Entropie bei 300 K im Bereich von  $\pm 0.10$  meV und bei 500 K im Bereich von  $\pm 0.29$  meV. Auch hier ist der Beitrag bei Zimmertemperatur jenseits der Auflösung dieser Rechnung. Daher ist eine Berücksichtigung der elektronischen Entropie nicht notwendig.

## Anhang B

# Berechnung der Enthalpie unter Berücksichtigung von Verzerrungen

In diesem Abschnitt soll die programmtechnische Umsetzung der Formel von Gleichung (2.28) aus Abschnitt 2.2.3 beschrieben werden.

Geht man zu absoluten Größen über, so schreibt sich die Summe über die Tensoren  $\epsilon_{ik}$  und  $\sigma_{ik}$  im hydrostatischen Fall als  $-p \frac{V-V_0}{V_0}$ , also gilt unter hydrostatischen Bedingungen die Gleichung

$$V \sum_{ik} \epsilon_{ik} \sigma_{ik} = -p (V - V_0) \quad (\text{B.1})$$

und somit ergibt sich zunächst

$$\begin{aligned} G &= E - TS + (p_x \epsilon_x + p_y \epsilon_y + p_z \epsilon_z) V \\ &= E - TS + V_0 \left( \frac{a - a_0}{a_0} p_x + \frac{b - b_0}{b_0} p_y + \frac{c - c_0}{c_0} p_z \right) \quad , \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

wobei die mit 0 indizierten Volumen und Gitterkonstanten Größen des unverzerrten Kristalls sind und diese Formel nur für kleine Verzerrungen, also kleine Änderungen der Gitterkonstanten gilt. Zur entscheidenden Enthalpie von Gleichung (2.1) fehlt noch ein Glied  $pV_0$ . Um also vom hydrostatischen Ausdruck zum nichthydrostatischen zu gelangen, so kann man am Beispiel der temperaturunabhängigen Enthalpie  $H = G + TS$  den folgenden Weg gehen:

$$\begin{aligned}
H &= E + pV \\
&= E + p \frac{V - V_0}{V_0} V_0 + pV_0 \\
&= E + (p_x \epsilon_x + p_y \epsilon_y + p_z \epsilon_z) V_0 + pV_0 \\
&= E + \left( p_x \frac{a - a_0}{a_0} + p_y \frac{b - b_0}{b_0} + p_z \frac{c - c_0}{c_0} \right) V_0 + pV_0 \quad .
\end{aligned} \tag{B.3}$$

Unter nichthydrostatischen Bedingungen wird für den Druck  $p$  der mittlere Druck  $p_0 = \frac{1}{3}(p_x + p_y + p_z)$  eingesetzt. Der Ausdruck  $H - E$  unter nichthydrostatischen Bedingungen läßt sich zerlegen in einen verzerrungsunabhängigen Ausdruck  $(pV)_{nh}$  und in einen Verzerrungsterm  $(pV)_{strain}$ , so daß

$$H - E = (pV)_{nh} + (pV)_{strain} \quad . \tag{B.4}$$

Der Term  $(pV)_{strain}$  soll im folgenden reine Verzerrungsenergie genannt werden.

Da man im Allgemeinen nicht davon ausgehen kann, daß die Verzerrungen klein genug sind, um diese Formel direkt zu benutzen, muß man die Enthalpie unter Berücksichtigung von Verzerrungen rekursiv mit kleiner Schrittweite berechnen. Es ergibt sich die Enthalpie  $H^i$  nach dem  $i$ -ten Iterationsschritt aus der Enthalpie  $H^{i-1}$  des vorangegangenen Schrittes gemäß

$$H_1^i = E^i + H_{strain}^i + (pV)_{strain}^{i-1} \tag{B.5}$$

mit

$$H_{strain}^i = V^{i-1} \left( \frac{a^i - a^{i-1}}{a^{i-1}} p_x^i + \frac{b^i - b^{i-1}}{b^{i-1}} p_y^i + \frac{c^i - c^{i-1}}{c^{i-1}} p_z^i \right) + p_0^i V^{i-1} \tag{B.6}$$

und

$$(pV)_{strain}^{i-1} = H^{i-1} - E^{i-1} - p_0^{i-1} V^{i-1} \quad . \tag{B.7}$$

Hierbei ist  $E^i$  die innere Energie beim Schritt  $i$ , die nicht gleich der Grundzustandsenergie des Kristalls bei  $p = 0$  ist, sondern die innere Energie des Kristalls beim entsprechenden Druck und entsprechender Konfiguration. Der Term in Gleichung (B.6) ist völlig analog zu Gleichung (B.3), wobei für den Druck  $p$  der entsprechende mittlere Druck eingesetzt worden ist. In Gleichung (B.6) wird nur die Verzerrungsenergie von Konfiguration  $i$  zu Konfiguration  $i - 1$  berücksichtigt. Die reinen Verzerrungsenergien aus den vergangenen Schritten werden durch Addition von Term (B.7) eingearbeitet.

Um Effekte der Schrittweite zu reduzieren, wurde die Enthalpie zusätzlich durch eine zu  $H_1^i$  symmetrische Formel berechnet,

$$\begin{aligned}
H_2^i = & E^i + V^i \left( \frac{a^{i-1} - a^i}{a^i} p_x^{i-1} + \frac{b^{i-1} - b^i}{b^i} p_y^{i-1} + \frac{c^{i-1} - c^i}{c^i} p_z^{i-1} \right) + p_0^{i-1} V^i \\
& + H^{i-1} - E^{i-1} - p_0^i V^i \quad ,
\end{aligned} \tag{B.8}$$

die aus der Formel für  $H_1^i$  entstanden ist durch Tausch der Indizes  $i \leftrightarrow i - 1$  und Auflösen nach  $H^i$ . Schließlich wird über die Ergebnisse der beiden Enthalpieberechnungen gemittelt:

$$H^i = \frac{1}{2} (H_1^i + H_2^i) \quad . \tag{B.9}$$

Alle benötigten Größen werden entlang von Linien gemäß  $p_x - p_z = d$  ( $d$  ist ein Maß für das Abweichen von hydrostatischen Bedingungen) aus Höhenlinienbildern wie in Abbildung 3.18 interpoliert. Für  $d \neq 0$  liegt die Gleichgewichtskonfiguration (hier die Grundzustandskonfiguration der Diamantstruktur) nicht auf dieser Linie, so daß dieser Bezugspunkt beim kleinsten Abstand zu einer  $p_x - p_z = d$ -Linie eingefügt wird.





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Gitterstrukturen der Phasen . . . . .	34
2.2	Brillouin-Zone des bco-Gitters . . . . .	35
3.1	Volumenabhängigkeit der Gitterparameter von BCT, BCO und SH für Si (LDA und GGA) . . . . .	55
3.2	Volumenabhängigkeit der Gitterparameter von BCT, BCO und SH für Ge (GGA) . . . . .	56
3.3	Energieflächen von SH und BCT für Si (GGA) . . . . .	57
3.4	Energie vs. Volumen Kurven von BCT, BCO und SH für Si (GGA) . .	59
3.5	Druckabhängigkeit der Gitterparameter von BCO für Si (LDA und GGA)	63
3.6	Druckabhängigkeit Gitterparameter von BCO für Ge (GGA) . . . . .	63
3.7	Kurven der druckabhängigen Enthalpie und deren Ableitung für BCT, <i>Imma</i> und SH von Ge (GGA) . . . . .	65
3.8	Energie- und Druckfläche bezüglich $cd \rightarrow \beta$ -tin für Ge (GGA) . . . . .	70
3.9	Enthalpiefläche bezüglich $cd \rightarrow \beta$ -tin für Ge (GGA) . . . . .	71
3.10	Enthalpiebarriere zwischen $cd$ und $\beta$ -tin für Ge (GGA) . . . . .	72
3.11	Energiefläche bezüglich $\beta$ -tin $\rightarrow$ <i>Imma</i> $\rightarrow$ sh für Ge (GGA) . . . . .	73
3.12	Enthalpie- und Druckfläche bezüglich $\beta$ -tin $\rightarrow$ <i>Imma</i> $\rightarrow$ sh für Ge (GGA)	74
3.13	Enthalpiebarriere zwischen <i>Imma</i> und sh für Ge (GGA) . . . . .	75
3.14	Enthalpiebarriere zwischen <i>Imma</i> und sh für Si (GGA) . . . . .	75
3.15	Hydrostatische Bedingungen bei <i>Imma</i> $\rightarrow$ sh für Ge . . . . .	77
3.16	Zustandsgleichung für $cd \rightarrow \beta$ -tin für Ge . . . . .	79
3.17	Enthalpiebarriere aus der Zustandsgleichung für $cd \rightarrow \beta$ -tin in Ge . . . .	80
3.18	Energiefläche bezüglich $cd \rightarrow \beta$ -tin mit nichthydrostatischen Bedingungen für Ge (GGA) . . . . .	82
3.19	Zustandsgleichung für $cd \rightarrow \beta$ -tin unter nichthydrostatischen Bedingungen ohne Berücksichtigung von Verzerrung für Ge (GGA) . . . . .	83
3.20	Enthalpiebarrieren und Übergangsdrücke für $cd \rightarrow \beta$ -tin in Abhängigkeit von nichthydrostatischen Bedingungen für Ge (GGA) . . . . .	83

3.21	Energiebeiträge zur Enthalpie unter hydrostatischen Bedingungen für Ge (GGA) . . . . .	84
3.22	Veränderung der Beiträge zur Enthalpie unter nichthydrostatischen Bedingungen ohne Berücksichtigung von Verzerrung in Ge (GGA) . . . . .	85
3.23	Verzerrungsenergie bei nichthydrostatischen Bedingungen für Ge (GGA) . . . . .	86
3.24	Zustandsgleichung für $\text{cd} \rightarrow \beta$ -tin bei nichthydrostatischen Bedingungen mit Berücksichtigung von Verzerrung für Ge (GGA) . . . . .	86
3.25	Übergangsdrücke und Enthalpiebarrieren für $\text{cd} \rightarrow \beta$ -tin bei nichthydrostatischen Bedingungen mit Berücksichtigung der Verzerrungsenergie in Ge (GGA) . . . . .	87
3.26	Übergangsdrücke und Enthalpiebarrieren für $\text{cd} \rightarrow \beta$ -tin bei nichthydrostatischen Bedingungen mit Berücksichtigung der Verzerrungsenergie in Si (GGA) . . . . .	88
3.27	Druckabhängige Enthalpiebarrieren für $\text{cd} \rightarrow \beta$ -tin unter nichthydrostatischen Bedingungen mit Berücksichtigung der Verzerrungsenergie in Ge (GGA) . . . . .	88
4.1	Volumenabhängigkeit der Gitterparameter von BCT, BCO und SH für Si (LDA) . . . . .	101
4.2	Druckabhängigkeit der Gitterparameter von BCO für Si (LDA) . . . . .	102
4.3	Vergleich der Phononendispersionskurven von $\beta$ -tin, <i>Imma</i> und sh von Si (LDA) . . . . .	104
4.4	Druckabhängige Phononendispersionskurven für BCT, BCO und SH von Si (LDA) . . . . .	106
4.5	Druckabhängigkeit der Phononenzustandsdichten für BCT, BCO und SH von Si (LDA) . . . . .	107
4.6	Druckabhängigkeit der Frequenzen am $\Gamma$ - und am S-Punkt für BCT, BCO und SH von Si (LDA) . . . . .	109
4.7	Volumenabhängigkeit der Frequenzquadrate für BCT, BCO und SH von Si (LDA) . . . . .	110
4.8	Kurven der druckabhängigen Enthalpie für BCT, <i>Imma</i> und SH von Si (LDA) . . . . .	111
4.9	Freie Energie für einige Temperaturwerte als Funktion des Volumens für BCT, BCO und SH von Si . . . . .	112
4.10	Druckabhängige freie Enthalpie bei verschiedenen Temperaturwerten für BCT, <i>Imma</i> und SH von Si (LDA) . . . . .	113
4.11	Temperaturabhängigkeit der Übergangsdrücke für die $\beta$ -tin $\rightarrow$ <i>Imma</i> $\rightarrow$ sh-Phasenübergänge in Si (LDA) . . . . .	113

A.1	Vergleich der elektronischen Dispersionsrelationen von $\beta$ -tin, <i>Imma</i> und sh von Ge (GGA) . . . . .	122
A.2	Elektronische Dispersionsrelation unter Druck für BCO und BCT von Si (GGA) . . . . .	123
A.3	Eigenenergien am $\Gamma$ -Punkt für BCO, BCT und SH von Ge (GGA) . . .	124
A.4	Volumenabhängigkeit der Fermi-Energie für die BCT-, BCO- und SH-Struktur von Ge (GGA) . . . . .	125
A.5	Volumenabhängigkeit der Zustandsdichte bei $E_F$ und der elektronischen Entropie für die BCO-Struktur von Si (GGA) . . . . .	126



# Tabellenverzeichnis

3.1	Gleichgewichtsparameter berechnet mit der Vinet- und Murnaghan-Zustandsgleichung für Si (LDA und GGA) und Ge (GGA) . . . . .	60
3.2	Abgeschätzten Übergangsdrücke für $\beta$ -tin $\rightarrow$ <i>Imma</i> $\rightarrow$ sh für Si (GGA und LDA) und Ge (GGA) . . . . .	64
3.3	Übergangsdrücke mittels der Druckabhängigkeit der Enthalpie und zugehörige Volumensprünge für cd $\rightarrow\beta\rightarrow$ <i>Imma</i> $\rightarrow$ sh in Si (GGA und LDA) und Ge (GGA) . . . . .	67
3.4	Überblick über alle Übergangsdrücke im Vergleich mit experimentellen Werten . . . . .	92
4.1	Überblick über die Übergangsdrücke (PWSCF) im Vergleich mit experimentellen Werten . . . . .	114



# Literaturverzeichnis

- [Ash76] N. W. ASHCROFT und N. D. MERMIN, *Solid state physics*, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976.
- [Bac82] G. B. BACHELET, D. R. HAMANN und M. SCHLÜTER, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [Bar01] S. BARONI, S. DE GIRONCOLI, A. D. CORSO und P. GIANNOZZI, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [Bar73] J. S. BARNETT, S. BLOCK und G. J. PIERMARINI, An Optical Fluorescence System for Qualitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1 (1973).
- [Bar79] U. v. BARTH und C. D. GELATT, Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, *Phys. Rev. B* **21**, 2222 (1979).
- [Bar87] S. BARONI, P. GIANNOZZI und A. TESTA, Green's-Function Approach to Linear Response in Solids, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [Bas94] G. BASILE, A. BERGAMIN, G. CAVAGNERO, G. MANA, E. VITTONI und G. ZOSI, Measurement of the Silicon (220) Lattice Spacing, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3133 (1994).
- [Bau82] M. A. BAUBLITZ und A. L. RUOFF, X-ray diffraction from high pressure Ge using synchrotron radiation, *J. Appl. Phys.* **53**, 5669 (1982).
- [Bau99] A. BAUER, *Ab-initio*-Untersuchung des druckabhängigen Phasenübergangs von Germanium aus der Diamant- in die  $\beta$ -Zinn-Struktur, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1999.
- [Bel84] P. M. BELL, H. K. MAO und K. GOETTEL, Ultrahigh Pressure: Beyond 2 Megabars and the Ruby Fluorescence Scale, **30**, 7060 (1984).

- [Ber99] A. BERGAMIN, G. CAVAGNERO, G. MANA und G. ZOSI, Scanning X-ray interferometry and the silicon lattice parameter: towards  $10^{-9}$  relative uncertainty?, Eur. Phys. J. B **9**, 225 (1999).
- [Blo90] P. E. BLÖCHL, Generalized separable potentials for electronic structure calculations, Phys. Rev. B **41**, 5414 (1990).
- [Blo94] P. E. BLÖCHL, O. JEPSEN und O. K. ANDERSEN, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [Boc68] N. BOCCARA, Second-Order Phase Transitions Characterized by a Deformation of the Unit Cell, Ann. Phys. (N.Y.) **47**, 40 (1968).
- [Bor27] M. B. UND R. OPPENHEIMER, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik **84**, 457 (1927).
- [Bor68] M. BORN und K. HUANG, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, London, 1968.
- [Bri88] K. E. BRISTER, Y. K. VOHRA und A. L. RUOFF, Pressure profiles at multimegabar pressures in a diamond anvil cell using x-ray diffraction, Rev. Sci. Instrum. **59**, 318 (1988).
- [Broy65] C. G. BROYDEN, A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations, Math. Comput. **19**, 577 (1965).
- [Byl90] D. M. BYLANDER, L. KLEINMAN und S. LEE, Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of  $B_{12}C_3$ , Phys. Rev. B **42**, 1394 (1990).
- [Cep80] D. M. CEPERLEY und B. J. ALDER, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [Cha73] D. J. CHADI und M. L. COHEN, Special Points in the Brillouin Zone, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [Cha85] K. J. CHANG und M. L. COHEN, Solid-solid phase transitions and soft phonon modes in highly condensed Si, Phys. Rev. B **31**, 7819 (1985).
- [Cha95] P. M. CHAIKIN und T. C. LUBENSKY, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.



- [Che01] C. CHENG, W. H. HUANG und H. J. LI, Thermodynamics of unaxial phase transition: *Ab initio* study of the diamond-to- $\beta$ -tin transition in Si and Ge, Phys. Rev. B **63**, 153202 (2001).
- [Che03] C. CHENG, Unaxial phase transitions in Si: *Ab initio* calculations, Phys. Rev. B **67**, 134109 (2003).
- [Chr99] N. E. CHRISTENSEN, D. L. NOVIKOV, R. E. ALONSO und C. O. RODRIGUEZ, Solids under Pressure. Ab Initio Theory, phys. stat. sol. (b) **211**, 5 (1999).
- [Cic69] P. D. DECICCO und F. A. JOHNSON, The quantum theory of lattice dynamics. IV, Proc. Roy. Soc. London A **310**, 111 (1969).
- [Cod68] W. J. CODY und H. C. THATCHER, Rational Chebyshev approximations for the exponential integral, Math. Comput. **22**, 641 (1968).
- [Coo62] A. S. COOPER, Precise Lattice Constants of Germanium, Aluminium, Gallium Arsenide, Uranium, Sulphur, Quartz and Sapphire, Acta Cryst. **15**, 578 (1962).
- [Cor93] A. D. CORSO, S. BARONI, R. RESTA und R. CAR, Ab initio calculation of phonon dispersions in II-IV semiconductors, Phys. Rev. B **47**, 3588 (1993).
- [Cra94] J. CRAIN, G. J. ACKLAND, J. R. MACLEAN, R. O. PILTZ, P. D. HATTON und G. S. PAWLEY, Reversible pressure-induced structural transition between metastable phases of silicon, Phys. Rev. B **50**, 13043 (1994).
- [Dav83] E. R. DAVIDSON, Matrix eigenvector Methods, in *Methods in Computational Molecular Physics*, Hrsg. G. H. F. DIERKSEN und S. WILSON, S. 95, Reidel, Boston, 1983.
- [Dec71] D. L. DECKER, High-Pressure equation of State for NaCl, KCl, and CsCl, J. Appl. Phys. **42**, 3239 (1971).
- [Dei02] G. DEINZER, *Nichtlinearitäten in Halbleitern: Eine erste ab-initio Studie*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2002.
- [Dob03] H. DOBLER, *Ab-initio-Untersuchungen von statischen und magnetischen Eigenschaften von Ferromagnet-Halbleiter-Grenzflächen am Beispiel von Fe—ZnSe(001)*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2003.

- [Dre90] R. M. DREIZLER und E. K. U. GROSS, *Density Functional Theory*, Springer Verlag, Berlin, 1990.
- [Duc90] S. J. DUCLOS, Y. K. VOHRA und A. L. RUOFF, Experimental study of the crystal stability and equation of state of Si to 248 GPa, *Phys. Rev. B* **41**, 12021 (1990).
- [Ere96] M. I. EREMETS, *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [Ewa21] P. P. EWALD, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys. (Leipzig)* **64**, 253 (1921).
- [Fer27] E. FERMI, Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioriet  dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [Fey39] R. P. FEYNMAN, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [Fri01] J. FRITSCH, *Dynamische Prozesse und Phanomene an Halbleiteroberfl chen*, Habilitationsschrift, Universität Regensburg, 2001.
- [Fu83] C.-L. FU und K.-M. HO, First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to Nb and Mo, *Phys. Rev. B* **28**, 5480 (1983).
- [Gaa98] K. GA  L-NAGY, *Ab-initio*-Untersuchung des Hochdruck-Phasenübergangs in Silizium von der Diamantstruktur in die  $\beta$ -Zinn-Struktur, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1998.
- [Gaa99] K. GA  L-NAGY, A. BAUER, M. SCHMITT, K. KARCH, P. PAVONE und D. STRAUCH, Temperature and Dynamical Effects on the High-Pressure Cubic-Diamond  $\leftrightarrow$   $\beta$ -tin Phase Transition in Si and Ge, *phys. stat. sol. (b)* **211**, 275 (1999).
- [Gaa01] K. GA  L-NAGY, M. SCHMITT, P. PAVONE und D. STRAUCH, Ab initio study of the high-pressure phase transitions from the cubic-diamond to the  $\beta$ -tin structure of Si, *Comp. Mat. Sci.* **22**, 49 (2001).
- [Gaa04a] K. GA  L-NAGY, A. BAUER, P. PAVONE und D. STRAUCH, *Ab-initio* study of the enthalpy barriers of the high-pressure phase transition from the cubic-diamond to the  $\beta$ -tin structure of silicon and germanium, *Comp. Mat. Sci.* **30**, 1 (2004).

- [Gaa04b] K. GAÁL-NAGY und D. STRAUCH, Ab-initio study of the Imma phase in Silicon, *Comp. Mat. Sci.* **30**, 8 (2004).
- [Gaa04c] K. G.-N. A und P. P. ND D. STRAUCH, Ab initio study of the  $\beta$ -tin $\rightarrow$ Imma $\rightarrow$ sh phase transitions in silicon and germanium, *Phys. Rev. B* , in Druck (2004).
- [Gia02] P. GIANNOZZI, *Density functional theory for electronic structure calculations*, Skriptum zur Vorlesung, Università di Pisa, unveröffentlicht.
- [Gia91] P. GIANNOZZI, S. GIRONCOLI, P. PAVONE und S. BARONI, Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [Gia95] P. GIANNOZZI, Large-Scale Electronic Structure Calculations in solids, in *Computational Approaches to Novel Condensed Matter Systems: Applications to Classical and Quantum Systems*, Hrsg. D. NEILSON und M. P. DAS, S. 67, Plenum Press, New York, 1995.
- [Gil89] M. J. GILLAN, Calculation of the vacancy formation energy in aluminium, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 689 (1989).
- [Gir95] S. DE GIRONCOLI, Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B* **51**, 6773 (1995).
- [Gon89] X. GONZE und J. P. VIGNERON, Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids, *Phys. Rev. B* **39**, 13120 (1989).
- [Gup80] M. C. GUPTA und A. L. RUOFF, Static compression of silicon in the [100] and in the [111] directions, *J. Appl. Phys.* **51**, 1072 (1980).
- [Ham79] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER und C. CHIANG, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [Ham96] A. P. HAMMERSLEY, S. O. SVENSSON, M. HANFLAND, A. N. FITCH und D. HAUSERMANN, Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan, *High Pressure Res.* **14**, 235 (1996).
- [Han99] M. HANFLAND, U. SCHWARZ, K. SYASSEN und K. TAKEMURA, Crystal Structure of the High-Pressure Phase Silicon VI, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1197 (1999).

- [Heb01] M. HEBBACHE, M. MATTESINI und J. SZEFTTEL, Pressur-induced structural sequence in silicon: Diamond to  $\beta$ -tin to *Imma*, Phys. Rev. B **63**, 205201 (2001).
- [Hel37] H. HELLMANN, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig, 1937.
- [Hoh64] P. HOHENBERG und W. KOHN, Inhomogenous Electron Gas, Phys. Rev. **136 B**, 864 (1964).
- [Hol01] W. B. HOLZAPFEL, M. HARTWIG und W. SIEVERS, Equation of State for Cu, Ag, and Au for wide ranges in temperature and pressure up to 500 GPa and above, J. Phys. Chem. Ref. Data **30**, 515 (2001).
- [Hol91] H. HOLLOWAY, K. C. HASS, M. A. TAMOR, T. R. ANTHONY und W. F. BANHOLZER, Isotopic dependence of the lattice constant of diamond, Phys. Rev. B **44**, 7123 (1991).
- [Hol97] W. B. HOLZAPFEL, *High pressure techniques in chemistry and physics*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [Hu84] J. Z. HU und I. L. SPAIN, Phases of silicon at high pressure, Solid State Communi. **51**, 263 (1984).
- [Hu85] C. D. HU und D. C. LANGRETH, A spin dependent version of the Langreth-Mehl exchange-correlation functional, Phys. Scr. **32**, 391 (1985).
- [Hu86] J. Z. HU, L. D. MERKLE, C. S. MENONI und I. L. SPAIN, Crystal data for high-pressure phases of silicon, Phys. Rev. B **34**, 4679 (1986).
- [Ihm79] J. IHM, A. ZUNGER und M. L. COHEN, Momentum-space formalism for the total energy of solids, J. Chem. C **12**, 4409 (1979).
- [Jam59] J. C. JAMIESON, A. W. LAWSON und N. D. NACHTRIEB, New Device for Obtaining X-Ray Diffraction Patterns from Substances Exposed to High Pressure, Rev. Sci. Instrum. **20**, 1016 (1959).
- [Jam63] J. C. JAMIESON, Crystal Structures at High Pressures of Metallic Modifications of Silicon and Germanium, Science **139**, 762 (1963).
- [Jep71] O. JEPSON und O. K. ANDERSEN, The electronic structure of h.c.p. Ytterbium, Solid State Communi. **9**, 1763 (1971).
- [Joh88] D. D. JOHNSON, Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations, Phys. Rev. B **38**, 12807 (1988).

- [Jon98] H. JÓNSSON, G. MILLS, und K. W. JACOBSON, Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase simulations*, Hrsg. B. J. BERNE, G. CICCOTTI und D. F. COCHER, S. 385, World Scientific, Singapore, 1998.
- [Ker80] G. P. KERKER, Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications, J. Phys. C **13**, L 189 (1980).
- [Kit96] C. KITTEL, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, 1996.
- [Klo03] S. KLOTZ, private Mitteilung (2003).
- [Klo96] S. KLOTZ, J. M. BESSON, G. HAMEL, R. J. NELMES, J. S. LOVEDAY und W. G. MARSHALL, High pressure neutron diffraction using the Paris-Edinburgh cell : Experimental possibilities and future prospects, High Pressure Res. **14**, 249 (1996).
- [Koh65] W. KOHN und L. J. SHAM, Self-Consistent Equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. **140 A**, 1133 (1965).
- [Koh85] W. KOHN, Density Functional Theory: Fundamentals and Applications, in *Highlights of Condensed-Matter Theory*, Hrsg. F. BASSANI, F. FUMI und M. P. TOSI, S. 1, North-Holland, Amsterdam, 1985.
- [Koh99] W. KOHN, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [Kre93a] G. KRESSE, *Ab-initio Molekular Dynamik für flüssige Metalle*, Doktorarbeit, Technische Universität Wien, 1993.
- [Kre93b] G. KRESSE und J. HAFNER, Ab initio dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [Kre96a] G. KRESSE und J. FURTHMÜLLER, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [Kre96b] G. KRESSE und J. FURTHMÜLLER, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comp. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).

- [Laa91] K. LAASONEN, R. CAR, C. LEE und D. VANDERBILT, Implementation of ultrasoft pseudopotentials in *ab initio* molecular dynamics, Phys. Rev. B **43**, 6796 (1991).
- [Laa93] K. LAASONEN, A. PASQUARELLO, R. CAR, C. LEE und D. VANDERBILT, Car-PArinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- [Lan75] L. D. LANDAU, *Lehrbuch der theoretischen Physik Band VII, Elastizitätstheorie*, Bd. VII, Elastizitätstheorie, Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- [Lan80] D. C. LANGRETH und J. P. PERDEW, Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works, Phys. Rev. B **21**, 5469 (1980).
- [Lan83] D. C. LANGRETH und M. J. MEHL, Beyond the local-density approximation in calculation of ground-state electronic properties, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
- [Lee97] I.-H. LEE, J.-W. JEONG und K. J. CHANG, Invariant-molecular-dynamics study of the diamond-to- $\beta$ -Sn transition in Si under hydrostatic and uniaxial compressions, Phys. Rev. B **55**, 5689 (1997).
- [Leh72] G. LEHMANN und M. TRAUT, On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties, Phys. stat. sol. b **54**, 469 (1972).
- [Lew93a] S. P. LEWIS und M. L. COHEN, Theoretical study of Raman modes in high-pressure phases of Si, Ge, and Sn, Phys. Rev. B **48**, 3646 (1993).
- [Lew93b] S. P. LEWIS und M. L. COHEN, Theoretical study of high-pressure orthorhombic silicon, Phys. Rev. B **48**, 16144 (1993).
- [Lew94] S. P. LEWIS und M. L. COHEN, Prediction of an orthorhombic phase of germanium, Solid State Communi. **89**, 483 (1994).
- [Lib00] H. LIBOTTE und J.-P. GASPARD, Pressure-induced distortion of the  $\beta$ -tin phase in Silicon: Effects of nonhydrostaticity, Phys. Rev. B **62**, 7110 (2000).
- [Mao86] H. K. MAO, J. XU und P. M. BELL, Calibration of the Ruby Gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions, J. Geophys. Res. **91**, 4673 (1986).

- [Mao89] H. K. MAO, Static compression of simple molecular system in the megabar range, in *Simple molecular systems at very high density*, Hrsg. A. POLIAN, P. LOUBEYRE und N. BOCCARA, S. 221, Plenum Press, New York, 1989.
- [McM93] M. I. MCMAHON und R. J. NELMES, New high-pressure phase of Si, *Phys. Rev. B* **47**, 8337 (1993).
- [McM94] M. I. MCMAHON, R. J. NELMES, N. G. WRIGHT und D. R. ALLAN, Pressure dependence of the Imma phase of Silicon, *Phys. Rev. B* **50**, 739 (1994).
- [McM96] M. I. MCMAHON und R. J. NELMES, New Structural Systematics in the II-IV, III-V, and Group IV Semiconductors at High Pressure, *Phys. Stat. Sol. (b)* **198**, 389 (1996).
- [Men86] C. S. MENONI, J. Z. HU und I. L. SPAIN, Germanium at high pressures, *Phys. Rev. B* **34**, 362 (1986).
- [Met89] M. METHFESSEL und A. T. PAXTON, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- [Mil95] G. MILLS, H. JÓNSSON und K. SCHENTER, Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen, *Surface Science* **324**, 305 (1995).
- [Min62] S. MINOMURA und H. G. DRICKAMER, Pressure induced phase transition in silicon, germanium and some III-V compounds, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 451 (1962).
- [Miz94] K. MIZUSHIMA, S. YIP und E. KAXIRAS, Ideal crystal stability and pressure-induced phase transition in silicon, *Phys. Rev. B* **50**, 14952 (1994).
- [Mon76] H. J. MONKHORST und J. D. PACK, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [Mor75] J. J. MORE, Derivation and theory for the Davidon-Fletcher-Powell and Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno methods, *Bulletin of the Operations Research Society of America* **23**, B/88 (1975).
- [Muj03] A. MUJICA, A. RUBIO, A. MUÑOS und R. J. NEEDS, High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 863 (2003).

- [Mur44] F. D. MURNAGHAN, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Nat. Acad. Sci. **50**, 679 (1944).
- [Mur92] C. W. MURRAY, S. C. RACINE und E. R. DAVIDSON, Improved Algorithms for the Lowest Few eigenvalues and Associated Eigenvectors of Large Matrices, J. Comput. Phys. **103**, 382 (1992).
- [Nee84] R. J. NEEDS und R. M. MARTIN, Transition from  $\beta$ -tin to simple hexagonal silicon under pressure, Phys. Rev. B **30**, 5390 (1984).
- [Nel92] R. J. NELMES, P. D. HATTON, M. I. MCMAHON, R. O. PILTZ, J. CRAIN, R. J. CERNIK und G. BUSHNELL-WYE, Angle-dispersive powder-diffraction techniques for crystal structure refinement at high pressure, Rev. Sci. Instrum. **63**, 1039 (1992).
- [Nel94] R. J. NELMES und M. I. MCMAHON, High-Pressure Powder Diffraction on Synchrotron Sources, J. Synchrotron Rad. **1**, 69 (1994).
- [Nel96] R. J. NELMES, H. LIU, S. A. BELMONTE, J. S. LOVEDAY, M. I. MCMAHON, D. R. ALLAN, D. HÄUSERMANN und M. HANFLAND, *Imma* phase of germanium at  $\sim 80$  GPa, Phys. Rev. B **53**, R2907 (1996).
- [Nye69] J. F. NYE, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, London, 1969.
- [Oli84] H. OLIJNYK, S. K. SIKKA und W. B. HOLZAPFEL, Structural phase transitions in Si and Ge under pressure up to 50GPa, Phys. Lett. **103 A**, 137 (1984).
- [Oli92] H. OLIJNYK, Raman Scattering in Metallic Si and Ge up to 50 GPa, Phys. Rev. Lett. **68**, 2232 (1992).
- [Ozo99] V. OZOLIŅŠ und A. ZUNGER, Theory of Systematic Absence of NaCl-Type ( $\beta$ -Sn-Type) High Pressure Phases in Covalent (Ionic) Semiconductors, Phys. Rev. Lett. **82**, 767 (1999).
- [Pay92] M. C. PAYNE, M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS und J. D. JUANOPOULOS, Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, Rev. Mod. Phys **64**, 1045 (1992).



- [Per81] J. P. PERDEW und A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [Per91] J. P. PERDEW, Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation, in *Electronic Structure of Solids '91*, Hrsg. P. ZIESCHE und H. ESCHRIG, S. 11, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [Per92a] J. P. PERDEW und Y. WANG, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [Per92b] J. P. PERDEW, J. A. CHEVARY, S. H. VOSKO, K. A. JACKSON, M. R. PEDERSON, D. J. SINGH und C. FIOLETTA, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [Pet00] M. PETERSEN, F. WAGNER, L. HUFNAGEL, M. SCHEFFLER, P. BLAHA und K. SCHWARZ, Improving the Efficiency of FP-LAPW Calculations, *J. Phys. A: Math. Gen.* **29**, 126 (2000).
- [Pic70] R. M. PICK, M. H. COHEN und R. M. MARTIN, Microscopic Theory of Force Constants in Adiabatic Approximation, *Phys. Rev. B* **1**, 910 (1970).
- [Pic89] W. E. PICKETT, Pseudopotential methods in condensed matter applications, *J. Chem. C* **12**, 4409 (1979).
- [Pie73] G. J. PIERMARINI, S. BLOCK und J. S. BARNETT, Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- [Pie75] G. J. PIERMARINI, S. BLOCK, J. D. BARNETT und R. A. FORMAN, Calibration of the pressure dependenz of the  $R_1$  ruby fluorescence line to 195 kbar, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [Pil92] R. O. PILTZ, M. I. MCMAHON, J. CRAIN, P. D. HATTON, R. J. NELMES, R. J. CERNIK und G. BUSHNELL-WYE, An imaging plate system for high-pressure powder diffraction: The data processing side, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 700 (1992).
- [Pol71] E. POLAK, *Computational methods in optimization*, Bd. 77 in *Mathematics in science and engineering*, Academic Press, New York, 1971.

- [Pol90] A. POLIAN, J. P. ITIÉ, C. JAUBERTIE-CARILLON, A. DARTYGE, A. FONTAINE und H. TOLENTINO, X ray absorption spectroscopy investigation of phase transitions in Ge, GaAs and GaP, *High Pressure Res.* **4**, 309 (1990).
- [Pre86] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY und W. T. VETTERLING, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York, 1986.
- [Pul69] P. PULAY, *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules.' I. Theory, *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- [PWscf] S. BARONI, A. D. CORSO, S. DE GIRONCOLI und P. GIANNOZZI, <http://www.pwscf.org>.
- [Qua83] S. B. QUADRI, E. F. SKELTON und A. W. WEBB, High pressure studies of Ge using synchrotron radiation, *J. Appl. Phys.* **54**, 3609 (1983).
- [Rat99] T. RATHGEBER, *Ab-initio-Berechnungen zur Statik und Dynamik von ionischen Kristallen am Beispiel von LiF und SnSe*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 1999.
- [Rib00] F. J. RIBEIRO und M. L. COHEN, Theoretical prediction of the high-pressure phase Ge-*Cmca*, *Phys. Rev. B* **62**, 11388 (2000).
- [Rie69] H. M. RIETVELD, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Phys.* **2**, 65 (1969).
- [Sch88] M.-SCHEFFLER und J.DABROWSKI, Parameter-free calculations of total energies, interatomic forces and vibrational entropies of defects in semiconductors, *Phil. Mag. A* **58**, 107 (1988).
- [Sch94] O. SCHÜTT, *Phononen und Ladungsfluktuationen in Erdalkalioxiden*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 1994.
- [Sch99] M. SCHMITT, *Phonon-Phonon-Wechselwirkung in Halbleitern*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 1999.
- [Sha71] L. J. SHAM, Approximation of the exchange and correlation potentials, in *Computational Methods in Band Theory*, Hrsg. P. M. MARCUS, J. F. JANAK und A. R. WILLIAMS, S. 458, Plenum Press, New York, 1971.
- [Shi92] O. SHIMOMURA, K. TAKEMURA, H. FUJIIHISA, Y. FUJII, Y. OHISHI, T. KIKEGAWA, Y. AMEMIYA und T. MATSUSHITA, Application of an imaging plate to high-pressure x-ray study with a diamond anvil cell (invited), *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 967 (1992).

- [Sin01] M. SINZINGER, *Ab-initio-Untersuchungen zu den statischen und dynamischen Eigenschaften der IV-VI-Ferroelektrika GeTe und SnTe*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2001.
- [Spa84] I. L. SPAIN, J. Z. HU, C. S. MENONI und D. BLACK, New phases of semiconductors at ultrahigh pressure, J. Phys. (Paris) **45**, Suppl. Colloq. C8, C8-407 (1984).
- [Ste00] B. STEININGER, *Ab-initio Berechnung von Raman-Tensoren in Halbleitern und Halbleiter-Mischsystemen*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2000.
- [Ste54] R. M. STERNHEIMER, Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions, Phys. Rev. **96**, 951 (1954).
- [Sti89] I. ŠTICH, R. CAR, M. PARINELLO und S. BARONI, Conjugate gradient minimization of the energy funktional: A new method for electronic structure calculation, Phys. Rev. B **39**, 4997 (1989).
- [Str03] D. STRAUCH, *Festkörpertheorie WS03/04*, Skriptum zur Vorlesung, Universität Regensburg, unveröffentlicht.
- [Tet89] M. P. TETER, M. C. PAYNE und D. C. ALLAN, Solution of Schrödinger's equation for large systems, Phys. Rev. B **40**, 12255 (1989).
- [Tho26] L. H. THOMAS, Calculation of atomic fields, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1926).
- [Van90] D. VANDERBILT, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [Vin86] P. VINET, J. FERRANTE, J. R. SMITH und J. H. ROSE, A universal equation of state for solids, J. Phys. C **19**, L467 (1986).
- [Vin89] P. VINET, J. FERRANTE, J. H. ROSE und J. R. SMITH, Universal features of the equation of state of solids, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1941 (1989).
- [Voh86] Y. K. VOHRA, K. E. BRISTER, S. DESGRENIERS, A. L. RUOFF, K. J. CHANG und M. L. COHEN, Phase-Transition Studies of Germanium to 1.25 Mbar, Phys. Rev. Lett. **56**, 1944 (1986).
- [Wan91a] Y. WANG und J. P. PERDEW, Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit, Phys. Rev. B **43**, 8911 (1991).

- [Wan91b] Y. WANG und J. P. PERDEW, Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling, *Phys. Rev. B* **44**, 13298 (1991).
- [Wan93] J. WANG, S. YIP, S. R. PHILLPOT und D. WOLF, Crystal Instabilities at Finite Strain, *Phys. Rev. Lett* **71**, 4182 (1993).
- [Wan95] J. WANG, J. LI, S. YIP, S. R. PHILLPOT und D. WOLF, Mechanical instabilities of homogeneous crystals, *Phys. Rev. B* **52**, 12627 (1995).
- [Wei59] C. E. WEIR, E. R. LIPPINCOTT, A. V. VALKENBURG und E. N. BUNTING, Infrared Studies in the 1- to 15-Micron Region to 30000 Atmospheres, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **63A**, 55 (1959).
- [Wer82] A. WERNER, J. A. SANJURJO und M. CARDONA, X-Rays investigation of the  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transition in the  $Ge_x, Si_{1-x}$  solid solutions at high pressure, *Solid State Communi.* **44**, 155 (1982).
- [Win90] D. WINDISCH und P. BECKER, Silicon Lattice Parameters as an Absolute Scale of Length for High Precision Measurements of Fundamental Constants, *Phys. Stat. Sol. (a)* **118**, 379 (1990).
- [Woo85] D. M. WOOD und A. ZUNGER, A new method for diagonalising large matrices, *Comp. Phys. Communi* **18**, 1343 (1985).
- [Wri96] N. G. WRIGHT, R. J. NELMES, S. A. BELMONTE und M. I. MCMAHON, Observation and modelling of preferred orientation in two-dimensional powder patterns, *J. Synchrotron Rad.* **3**, 112 (1996).
- [Yin82] M. T. YIN und M. L. COHEN, Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transitions: Application to Si and Ge, *Phys. Rev. B* **26**, 5668 (1982).
- [Yos97] A. YOSHIASA, K. KOTO, H. MAEDA, und T. ISHII, The Mean-Square Relative Displacement and Displacement Correlation Functions in Tetrahedrally and Octahedrally Coordinated  $A^N B^{8-N}$  Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 781 (1997).
- [Zha86] Y.-X. ZHAO, F. BUEHLER, J. R. SITES und I. L. SPAIN, New metastable phases of silicon, *Solid State Communi.* **59**, 679 (1986).

# Dank

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen voran möchte ich dem Betreuer dieser Arbeit, Prof. Dr. Dieter Strauch danken. Er hat mir stets Ideen gegeben, deren Verfolgung ein Gewinn für diese Arbeit war. In den Diskussionen mit ihm erhielt ich Denkanstöße, die mir sowohl in meiner Arbeit als auch im täglichen Leben sehr geholfen haben. Er war für mich immer wie ein „Vater der Arbeitsgruppe“, deren aktive und ehemaligen Mitglieder er regelmäßig zu Treffen in Hirschegg motiviert hat. Ebenso zu Ausflügen in die Experimentalphysik, genauer zu Neutronenstreuexperimenten am ILL in Grenoble, eingeladen. Auf diese Weise hat er ein angenehmes, offenes und abwechslungsreiches Arbeitsklima geschaffen.

Dank sei auch an Prof. Dr. Ulrich Schröder gerichtet, der in mir die Idee geweckt hat, eine Promotion anzustreben. Ohne ihn hätte ich die Möglichkeit, diese wunderbare Forschungszeit zu erleben, nicht genutzt.

Auch möchte ich mich bei mehreren Personen für die vielen Diskussionen bedanken, die mir immer eine große Hilfe waren. Zu diesen Personen zählen Michael Schmitt, der Betreuer meiner Diplomarbeit, Pasquale Pavone, der mir den rechten Weg beim Schreiben von Veröffentlichungen gewiesen hat, Harald Dobler, der der Vorreiter bei der Verwendung von VASP an unserem Lehrstuhl war, Karin Schmalzl, die ihre Erfahrungen in Bezug auf Phononen mit mir geteilt hat und schließlich Rolf Heid und Jürgen Fritsch, die mit vielerlei Anregungen zu Verbesserungen in meiner Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonderer Dank richtet sich an Gernot Deinzer. Er hat mich nicht nur bei der Compilierung und Benutzung des PWSCF-Pakets beraten, er hat mir auch sehr viele Hintergrundinformationen gegeben und Teile der Theorie erklärt. Außerdem hat er in einer aufmunternden Art und Weise und dennoch gewissenhaft meine Dissertation korrektur gelesen und dabei viel Zeit in Diskussionen investiert.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit seien ebenfalls Josef Kainz und Ralf Kinder

gedankt, die als Nichtspezialisten viele unklare Formulierungen aufgedeckt haben. Daneben danke ich Ralf auch für die langen Nächte mit Gesprächen jeglicher Art bei einem Glas Wein oder auch mehreren. Für logistische Hilfe danke ich insbesondere Andreas Jung.

Ich möchte auch meinen vielen Bürokollegen während meiner Promotion danken. Aus meiner Zeit im „Großraumbüro“ waren das (in alphabetischer Reihenfolge) Josef Kainz, Walter Stigler, Bernhard Stojetz und Martin Tolkiehn. Später teilte ich ein Büro zunächst mit Michael Sinzinger, dem ich für seine Kollegialität danke, Agapi Kambili für ihre Ruhe, Marieta Gheorghi für ihre Herzlichkeit und Norbert Nemez für seine Musik.

Eine wichtige Grundlage für eine numerische Arbeit ist ein gut funktionierendes Computersystem. Aus diesem Grund möchte ich ganz besonders denen danken, die dieses System am Laufen gehalten haben. Das sind zunächst DART'O (Alexander Dvořák, Marc Achhammer, Jörg Raabe, Stefan Tausendpfund und Olaf Jäger), die das Linux-System in Regensburg aufgebaut haben. Des weiteren sei den „lokalen“ Ansprechpartner Andreas Jung, Josef Kainz und Christian Lechner gedankt, die bei vergessenen Paßwörtern und sonstigen Fragen zur Verfügung standen („Alles wird gut“). Schließlich und endlich möchte unseren EDV-Referenten Fritz Wunsch und Rudolf Holzer danken für ihre Bereitschaft, bei Problemen jeglicher Art einen Lösungsweg zu suchen.

Des weiteren möchte ich allen Mitgliedern des Lehrstuhls für die freundliche Atmosphäre danken. Da es schwer ist, alle namentlich aufzuzählen, ohne jemanden dabei zu vergessen, seien sie via Photo genannt:



Leider sind auf dem Photo die „neuen“ Gesichter nicht zu sehen, aber auch sie sollen

sich nicht vergessen fühlen.

Ganz besonders möchte ich „unser aller Angie“ danken, ihres Zeichens Sekretärin des Lehrstuhls. Sie hat sich stets bemüht, uns bei allen Fragen bürokratischer Natur zu helfen und somit die Arbeit an diesem Lehrstuhl sehr zu erleichtern. Daneben sorgte sie immer für frischen Kaffee und guten Tee in der Lehrstuhl-Kaffeerunde.

Ich bin dankbar für die Zeit als Stipendiatin der Heinrich Böll Stiftung. Die Teilnahme am Rahmenprogramm hat mich ein wenig über den Tellerrand blicken lassen und mich in vielerlei Hinsicht sensibilisiert. Dabei war es mir auch möglich, Kompetenz in Mediation und Diskussionsleitung zu erwerben. Daneben möchte ich mich auch für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotionszeit bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Uwe Krey bedanken. Mit Hilfe des Gutachtens, welches er verfaßte, erhielt ich das Heinrich-Böll-Stipendium. Daneben unterstützte er mich in der Zeit bis zum Beginn der stipendiatischen Förderung mit einer BatIIa/2-Stelle.

Ich möchte Juan Diego danken dafür, daß er stets für mich da war. Er hat mich während meiner Forschungstätigkeit unterstützt, besonders, wenn ich vor scheinbar unlösbaren Problemen oder nicht erklärbaren Ergebnissen stand. Daneben hat er mich immer darin bestärkt, eine gute Forschungsarbeit zu leisten.

Schließlich möchte ich meinem Bruder Stephan und meinen Eltern Roswitha und Thomas danken, die mir während dieser Zeit zur Seite standen.