

**Theoretische Untersuchung von  
Vielteilcheneffekten auf  
Silizium-Halbleiteroberflächen**

von

Diplom-Chemiker  
**Philipp Eggert**

im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin eingereichte  
Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

Betreuer: Prof. Dr. M. Scheffler  
Gutachter: Prof. Dr. E.K.U. Gross

Datum der Disputation: 21. November 2005

## Kurzfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde die Quasiteilchen-Bandstruktur von dünnen Siliziumschichten sowie der Si(001)-Oberfläche durch die Kombination von DFT(LDA) und  $G_0W_0$  berechnet und analysiert. Hierbei lag das Hauptinteresse in der Bestimmung der Lage von Oberflächenzuständen und Resonanzen sowie der Größe der Bandlücke.

Bei der Implementierung der  $G_0W_0$ -Näherung wurde zum ersten Mal ein Verfahren entwickelt, dass im Rahmen des Superzellenansatzes die Richtungsabhängigkeit des makroskopischen dielektrischen Tensors sauber und transparent berücksichtigt. Hierdurch ist es möglich, nicht kubische Systeme zu beschreiben sowie Schichten, Oberflächen, Moleküle als auch Quantendrähte mit einem einheitlichen numerischen Konzept zu behandeln.

Mit der oben genannten Implementierung wurde im Rahmen von  $G_0W_0$  eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Schichten im Superzellenansatz beobachtet. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein detailliertes Verständnis für diese Wechselwirkungen gewonnen. Mit dem Periodizitätsanteil wurde ein Konzept eingeführt, diese Wechselwirkung für hinreichend dicke Schichten im Nachhinein zu korrigieren und so mit einem kleinen Abstand zwischen diesen rechnen zu können. Trotz dieses Fortschritts wird auf die Notwendigkeit einer geeigneten Entkopplung der Schichten weiterhin aufmerksam gemacht.

Für dünne Siliziumschichten wurde zum ersten mal die Abhängigkeit der Quasiteilchen-Bandlücke von der Schichtdicke mit *ab-initio*-Methoden berechnet. Hierbei stellte sich heraus, dass die Quasiteilchen-Korrektur proportional zum Inversen der Schichtdicke ist. Durch die *ab-initio*-Daten konnte ein in der Literatur dokumentiertes elektrostatisches Modell für die Schichtdicken-Abhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur für hinreichend dicke Schichten voll bestätigt werden.

Oberflächenzustände weisen eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Schichtdicke auf als Kristallzustände. Die konvergierte indirekte Quasiteilchen-Bandlücke der  $p(2\times 1)$ -Oberfläche, die mit dem in dieser Arbeit vorgestellten numerischem Konzept berechnet wurde, ist mit 0,9 eV um 0,2 eV größer als der in der Literatur angegebene Wert.

Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bezüglich der besetzten Oberflächenbänder der  $c(4\times 2)$ -Oberfläche in der Arbeit von Weinelt *et al.* wurde ausführlich analysiert. Es wurde gezeigt, dass auf Grundlage der theoretischen Bandstruktur allein kein eindeutiger Vergleich mit dem Experiment möglich ist. Allerdings ist durch die Berechnung der lokalen projizierten Zustandsdichte und von Anregungsspektren in das unterste unbesetzte Oberflächenband ein besserer Vergleich mit dem Experiment prinzipiell möglich.

## Abstract of Results

In this thesis, the quasiparticle band structure of thin silicon layers and the Si(001)-surface was calculated and analysed with a combination of DFT(LDA) and  $G_0W_0$ . The main interest was the position of surface states, surface resonance and the size of the band gap.

For the first time, an implementation of the  $G_0W_0$ -approximation has been proposed that, within the supercell approach, takes the directional dependence of the macroscopic dielectric tensor into account properly and in a transparent manner. Thereby, it is possible to describe non cubic systems and to calculate slabs, surfaces, molecules and quantum wires within a single numerical concept.

Within this implementation, a long ranged interaction between the slabs in the supercell approach has been observed. In this thesis, a detailed understanding of the interaction has been obtained. With the developed periodicity contribution it is possible to correct the long ranged interaction and to work with a small spacing between the slabs. Despite this improvement, it is pointed out that a decoupling of the slabs in the  $G_0W_0$ -calculation is still preferable, but this is left for future studies.

For the first time, the dependence of the quasiparticle band gap on the slab thickness of thin silicon slabs is calculated by first principles. As a result, it has been observed that the quasiparticle correction is proportional to the inverse of the slab thickness. By means of the first principle results, we have confirmed an electrostatic model that describes the thickness dependence of the quasiparticle correction for sufficiently sized slabs.

Surface states show a much smaller dependence on the slab thickness than bulk states. At 0.9 eV, the fully converged indirect quasiparticle band gap of the  $p(2\times 1)$ -surface, calculated with the aforementioned implementation, is about 0.2 eV bigger than the value presented in the literature.

The discrepancy between theory and experiment concerning the occupied surface states of the  $c(4\times 2)$ -surface in the work of Weinelt *et al.* has also been analysed. It was shown, that the theoretical band structure alone is not a proper basis for a comparison with experimental data. However, by calculating the locally projected density of states and of excitation spectra in the lowest unoccupied surface band, a better comparison with the experimental data is, in principle, possible.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
1.1	Ziele der Arbeit . . . . .	5
1.1.1	Methodische Entwicklungen . . . . .	5
1.1.2	Quasiteilchen-Rechnungen im Superzellenansatz . . . . .	5
1.1.3	Anwendung auf die Si(001)-Oberfläche . . . . .	6
1.2	Aufbau der Arbeit . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Näherungslösungen für das quantenmechanische Vielteilchenproblem</b>	<b>9</b>
2.1	Das quantenmechanische Vielteilchenproblem . . . . .	9
2.1.1	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	10
2.2	Näherungslösungen der elektronischen Schrödingergleichung . . . . .	11
2.3	Effektive Einteilchen-Theorien . . . . .	12
2.3.1	Hartree-Theorie . . . . .	12
2.3.2	Hartree-Fock-Theorie . . . . .	13
2.3.3	Konfigurations-Wechselwirkung . . . . .	14
2.3.4	Dichtefunktional-Theorie (DFT) . . . . .	15
2.3.4.1	Hohenberg-Kohn-Theorem . . . . .	15
2.3.4.2	Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	16
2.3.4.3	Näherung des Austausch-Korrelations-Funktional's . . . . .	18
2.3.5	Interpretation von Eigenwerten und Bandlücken-Problem . . . . .	20
2.4	Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie . . . . .	22
2.4.1	Zweite Quantisierung . . . . .	22
2.4.2	Einteilchen-Green-Funktion . . . . .	23
2.4.2.1	Einteilchen wechselwirkende Green-Funktion $G$ . . . . .	24
2.4.2.2	Spektraldarstellung der Green-Funktion . . . . .	24
2.4.2.3	Spektralfunktion . . . . .	27
2.4.3	Definition der Selbstenergie . . . . .	28
2.4.4	Hedin's Gleichungen . . . . .	29
2.4.5	$G_0W_0$ -Näherung . . . . .	32
2.4.6	Quasiteilchen-Rechnung . . . . .	33

2.5	Zusammenfassung der Näherungslösungen . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Numerische Implementierung</b>	<b>37</b>
3.1	DFT . . . . .	38
3.1.1	Kohn-Sham-Gleichungen mit periodischen Randbedingungen .	38
3.1.1.1	Abschneideenergie . . . . .	39
3.1.1.2	$\mathbf{k}$ -Punktsatz . . . . .	40
3.1.2	Pseudopotentiale . . . . .	40
3.1.3	Berechnung der Gesamtenergie . . . . .	43
3.1.4	Berechnung der Kräfte auf Atome zur Strukturoptimierung . .	43
3.2	$G_0W_0$ . . . . .	44
3.2.1	Die <i>space-time</i> -Methode . . . . .	45
3.2.2	Berechnung der dielektrischen Matrix . . . . .	48
3.2.3	Invertierung der dielektrischen Matrix . . . . .	50
3.2.4	Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung . . . . .	52
3.2.5	Zusammenfassung <i>space-time</i> -Methode . . . . .	53
3.2.6	Erweiterung auf nicht kubische Systeme . . . . .	53
3.2.6.1	Der Superzellenansatz . . . . .	55
3.2.6.2	Eigenschaft des makroskopischen dielektrischen Tensors einer Schicht im Superzellenansatz . . . . .	56
3.2.6.3	Abgeschirmte Wechselwirkung für nicht kubische Systeme . . . . .	58
3.2.6.4	Zusammenfassung der Erweiterung auf nicht kubische Systeme . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Theoretische Beschreibung von Oberflächen und dünnen Schichten</b>	<b>63</b>
4.1	Untersuchung von Kristallzuständen . . . . .	64
4.1.1	Parameterabhängigkeit in DFT-LDA . . . . .	64
4.1.2	Parameterabhängigkeit innerhalb der $G_0W_0$ . . . . .	66
4.1.3	Modell zur Beschreibung der Parameterabhängigkeit . . . . .	69
4.1.3.1	Betrachtung der isolierten Schicht . . . . .	77
4.1.3.2	Betrachtung von periodisch fortgesetzten Schichten .	80
4.1.3.3	Vergleich des Modells mit den <i>space-time</i> $G_0W_0$ <i>ab-initio</i> -Daten . . . . .	81
4.1.3.4	Bestimmung des Periodizitätsbeitrags . . . . .	83
4.1.4	Korrektur des Periodizitätsbeitrags . . . . .	85
4.1.5	Zusammenfassung Silizium-Kristallzustände . . . . .	87
4.1.6	Elektronische Eigenschaften von ultradünnen Siliziumschichten	88
4.2	Untersuchung von Oberflächenzuständen . . . . .	89
4.2.1	Vakuumabhängigkeit . . . . .	93
4.2.2	Schichtdickenabhängigkeit . . . . .	94

4.2.3	Zusammenfassung Oberflächenzustände Si(001) $p(2\times 1)a$ . . . . .	98
4.2.4	Diskussion des Werts der indirekten Oberflächen-Bandlücke . . . . .	99
4.3	Diskussion des numerischen Konzepts . . . . .	99
<b>5</b>	<b>Geometrie und Bandstruktur der Si(001)-Oberfläche</b>	<b>103</b>
5.1	Geometrie und Bildungsenergie der Si(001)-Oberfläche . . . . .	105
5.1.1	Geometrie . . . . .	106
5.1.2	Bildungsenergie . . . . .	106
5.2	Elektronische Struktur im Bereich des $\bar{\Gamma}$ -Punkts . . . . .	108
5.2.1	Experimentelle Informationen über Valenzzustände . . . . .	111
5.2.2	Literatur zur elektronischen Struktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt . . . . .	113
5.3	Rechnungen . . . . .	114
5.3.1	Bandstrukturen . . . . .	115
5.3.1.1	$c(4\times 2)$ , 10 Lagen . . . . .	115
5.3.1.2	$p(2\times 1)a$ , 10 und 22 Lagen . . . . .	116
5.3.1.3	$c(4\times 2)$ , 10 und 22 Lagen . . . . .	120
5.3.2	Anregungsspektren . . . . .	122
5.4	Zusammenfassung elektronische Struktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>129</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	129
6.2	Ausblick . . . . .	131
<b>A</b>	<b>Konventionen und Variablen</b>	<b>133</b>
A.1	Konventionen . . . . .	133
A.2	Deklaration der Variablen und Operatoren . . . . .	134
A.3	Abkürzungen . . . . .	135
<b>B</b>	<b>Normierungen und Definitionen im <math>G_0W_0</math> <i>space-time</i>-Programm</b>	<b>137</b>
<b>C</b>	<b>Methode der Spiegelladungen</b>	<b>139</b>
C.1	Potential an der Grenzfläche zweier Halbräume . . . . .	139
C.2	Potential im Bereich einer einzelnen Schicht . . . . .	141
C.3	Potential im Bereich einer periodisch fortgesetzten Schicht . . . . .	144
<b>D</b>	<b>Volumeneigenschaften von Silizium</b>	<b>149</b>
D.1	Kristall-Bandstruktur . . . . .	149
D.2	Projizierte Bandstruktur . . . . .	152
<b>E</b>	<b>Rekonstruktion und Brillouinzone der Si(001)-Oberfläche</b>	<b>155</b>

<b>F</b>	<b>Anpassung der Bandstruktur von Schicht- und Kristallrechnungen</b>	<b>159</b>
F.1	DFT-LDA . . . . .	159
F.2	$G_0W_0$ . . . . .	162
<b>G</b>	<b>Konvergenztests Silizium-Schichten</b>	<b>163</b>
G.1	Vier Lagen Siliziumschicht . . . . .	163
G.1.1	DFT-LDA . . . . .	163
G.1.2	$G_0W_0$ . . . . .	164
G.2	Zusammenfassung . . . . .	167
G.3	Konvergenzparameter für beliebige Schicht- und Vakuumdicken . . .	167
<b>H</b>	<b>Konvergenzparameter für die verschiedenen Rekonstruktionen der</b>	
	<b>Si(001)-Oberfläche</b>	<b>169</b>
H.1	$p(2 \times 1)_a$ . . . . .	169
H.2	$p(2 \times 1)_s$ . . . . .	170
H.3	$p(2 \times 2)$ . . . . .	170
H.4	$c(4 \times 2)$ . . . . .	170
H.5	Dipolkorrektur . . . . .	170
<b>I</b>	<b>Analyse der Einteilchen-Zustände</b>	<b>173</b>
I.1	Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	173
I.2	Symmetrieanalyse . . . . .	173
I.3	Projektion auf Pseudo-Atomorbitale . . . . .	174
I.4	Projizierte Zustandsdichte . . . . .	175
I.5	Oberflächenanteil . . . . .	175

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung des direkten und indirekten Photoemissions-Experiment . . . . .	2
1.2	Elektronen-, Teilchen- und Quasiteilchensystem . . . . .	3
2.1	Spektraldarstellung der Green-Funktion . . . . .	26
2.2	Schematische Darstellung der Spektralfunktion . . . . .	27
3.1	Flussdiagramm DFT-Programm . . . . .	38
3.2	Schematische Darstellung eines Pseudopotential . . . . .	42
3.3	Flussdiagramm des $G_0W_0$ <i>space-time</i> -Programms . . . . .	54
3.4	Superzellenmethode . . . . .	55
3.5	Illustration des makroskopischen dielektrischen Tensors . . . . .	56
3.6	Dielektrischer Tensor als Funktion von $1/a_z$ . . . . .	57
3.7	Abhängigkeit der Quasiteilchen-Bandlücke vom Entwicklungsparameter $l_{\max}$ . . . . .	61
3.8	Gemittelte und exakte Behandlung der Anisotropie des dielektrischen Tensors . . . . .	62
4.1	Bandstruktur einer mit Wasserstoff passivierten zehn-Lagen Siliziumschicht . . . . .	65
4.2	Wellenfunktionsquadrate für zwei sechs und zehn Lagen . . . . .	66
4.3	DFT-LDA: Bandlücke als Funktion der Schichtdicke . . . . .	67
4.4	Isolierte Schicht mit propagierendem Elektron und Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials . . . . .	67
4.5	Induktion von Dipolen in benachbarten Schichten . . . . .	68
4.6	Kopplung von benachbarten Schichten dargestellt mit Feynman-Diagrammen . . . . .	70
4.7	Zerlegung von $W$ in Kristall- und Oberflächenbeitrag . . . . .	71
4.8	Potential innerhalb und außerhalb einer Siliziumschicht $z = z'$ . . . . .	73
4.9	Potential innerhalb und außerhalb einer Siliziumschicht $z \neq z'$ . . . . .	74
4.10	Periodizitäts- und Restbeitrag des induzierten Potentials . . . . .	75
4.11	Induziertes Potential für eine isolierte Schicht . . . . .	78

4.12	Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur als Funktion der Schichtdicke . . . . .	80
4.13	Induziertes Potential und Wellenfunktion bei Verdoppelung der Schichtdicke . . . . .	81
4.14	Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur als Funktion der Schicht- und Vakuumdicke . . . . .	82
4.15	Vergleich des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur zwischen Modell- und <i>ab-initio</i> -Daten . . . . .	83
4.16	Periodizitätsbeitrag für verschiedene Schichtdicken . . . . .	84
4.17	Korrektur der Vakuumabhängigkeit für Siliziumschichten . . . . .	86
4.18	Direkte Bandlücke von ultradünnen mit Wasserstoff abgesättigten Siliziumschichten als Funktion der Schichtdicke . . . . .	88
4.19	DFT-LDA: Direkte und indirekte Bandlücke der Si(001) $p(2\times 1)$ -Oberfläche . . . . .	90
4.20	Wellenfunktionsquadrate der höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Zustände der $p(2\times 1)$ a-Oberfläche für 10 und 30 Lagen Schichtdicke . . . . .	91
4.21	Direkte und indirekte Bandlücke der $p(2\times 1)$ a-Oberfläche als Funktion der Vakuumdicke . . . . .	93
4.22	Direkte und indirekte Bandlücke der $p(2\times 1)$ a-Oberfläche als Funktion der Schichtdicke . . . . .	95
4.23	Abhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur einer Silizium-Schicht und der Si(001) $p(2\times 1)$ a-Oberfläche von der Schichtdicke . . . . .	96
4.24	$z$ -Abhängigkeit der makroskopischen Abschirmung an der Si(001) $p(2\times 1)$ a-Oberfläche . . . . .	100
5.1	Die $c(4\times 2)$ -Struktur . . . . .	103
5.2	2PPE-Spektrum und Bandstruktur der Si(001) $c(4\times 2)$ -Oberfläche . . . . .	105
5.3	DFT-LDA: Dimer-Bildungsenergie als Funktion der Abschneidenenergie . . . . .	107
5.4	Abhängigkeit des dem $D_{\text{up}}$ -Zustand zugeordneten 2PPE-Spektrums von der Polarisation des Laserpulses und Charaktertafel der Punktgruppe $C_{2v}$ . . . . .	111
5.5	Quasiteilchen-Bandstruktur Si(001) $c(4\times 2)$ für 10 Lagen Silizium in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts . . . . .	115
5.6	DFT-LDA: Bandstruktur Si(001) $p(2\times 1)$ a für 10 und 22 Lagen Si in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts . . . . .	117
5.7	PDOS der $p(2\times 1)$ a-Oberfläche für 10 und 22 Lagen Si am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. . . . .	118
5.8	DFT-LDA: Bandstruktur Si(001) $p(2\times 1)$ a für 10 und 22 Lagen Si . . . . .	119
5.9	DFT-LDA: Bandstruktur Si(001) $c(4\times 2)$ für 10 und 22 Lagen Si in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts . . . . .	120
5.10	Lokale projizierte Zustandsdichte für $c(4\times 2)$ . . . . .	121

5.11	DFT-LDA: Anregungsspektrum in den $D_{\text{down}}$ -Zustand der $c(4\times 2)$ Struktur als Funktion der Schichtdicke . . . . .	123
5.12	DFT-LDA: In $x$ , $y$ - und $z$ -Komponente aufgeschlüsseltes Anregungsspektrum in den $D_{\text{down}}$ -Zustand der $c(4\times 2)$ -Struktur . . . . .	124
5.13	DFT-LDA: Konturflächen des Wellenfunktionsquadrats der $c(4\times 2)$ -Struktur . . . . .	124
5.14	DFT-LDA: Anregungsspektrum in den $D_{\text{down}}$ -Zustand der $p(2\times 1)a$ - und $c(4\times 2)$ -Struktur . . . . .	125
5.15	Berechnete Resonanz im Valenzbereich im Vergleich mit 2PPE-Daten	127
C.1	Zwei Halbräume mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante . . . . .	140
C.2	Positionen der Spiegelladungen im Fall der isolierten Schicht . . . . .	141
C.3	Schema zur Berechnung der Spiegelladungen der isolierten Schicht . . . . .	142
C.4	Positionen der Spiegelladungen im Fall der periodisch fortgesetzten Schicht . . . . .	144
C.5	Schema zur Berechnung der Spiegelladungen der periodisch fortgesetzten Schicht . . . . .	145
C.6	Abhängigkeit der Spiegelladung von der Entfernung . . . . .	146
D.1	Einheitszelle und erste Brillouinzone des Siliziumkristalls . . . . .	149
D.2	Zustandsgleichung von Murnaghan . . . . .	150
D.3	DFT- und $G_0W_0$ -Bandstruktur des Siliziumkristalls . . . . .	151
D.4	Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften des Siliziumkristalls von der Gitterkonstanten . . . . .	152
D.5	Schema projizierte Bandstruktur . . . . .	153
D.6	Projizierte Bandstruktur der $\text{Si}(001)p(1\times 1)$ -Oberfläche . . . . .	154
E.1	Rekonstruktionen der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche . . . . .	156
E.2	Brillouinzone der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche . . . . .	157
F.1	Elektrostatistisches Potential eines Kristall- und Schichtsystems . . . . .	160
G.1	DFT-LDA-Konvergenztest: $\mathbf{k}$ -Punktsatz vier Lagen Si-Schicht . . . . .	164
G.2	DFT-LDA-Konvergenztest: Direkte Bandücke vier Lagen Si-Schicht . . . . .	164
G.3	$G_0W_0$ -Konvergenztest: $\mathbf{k}$ -Punktfaltung . . . . .	165
G.4	$G_0W_0$ -Konvergenztest: Abschneideenergie . . . . .	165
G.5	$G_0W_0$ -Konvergenztest: Anzahl an Bändern . . . . .	166
G.6	$G_0W_0$ -Konvergenztest: Dielektrischer Tensor . . . . .	166
I.1	Definition Oberflächenanteil . . . . .	176



# Tabellenverzeichnis

4.1	DFT-LDA: Abhängigkeit der direkten Bandlücke von der Vakuumdicke	65
4.2	$G_0W_0$ : Quasiteilchen-Korrektur der indirekten Bandlücke als Funktion der Vakuumdicke einer mit 22 Lagen simulierten Si(001) $p(2 \times 1)$ a-Oberfläche . . . . .	97
5.1	Geometrie der Si(001)-Oberfläche . . . . .	106
5.2	Dimer-Bildungsenergie für einfachen und doppelten $\mathbf{k}$ -Punktsatz . . .	108
5.3	Angaben in der Literatur über den $D_{\text{up}}$ -Zustand im Superzellenansatz	114
F.1	DFT-LDA-Anpassung Oberflächenrechnung $p(1 \times 1)$ . . . . .	160
F.2	DFT-LDA-Anpassung Oberflächenrechnung $p(2 \times 1)$ a . . . . .	161
F.3	DFT-LDA-Anpassung Oberflächenrechnung $c(4 \times 2)$ . . . . .	161
F.4	$G_0W_0$ -Anpassung Oberflächenrechnung $p(2 \times 1)$ a . . . . .	162
F.5	$G_0W_0$ -Anpassung Oberflächenrechnung $c(4 \times 2)$ . . . . .	162
G.1	$G_0W_0$ -Konvergenzparameter: Anzahl an Bändern für verschiedene Schicht- und Vakuumdicken $p(1 \times 1)$ . . . . .	167
H.1	$G_0W_0$ -Konvergenzparameter: Anzahl an Bändern für verschiedene Schicht- und Vakuumdicken $p(2 \times 1)$ a . . . . .	169
H.2	$G_0W_0$ -Konvergenzparameter: Anzahl an Bändern für verschiedene Schicht- dicken $c(4 \times 2)$ . . . . .	170



# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Das Verständnis der elektronischen Struktur von Materialien ist ein herausragendes Ziel der Festkörpertheorie. Aufgrund der technologischen Bedeutung in der Mikroelektronik ist insbesondere Silizium ein wichtiges Material. Dabei erfordert die zunehmende technologische Miniaturisierung nicht nur das Verständnis der elektronischen Struktur bzw. der Bandstruktur des Festkörpers, sondern auch der Oberflächen, von dünnen Schichten sowie den Begrenzungen zwischen den Schichten [1, 2, 3].

Da es weder das perfekte Experiment noch die alles erklärende Theorie gibt, ist der Fortschritt im Verständnis der elektronischen Struktur ganz entscheidend vom Zusammenspiel zwischen Theorie und Experiment abhängig.

Auf experimenteller Seite läßt sich mit Hilfe der direkten und indirekten Photoemissions-Spektroskopie etwas über die elektronische Struktur lernen. Der schematische Ablauf der in diesen Messungen ablaufenden Anregungsprozesse ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Die energetische Position von besetzten Zuständen lässt sich mit der direkten Photoemissions-Spektroskopie bestimmen: Valenzelektronen werden mit elektromagnetischer Strahlung der Energie  $h\nu$  über das Vakuumniveau  $E_{\text{vac}}$  hinaus angeregt, und die kinetische Energie der Elektronen wird bestimmt. Aus diesen Werten ergibt sich die Bindungsenergie des besetzten Zustands als

$$\epsilon_i = h\nu - E_{\text{kin}} \quad . \quad (1.1)$$

Umgekehrt wird die energetische Position von unbesetzten Zuständen durch die inverse Photoemissions-Spektroskopie (Bremsstrahlungs-Isochromaten-Spektroskopie) bestimmt. Durch Beschuss des Materials mit Elektronen der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  werden unbesetzte Zustände besetzt. Die dabei frei werdende elektromagnetische Strahlung wird gemessen und die energetische Position des vorher unbesetzten Zustands ergibt sich als

$$\epsilon_f = E_{\text{kin}} - h\nu \quad . \quad (1.2)$$

Um auf theoretischer Seite etwas über die elektronische Struktur zu lernen, ist es wichtig die Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu verstehen sowie die An-

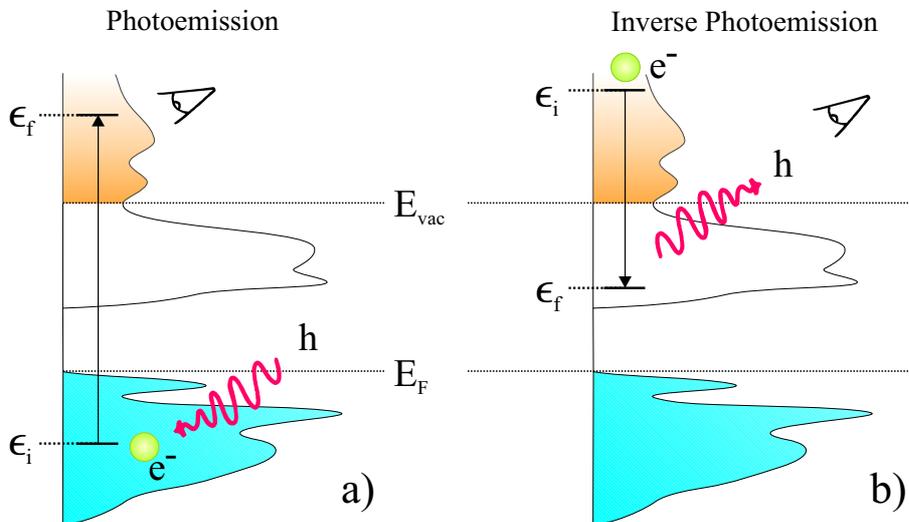


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Anregungsprozesses in der a) direkten und b) inversen Photoemission. In der direkten Photoemission wird durch ein Photon der Energie  $h\nu$  ein Elektron aus dem Valenzbereich (unterer schraffierter Bereich) in das Kontinuum oberhalb der Vakuumenergie (oberer schraffierter Bereich) angeregt. In der inversen Photoemission wird durch Beschuss mit Elektronen der Energie  $E_{\text{kin}}$  ein Zustand im Valenzbereich besetzt, wobei hierbei ein Photon der Energie  $h\nu$  freigesetzt wird. Die Abbildung ist [4] entnommen.

regung im Photoprozess adäquat zu beschreiben. Die Elektronen stehen paarweise miteinander über die extrem langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung in Verbindung [siehe Abbildung 1.2(a)], wodurch sich im Rahmen der Quantenmechanik komplizierte Vielteilcheneffekte ergeben. Weder klassisch noch quantenmechanisch ist es möglich ein solches System aus oft mehr als  $10^{23}$  Elektronen exakt zu beschreiben. Die nötigen Näherungen führen in vielen Fällen auf ein System von Teilchen, die sich unabhängig voneinander in einem, von den Elektronen erzeugten Feld bewegen [siehe Abbildung 1.2(b)]. Diese werden als Einteilchen-Theorien in einem effektiven Feld bezeichnet. Hierzu zählen die Hartree-Theorie, die Hartree-Fock-Theorie und die Dichtefunktional-Theorie (DFT) im Rahmen des Kohn-Sham Formalismus. In den meisten Fällen sind die Einteilchen-Theorien nicht gut genug, um die elektronische Struktur ausreichend zu beschreiben<sup>1</sup>. Eine bessere Theorie basiert auf einem einfachen physikalischen Bild: Die Elektronen werden sich im Vielelektronen-System so anordnen, dass sie sich möglichst wenig abstoßen. Damit wird die Wahrscheinlichkeit ein Elektron neben einem anderem zu finden verringert. Dieses Verhalten wird als

<sup>1</sup>Diese Aussage gilt nur für die Bandstruktur und nicht für die Gesamtenergie. Diese wird mit den Einteilchen-Theorien oft sehr gut beschrieben.

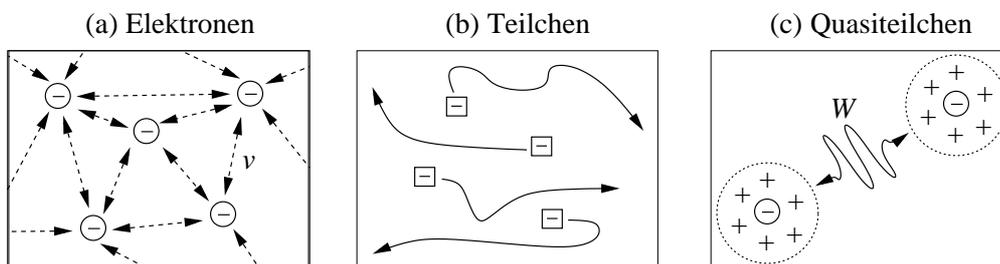


Abbildung 1.2: (a) Darstellung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen, (b) symbolhafte Darstellung der Trajektorien von Teilchen in einem effektivem Feld und (c) Darstellung der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung zwischen Quasiteilchen.

Abschirmung des Elektrons bezeichnet und lässt sich durch ein Elektron mit einer positiven Polarisationshülle beschreiben. Elektron plus Polarisationshülle bezeichnet man als Quasiteilchen [siehe Abbildung 1.2(c)]. Aufgrund von Streuprozessen mit Atomkernen und Elektronen haben Quasiteilchen nur eine begrenzte Lebensdauer. Quasiteilchen sind nicht nur ein theoretisches Bild, sondern lassen sich im Experiment, z.B. ihr Entstehungsprozess [5], beobachten. In einem Photoemissions-Experiment sind es genau diese Quasiteilchen, die gemessen werden. Da die Energie eines Quasiteilchens der Anregungsenergie entspricht, bedeutet dies, dass die Bandstruktur eines Systems über die Energie der Quasiteilchen zugänglich ist. Diese Energie wird von nun an als Quasiteilchen-Energie bezeichnet. Um diese zu bestimmen muss die Quasiteilchen-Gleichung gelöst werden und es sind wiederum Näherungen nötig. Im Gegensatz zu Elektronen stehen Quasiteilchen über das abgeschirmte Coulomb-Potential miteinander in Wechselwirkung. Es wird später gezeigt werden, dass sich die Quasiteilchen-Energie in einer Reihe der abgeschirmten Wechselwirkung entwickeln lässt.

Die Quasiteilchen-Gleichung wurde 1951 zum ersten mal formuliert [6]. Ein numerisch realisierbares Näherungsverfahren wurde 1965 vorgeschlagen [7, 8]. Die ersten Quasiteilchen-Rechnungen für den Siliziumkristall wurden 1985 [9], 1986 [10] und für die Silizium-Oberfläche 1993 [11] und 1995 [12] durchgeführt. Trotz dieser enormen Fortschritte muss die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Quasiteilchen-Oberflächen-Rechnungen seit einiger Zeit in Frage gestellt werden. Das Problem rührt daher, dass niedrigdimensionale Systeme aus Gründen der Methodik und numerischen Effizienz in einer dreidimensionalen Einheitszelle beschrieben werden. Zu den niedrigdimensionalen Systemen zählen Oberflächen und Schichten: zweidimensional, Quantendrähte und Nanoröhren: eindimensional und Cluster: nulldimensional. In der Richtung, in der keine Periodizität im zu untersuchenden System vorhanden ist, wird diese durch „Entkopplung“ der Zellen mit Vakuum künstlich eingeführt. Dieser Ansatz heißt Superzellenmethode und wird in Abschnitt 3.2.6.1 im Detail

erläutert. Diese Methode wurde ursprünglich für DFT-Rechnungen entwickelt und konnte mit einer ganzen Reihe von auf Green-Funktionen basierenden Verfahren verglichen werden [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Darüber hinaus gibt es DFT-Programme, die rein im Ortsraum arbeiten und daher den Superzellenansatz nicht benötigen. Einen Überblick über die verfügbaren DFT-Programme ist [20] zu entnehmen. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Superzellen-Methode im Rahmen der DFT gut funktioniert. Aufgrund dieser Erfahrung wurde die Superzellenmethode auch für Quasiteilchen-Oberflächen-Rechnungen angewendet. Eine Einbettungsmethode, die im Rahmen des Quasiteilchen-Formalismus ohne periodische Randbedingungen auskommt, konnte bisher nur für Modellsysteme wie Schichten aus homogenem Elektrogas angewendet werden [21]. Daher wird für Quasiteilchen-Rechnungen bis heute der Superzellenansatz verwendet.

Notwendig für das Funktionieren des Superzellenansatzes ist es, dass die Zellen nicht durch das Vakuum hindurch miteinander wechselwirken. Für Quasiteilchen-Rechnungen des  $\text{Na}_4$ -Cluster ist seit 1995 bekannt [22], dass aufgrund der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials (welches mit  $1/r$  nur sehr langsam abfällt), die Quasiteilchen-Energien selbst mit 40 Bohr Vakuumdicke noch nicht konvergiert sind. Dieser Effekt ist groß: So verändert sich die Quasiteilchen-Energie des höchsten besetzten Orbitals (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) um etwa einen eV zwischen 30 und 40 Bohr. In der Arbeit des  $\text{Na}_4$ -Clusters wird die Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials durch isotropes Abschneiden gedämpft und die Konvergenz beschleunigt. Im Jahr 2004 hat die Problematik der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials im Superzellenansatz seine Berücksichtigung in der Berechnung von eindimensionalen Quantensystemen aus Kohlenstoff-Nanoröhren [23] gefunden. Zweidimensionale Quantensysteme wie Oberflächen werden mit weniger als 20 Bohr Vakuumdicke “entkoppelt” [12, 24]. Darüber hinaus ist die Bandlücke von Halbleiteroberflächen nicht groß. So beträgt die berechnete theoretische indirekte Bandlücke der  $\text{Si}(001)p(2\times 1)a$ -Oberfläche nur 0,7 eV [12]. Daher ist es unter Berücksichtigung der Ergebnisse des  $\text{Na}_4$ -Clusters überraschend, dass der Einfluss der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials für Quasiteilchen-Rechnungen an zweidimensionale Quantensysteme wie Schichten und Oberfläche bis heute nicht quantitativ untersucht worden ist.

Die  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche gilt als die am besten untersuchte Oberfläche und umfangreiches Material wurde sowohl auf experimenteller, als auch theoretischer Seite gesammelt [1]. Es ist deshalb von herausragender Wichtigkeit für diese Oberfläche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erlangen. Durch neueste Zwei-Photonen-Photoemissions Experimente von Weinelt *et al.* [25, 26, 27] kann die elektronische Struktur der  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche mit einer zuvor nicht erreichten Genauigkeit und Zuverlässigkeit bestimmt werden. Für die Oberflächen-Leitungsbänder wird eine beeindruckende Übereinstimmung zwischen Theorie (Quasiteilchen-Rechnungen) und Experiment erreicht. Dagegen zeigen die Oberflächen-Valenzbänder, die

in dem untersuchten Bereich der Brillouinzone nicht in der fundamentalen Bandlücke liegen, sondern mit den Kristallzuständen hybridisieren und damit eine Resonanz bilden, eine ausgeprägte Diskrepanz in der Dispersion zwischen Theorie und Experiment. Diese Diskrepanz ist nicht verstanden und Gegenstand der aktuellen Diskussion. Es wird aus der Antrittsvorlesung von Herrn Weinelt an der Freien Universität im April 2005 zitiert: “.es gibt im Valenzbereich eine Abweichung zwischen Theorie und Experiment, die Herrn Scheffler schon seit langem stört .. da muss wohl die Theorie<sup>2</sup> falsch sein” [28].

## 1.1 Ziele der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit bestehen in der methodischen Weiterentwicklung des numerischen Algorithmus zur Lösung der Quasiteilchen-Gleichung, der Untersuchung des Einflusses der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials im Superzellenansatz für zweidimensionale Quantensysteme und der Durchführung neuer Quasiteilchen-Rechnungen für die Si(001)-Oberfläche.

### 1.1.1 Methodische Entwicklungen

Zweidimensionale Quantensysteme aus Silizium sind im Gegensatz zum Kristall nicht kubisch. Das in dieser Arbeit zur Verfügung stehende Programm zur Lösung der Quasiteilchen-Gleichung [29] wurde für den Siliziumkristall implementiert und getestet. Da die kubische Symmetrie an einigen Stellen des numerischen Algorithmus einfache Näherungen zulässt, die für nicht kubische Systeme wie zweidimensionale Quantensysteme im Superzellenansatz nicht gültig sind, kann diese Implementierung nicht ohne weiteres auf Oberflächen und Schichten angewendet werden. Somit besteht das erste Ziel der Arbeit darin diese Näherungen zu identifizieren, das Programm auf nicht kubische Symmetrie zu erweitern und den modifizierten Code zu testen.

### 1.1.2 Quasiteilchen-Rechnungen im Superzellenansatz

Für Quasiteilchen-Rechnungen an zweidimensionale Quantensystemen wurde der Einfluss des Superzellenansatz bis heute nicht untersucht. Diese Lücke zu schließen ist das primäre Ziel dieser Arbeit. Hierfür muss zuerst einmal analytisch verstanden werden, wie die Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials die Quasiteilchen-Energien beeinflusst. Darauf aufbauend soll ein einfaches Modell entwickelt werden, um den Einfluss des Superzellenansatzes auf die Quasiteilchen-Energien zu beschreiben. Um die Güte des Modells zu testen, sollen die Ergebnisse mit *ab-initio*

---

<sup>2</sup>Es wird angemerkt, dass diese Aussage natürlich für die in der Arbeit von Weinelt vorgestellten Theorie gilt.

Quasiteilchen-Energien verglichen werden. Aufgrund der deutlich einfacheren Form der Wellenfunktion soll dieser Vergleich zunächst für Kristall-Schichtsysteme aus Silizium durchgeführt werden. Die so gewonnen Erkenntnisse sollen anschließend auf die Silizium-Oberfläche übertragen werden.

### 1.1.3 Anwendung auf die Si(001)-Oberfläche

Wie bereits angesprochen besteht in [25] eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bezüglich der Dispersion der Oberflächen-Valenzbändern. Ziel ist es diese Diskrepanz zu analysieren und zu verstehen.

## 1.2 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 wird das quantenmechanische Vielteilchenproblem formuliert und Strategien für die näherungsweise Lösung besprochen. Um die Quasiteilchen-Gleichung zu lösen, muss ein Ausdruck für die Selbstenergie<sup>3</sup> bestimmt werden. Da diese in ihrer exakten Form nicht bekannt ist, wird in dieser Arbeit die sogenannte  $G_0W_0$ -Näherung der Selbstenergie verwendet. Es wird in Kapitel 2 gezeigt, dass es möglich ist, die Quasiteilchen-Energien in zwei Schritten zu berechnen. Im ersten Schritt wird die Kohn-Sham-Gleichung der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) im Rahmen der Näherung der lokalen Dichte (LDA) gelöst. Die Kohn-Sham-Eigenwerte entsprechen formal nicht den Quasiteilchen-Energien, stimmen aber meist ungefähr mit den experimentellen Anregungsenergien überein. Im zweiten Schritt wird aus den Kohn-Sham-Wellenfunktionen und Eigenwerten die Selbstenergie im Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung berechnet. Die Differenz aus Austausch-Korrelationspotential der DFT und der Selbstenergie definiert einen Störoperator, mit dem in Störungstheorie 1. Ordnung die Quasiteilchen-Korrektur für die Kohn-Sham Eigenwerte berechnet wird. Als Ergebnis werden die Quasiteilchen-Energien erhalten.

In Kapitel 3 wird gezeigt wie die DFT und die  $G_0W_0$ -Näherung zur Bestimmung der Quasiteilchen-Korrektur im Computer implementiert sind. Für die  $G_0W_0$ -Näherung wird die *space-time* Methode vorgestellt und im Detail diskutiert. Es wird ausführlich dargestellt, wie diese Methode in dieser Arbeit auf nicht kubische Systeme erweitert wurde.

In Kapitel 4 wird, um den Einfluss der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials im Superzellenansatz zu verstehen die Parameterabhängigkeit der Bandlücke, d.h. die Abhängigkeit von der Schicht- und Vakuumdicke untersucht. Die Analyse wird sowohl auf dem Niveau von DFT-LDA als auch  $G_0W_0$  durchgeführt. Es wird ein Modell zur Beschreibung der Abhängigkeit der Quasiteilchen-Energie von der

---

<sup>3</sup>Diese beschreibt den Austausch und die Korrelation im Vielteilchensystem sowie die Lebensdauer der Quasiteilchen.

Vakuumdicke hergeleitet. Dieses wird mit DFT+ $G_0W_0$  *ab-initio*-Daten für Kristall-Schichtsysteme aus Silizium verglichen. Aus dem Modell wird eine Korrekturformel gewonnen um die Vakuumkonvergenz von Schichtsystemem aus Silizium zu beschleunigen. Es wird gezeigt, dass im Rahmen gewisser Näherungen, diese Korrekturformel unabhängig von der Art des Zustands (Kristall- oder Oberflächenzustand) verwendet werden kann.

In Kapitel 5 wird zunächst die Grundzustandsgeometrie der Si(001)-Oberfläche untersucht. Danach wird die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bezüglich der Valenzbänder in der Arbeit von Weinelt et al. analysiert. Insbesondere wird untersucht, was sich mit der im Superzellenansatz berechneten Bandstruktur über die resonanten Oberflächenzustände im Bereich des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts aussagen lässt. Um das Experiment von Weinelt zu simulieren, werden Anregungsspektren in den untersten unbesetzten Oberflächenzustand berechnet.

Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit der Zusammenfassung und dem Ausblick.



# Kapitel 2

## Näherungslösungen für das quantenmechanische Vielteilchenproblem

In diesem Kapitel werden das quantenmechanische Vielteilchen-Problem formuliert und die gängigsten Näherungslösungen vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt auf der Dichtefunktional-Theorie (DFT) und der Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie. Insbesondere wird auf die  $G_0W_0$ -Näherung eingegangen, ohne die die Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie in der Praxis zur Zeit nicht anwendbar ist. DFT in Kombination mit der  $G_0W_0$ -Näherung wird mit großem Erfolg zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur von Festkörpern verwendet. Der Einfachheit halber werden in der ganzen Arbeit atomare Einheiten verwendet, d.h.  $\hbar^2/m_e = e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$ . Darüber hinaus werden in den Herleitungen keine Systeme mit Spinpolarisation berücksichtigt.

### 2.1 Das quantenmechanische Vielteilchenproblem

Das Problem besteht darin, für ein System die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (2.1)$$

zu lösen. Hierin ist  $\Psi$  die Vielteilchen-Zustandsfunktion und  $H$  der nicht zeitabhängige Hamilton-Operator, der für ein System aus  $N_e$  Elektronen (mit Ortsvektoren  $\mathbf{r}_i$ ) und  $N_K$  Kernen (mit Ortsvektoren  $\mathbf{R}_A$ ) folgende Form hat

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^{N_K} \sum_{B>A}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} . \quad (2.2)$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die kinetische Energie der Kerne, der dritte die Elektron-Kern-Wechselwirkung und der vierte und fünfte Term die Elektron-Elektron -bzw. die Kern-Kern-Wechselwirkung. Da der Hamilton-Operator (2.2) nicht von der Zeit abhängt, lässt sich die Vielteilchen-Zustandsfunktion in einen zeitunabhängigen und zeitabhängigen Teil separieren

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}; t) = \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})e^{-iEt} . \quad (2.3)$$

Hierin entspricht  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  zusammengefasst dem Ortsvektor eines Elektrons und dem dazugehörigen Spin. Damit reduziert sich das Problem auf die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung

$$H\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) = E\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}) . \quad (2.4)$$

In der sich aus (2.2) und (2.4) ergebenden Differentialgleichung koppeln  $N_e$  Elektronenkoordinaten und  $N_K$  Kernkoordinaten miteinander, sodass eine Separierung der Differentialgleichung nicht möglich ist. Damit beschränkt sich eine analytische Lösung auf Systeme aus zwei Teilchen<sup>1</sup> (H, He<sup>+</sup>), und im Allgemeinen ist man auf Näherungen angewiesen. Diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

### 2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Eine erste Vereinfachung des quantenmechanischen Vielteilchenproblems ergibt sich durch die Born-Oppenheimer-Näherung [30], welche mit dem großen Massenunterschied zwischen Atomkernen und Elektronen plausibel gemacht werden kann. Hierbei wird angenommen, dass die um den Faktor  $10^3$  bis  $10^5$  leichteren Elektronen sich simultan jeder Kernverschiebung anpassen. Näherungsweise lässt sich somit die Bewegung der Elektronen von der der Kerne entkoppeln, sodass sich für eine jeweils festgehaltene Atomkonfiguration das quantenmechanische Problem auf  $N_e$  wechselwirkende Elektronen im statischen Feld von  $N_K$  Atomkernen reduzieren lässt. Durch diese Näherung ist nicht (2.2, 2.4) zu lösen, sondern die elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} . \quad (2.5)$$

Sowohl die Wellenfunktion als auch die Energie hängen parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Die Kerne bewegen sich nun in dem von den Elektronen erzeugten Potential. Damit ergibt sich die Gesamtenergie als Näherungslösung von (2.4) durch Minimierung von

$$\sum_{A=1}^{N_K} \sum_{B>A}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + E_{\text{elec}} \quad (2.6)$$

<sup>1</sup>Unter Teilchen werden hier Kerne als auch Elektronen gemeint.

als Funktion der Kernkoordinaten plus einer Korrektur für die Bewegung der Kerne. Die Entkopplung von Elektronen- und Gitterdynamik bewirkt, dass Elektronen-Phononen-Kopplungen vernachlässigt werden. Supraleitung und der Jahn-Teller-Effekt (z.B. in der Photochemie von polyatomeren Molekülen [31]) lassen sich demzufolge nicht beschreiben.

## 2.2 Näherungslösungen der elektronischen Schrödingergleichung

Trotz der großen Vereinfachung durch die Born-Oppenheimer-Näherung bleibt die Aufgabe, die elektronische Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$H_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

zu lösen. Hierin ist der zweite Term aus (2.5) vereinfacht als externes Potential geschrieben. Weiterhin wird eine Separierung der Differentialgleichung durch das nichtlokale Coulomb-Potential zwischen den Elektronen verhindert. Im folgenden werden drei Strategien vorgestellt, wie man sich diesem Problem nähern kann:

- **Effektive Einteilchen-Theorien:** Die unter dieser Strategie zusammengefassten Theorien haben das Ziel, durch physikalisch motivierte Näherungen eine Aufspaltung der Vielelektronen-Differentialgleichung in Einteilchen-Gleichungen zu ermöglichen. Man erhält ein Einteilchenproblem in einem effektiven Feld, welches selbstkonsistent gelöst wird. Hierzu gehören die Hartree-, Hartree-Fock- und vor allem die Dichtefunktional-Theorie (DFT) im Rahmen des Kohn-Sham Formalismus. Insbesondere in der Hartree- und Hartree-Fock-Theorie kann Korrelation zwischen den Elektronen nur unzureichend beschrieben werden. Diese kann nur nachträglich durch Konfigurations-Wechselwirkung und störungstheoretischen Verfahren z.B. MP2 berücksichtigt werden.
- **Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (QMC):** Hier wird eine vollständig andere Strategie verfolgt, indem man keine Aufspaltung der Vielelektronen-Differentialgleichung anstrebt, sondern versucht gemäß des Variationsprinzips eine Vielelektronen-Zustandsfunktion zu erhalten, mit der die Gesamtenergie minimal wird. Das primäre Ziel dieser Strategie ist es, eine möglichst gute Gesamtenergie zu erzielen. Mit der QMC kann aber auch durch Berechnung von Gesamtenergiedifferenzen die Anregungsenergie und somit die Bandstruktur bestimmt werden. Für Silizium [32] stimmt das Ergebnis für die Bandlücke sehr gut mit dem experimentellen Wert überein. Für die Bandbreite, d.h. dem Unterschied

aus Maximum und Minimum der Valenzbänder, wird allerdings keine so gute Übereinstimmung erhalten.

- Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie: In diesem Konzept wird die Lösung der Differentialgleichung durch die Einführung der wechselwirkenden Green-Funktion umgangen. Diese Funktion beschreibt alle Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Aus ihr lässt sich im Prinzip die Gesamtenergie sowie das Anregungsspektrum, d.h. die Eigenwerte der Differentialgleichung berechnen. Da sich die wechselwirkende Green-Funktion  $G$  nur für vereinfachte Modellsysteme aufstellen lässt, wird sie mit Hilfe der zunächst ebenfalls unbekanntenen Selbstenergie definiert. Ein approximierter Ausdruck für die Selbstenergie wird mit der  $G_0W_0$ -Näherung, d.h. dem Produkt aus nicht wechselwirkender Green-Funktion  $G_0$  und der abgeschirmten Wechselwirkung  $W_0$ , erhalten<sup>2</sup>. Diese enthält den Austausch-Anteil aus Hartree-Fock sowie dynamische Korrelationsbeiträge. DFT im Rahmen des Kohn-Sham Formalismus in Kombination mit der  $G_0W_0$ -Näherung wird mit großem Erfolg zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur verwendet.

## 2.3 Effektive Einteilchen-Theorien

In diesem Kapitel werden einige der gängigsten Einteilchen-Theorien vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt zunächst darauf, die einzelnen Ansätze zu erläutern und Ausdrücke für die Gesamtenergie des Systems zu gewinnen. Um die Diskussion bezüglich der Interpretation der Eigenwerte geschlossen zu führen, wird diese erst in Abschnitt 2.3.5 durchgeführt.

### 2.3.1 Hartree-Theorie

In der Hartree-Theorie wird der Grundzustand der Vielelektronen-Zustandsfunktion aus  $N_e$  Elektronen als Produkt von besetzten Eielektronen-Zuständen angesetzt

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\mathbf{x}_i) . \quad (2.8)$$

Unter der Nebenbedingung, dass die Eielektronen-Zustände normiert und orthogonal zueinander sind, wird nach dem Variationsprinzip die Gesamtenergie  $E$  minimiert. Man erhält einen Satz von Eielektronen-Gleichungen, die Hartree-Gleichungen [33]

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_i^{\text{SWK}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) . \quad (2.9)$$

<sup>2</sup>Der Index 0 wird im Abschnitt 2.4.5 erläutert.

Hierin ist

$$v_H(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.10)$$

das Hartree-Potential und

$$v_i^{\text{SWK}}(\mathbf{r}) = - \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.11)$$

die Selbstwechselwirkungs-Korrektur, die garantiert, dass Elektronen nicht mit sich selbst wechselwirken. Das Hartree-Potential entspricht dem elektrostatischen Potential, dass das  $i$ -te Elektron durch die Anwesenheit einer gemittelten Ladungsdichte spürt. Die Hartree-Gleichungen werden selbstkonsistent gelöst. Der Ausdruck für die Grundzustandsenergie lautet

$$E = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e}}_{i \neq j} \int \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' . \quad (2.12)$$

Das Ergebnis der Hartree-Theorie ist oft qualitativ korrekt, weil sowohl Austausch als auch Korrelation nicht berücksichtigt werden und die Fehler sich zum Teil aufheben. Im Allgemeinen ist diese Theorie aber nicht genau genug.

### 2.3.2 Hartree-Fock-Theorie

Damit Elektronen dem Pauli-Prinzip genügen, muss die Vielelektronen-Zustandsfunktion antisymmetrisch gegenüber Vertauschung der Elektronen sein. Dies wird realisiert, indem die Zustandsfunktion als Determinante von Eielektronen-Zuständen (Slater-Determinante) [34] dargestellt wird

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix} = |\phi_1(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e})\rangle . \quad (2.13)$$

Wiederum wird unter der Nebenbedingung, dass die Eielektronen-Zustände normiert und orthogonal zueinander sind, die Gesamtenergie  $E$  nach dem Variationsprinzip minimiert. Man erhält einen Satz von Eielektronen-Schrödingergleichungen, die Hartree-Fock-Gleichungen [35], die ebenfalls selbstkonsistent gelöst werden

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{x}) - \underbrace{\int \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}') \phi_j(\mathbf{x})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{x}') d^3x'}_{\Sigma_x(\mathbf{x}, \mathbf{x}')} = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) . \quad (2.14)$$

Im Vergleich zu den Hartree-Gleichungen ist ein Austauschterm hinzugefügt, in dem der nichtlokale Fock-Operator  $\Sigma_x$  auf den Einteilchen-Zustand  $\phi_i$  wirkt. Der Austauschterm ist groß, wenn Elektronen gleichen Spins sich nahe kommen. Somit können sich diese nicht im selben Orbital befinden, und das Pauli-Prinzip ist erfüllt. Dies bedeutet, dass Elektronen gleichen Spins sich nicht mehr unkorreliert voneinander bewegen. Die Korrelation von Elektronen mit unterschiedlichem Spin ist in der Hartree-Fock-Theorie allerdings nicht enthalten. Zusammenfassend ist festzustellen, dass damit in der Hartree-Fock-Theorie nur Austausch-Korrelation enthalten ist<sup>3</sup>. Durch den Austauschterm wird die Selbstwechselwirkung im Hartree-Potential  $v_H$  vollständig aufgehoben. Der Ausdruck für die Grundzustandsenergie lautet

$$E = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \int \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.15)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \int \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') \phi_j(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3x d^3x' .$$

Mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen können die elektronischen und strukturellen Eigenschaften vieler kleiner Moleküle im Grundzustand gut beschrieben werden [36]. Für viele Systeme, insbesondere Festkörper, ergeben sich allerdings Probleme: So verschwindet zum Beispiel bei Metallen die Zustandsdichte an der Fermi-Energie. Dies steht im krassen Gegensatz zu experimentellen Ergebnissen.

### 2.3.3 Konfigurations-Wechselwirkung

Jede antisymmetrische Funktion von zwei Variablen kann exakt in den Determinanten, die aus einem vollständigen Satz von Funktion einer Variablen darstellbar sind, entwickelt werden [37]. Die Verallgemeinerung dieses Argumentes auf mehr als zwei Variable führt zur Methode der Korrelations-Wechselwirkung [38]. Hier wird die korrelierte Vielelektronen-Zustandsfunktion  $\Phi$  in einer Basis von Slater-Determinanten angesetzt

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \dots \quad (2.16)$$

Dabei bedeutet  $|\Phi_a^r\rangle$  eine Determinante, in der ein Elektron aus dem besetzten Einteilchen-Zustand  $\phi_a$  in den unbesetzten Einteilchen-Zustand  $\phi_r$  angeregt wurde. Diese Zustandsfunktion ist nicht mehr separabel und beschreibt Korrelation dann vollständig, wenn unendlich viele Einteilchen-Zustände berücksichtigt werden. Die Methode ist äußerst genau und wird in der Quantenchemie mit Erfolg auf Moleküle

---

<sup>3</sup>Diese Definition von Korrelation weicht von der oft Verwendeten ab, d.h. der Aussage, dass Korrelation all das ist, was in der Hartree-Fock-Theorie fehlt.

und Cluster angewendet. Allerdings weist selbst die Beschränkung auf eine kleine Zahl von Einteilchen-Zuständen noch ein sehr ungünstiges Skalierungsverhalten auf, und die Anwendung für Systeme mit vielen Elektronen, z.B. Festkörper, ist deshalb nicht möglich.

### 2.3.4 Dichtefunktional-Theorie (DFT)

Der offensichtliche Nachteil der Hartree-Fock-Theorie ist die unzureichende Beschreibung von Korrelation. Nun wird eine Theorie vorgestellt, die im Prinzip Korrelation exakt enthält und deren fundamentale Größe die Ladungsdichte ist, welche nur von drei Koordinaten abhängt. Dies führt zu einem deutlich reduzierten numerischen Aufwand, vor allem für große Systeme mit vielen Elektronen. Einen guten Überblick über diese Theorie vermittelt das Buch von Dreizler und Gross [39].

#### 2.3.4.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Dieses Theorem wurde 1964 von Hohenberg und Kohn aufgestellt. Es gilt in seiner ursprünglichen Formulierung [40] für den nicht entarteten Grundzustand eines wechselwirkenden Elektronengases unter dem Einfluss eines lokalen äußeren Potentials  $v_{\text{ext}}$ . Grundlegend für die Herleitung des Theorems sind eine Reihe von Abbildungsvorschriften, die die Menge der äußeren Potentiale  $\{v_{\text{ext}}\}$  in die Menge der Wellenfunktionen  $\{\Phi\}$  und in die Menge der Elektronendichten  $\{n\}$  überführen. Alle äußeren Potentiale erfüllen die Bedingung, dass die elektronische Schrödingergleichung

$$H_{\text{elec}}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.17)$$

zu einem nicht entarteten Grundzustand führt. Durch Lösen von Gleichung (2.17) wird eine Wellenfunktion  $\Phi$  erhalten, sodass eine Abbildung von der Menge  $\{v_{\text{ext}}\}$  in die Menge der Wellenfunktionen  $\{\Phi\}$  realisiert ist. Ebenso lässt sich für jedes  $\Phi \in \{\Phi\}$  eine Grundzustandsdichte berechnen, wodurch eine Abbildung von der Menge  $\{\Phi\}$  in die Menge  $\{n\}$  definiert ist. Hohenberg und Kohn konnten nun zeigen, dass für den Grundzustand diese Abbildungen bijektiv sind, d.h. aus jedem Original wird nur ein Bild erzeugt (surjektive Abbildung), und ebenso wird jedes Bild nur auf ein Original abgebildet (injektive Abbildung). Hieraus lassen sich sofort die folgenden Aussagen ableiten:

1. Die Grundzustandsenergie  $E^{(0)}$  eines Systems, charakterisiert durch das äußere Potential kann durch Minimierung eines Funktionals erhalten werden

$$E[n] = \langle \Phi[n] | H_{\text{elec}} | \Phi[n] \rangle \quad (2.18)$$

Das Energiefunktional  $E[n]$  hat bei Variation der Dichte ein Minimum  $E^{(0)}$ , das genau bei der Grundzustandsdichte  $n = n^{(0)}$  angenommen wird. Hierbei ist

als Nebenbedingung zu berücksichtigen, dass die Teilchenzahl erhalten bleiben muss  $\int n(\mathbf{r})d^3r = N_e$  .

2. Die Abbildung der Menge der Dichten auf die Menge der Wellenfunktionen hängt nicht vom äußeren Potential ab. Es existiert also ein universelles Funktional  $F_{\text{HK}}[n]$  mit der Eigenschaft, dass es unabhängig von der Art des Systems (Atom, Molekül, Festkörper) die gleiche Form hat

$$E[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad . \quad (2.19)$$

Das Funktional  $F_{\text{HK}}[n]$  enthält die kinetischen Energie  $T_e[n]$  des wechselwirkenden Elektronengases und die Energie der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung  $v_{ee}[n]$  als Funktional der Dichte

$$F_{\text{HK}}[n] = T_e[n] + v_{ee}[n]. \quad (2.20)$$

Das Hohenberg-Kohn-Theorem beweist lediglich die Existenz der Funktionale, nicht aber wie diese realisiert werden können.

### 2.3.4.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Nach dem Hohenberg-Kohn Theorem ist der Grundzustand eines wechselwirkenden Vielelektronen-Systems vollständig durch die Elektronendichte charakterisiert. Um dies konzeptionell auszunutzen, haben Kohn und Sham im Jahr 1965 [41] ein System von fiktiven, nicht wechselwirkenden Teilchen mit der gleichen Elektronendichte, wie der des wechselwirkenden Systems vorgeschlagen. Diese sogenannten Kohn-Sham-Teilchen befinden sich unter dem Einfluss eines effektiven, lokalen Potentials und werden beschrieben von den Kohn-Sham-Gleichungen. Hierbei wird vorausgesetzt, dass das nicht wechselwirkende System mit der Dichte des wechselwirkenden Systems immer existiert. Auf das Problem der  $v$ -Darstellbarkeit wird in dieser Arbeit nicht eingegangen.

Um diese Gleichungen herzuleiten nutzt man zunächst das erste Theorem aus: Dieses enthält ein neues Variationsprinzip, d.h. nicht die Wellenfunktion, sondern die Dichte wird variiert. Um die Elektronenzahl zu erhalten, wird der Lagrange-Parameter  $\mu$  eingeführt und man erhält

$$\frac{\delta\{E[n\mathbf{r}] - \mu (\int n(\mathbf{r})d^3r - N_e)\}}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad . \quad (2.21)$$

Weiterhin wird verwendet, dass das im zweiten Theorem enthaltene universelle Funktional  $F_{\text{HK}}[n]$  zwar nicht direkt zugänglich ist, sich aber in bekannte und unbekannte

Anteile zerlegen lässt

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'}_{E_H[n(\mathbf{r})]} + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}} n(\mathbf{r}) d^3r . \quad (2.22)$$

Hierin repräsentieren die ersten drei Terme das universelle Funktional. Dies sind im einzelnen: Die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Systems, die Hartree-Energie formuliert als Funktional der Elektronendichte und das unbekannte Austausch- und Korrelationsfunktional.  $E_{XC}$  enthält die Selbstwechselwirkungs-Korrektur und alle Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen, die über die Hartree-Theorie hinausgehen. Damit ist Korrelation in DFT im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus vollständig berücksichtigt. Die Variation ergibt

$$\frac{T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \underbrace{\int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}}_{v_{\text{eff}}(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu = 0 . \quad (2.23)$$

Hierin ist das XC-Potential  $v_{XC}$  die Funktionalableitung der XC-Energie nach der Dichte am Ort  $\mathbf{r}$ . Gleichung (2.23) definiert ein lokales effektives Potential  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , unter dem sich die fiktiven Kohn-Sham-Teilchen bewegen. Damit lauten die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) . \quad (2.24)$$

Die Kohn-Sham-Orbitale erzeugen eine Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 , \quad (2.25)$$

die der des Vielelektronen-Systems entspricht. Da das effektive Potential von der Dichte abhängt, wird das Gleichungssystem, bestehend aus den Gleichungen (2.23-2.25), selbstkonsistent gelöst. Durch Multiplikation mit  $\phi_i$ , Integration und Summation über alle besetzten Zustände der Kohn-Sham-Gleichung (2.24), erhält man folgenden Ausdruck für die kinetische Energie des nicht wechselwirkenden Systems

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r . \quad (2.26)$$

Eingesetzt in das Energiefunktional (2.22) ergibt sich der Ausdruck für die Grundzustandsenergie als

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] - \int v_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r . \quad (2.27)$$

Der große Vorteil der Kohn-Sham-Gleichungen ist nun offensichtlich: Die Abhängigkeit von der Vielelektronen-Zustandsfunktion ist entfernt, die neue fundamentale Größe ist die Elektronendichte, die nur von drei Koordinaten abhängt. Allerdings ist dies nicht praktisch verwertbar, solange nicht geeignete Näherungen für  $E_{\text{XC}}$  zugänglich sind. Hierauf wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

### 2.3.4.3 Näherung des Austausch-Korrelations-Funktional

- **Näherung der lokalen Dichte (LDA):** Dies ist eine in der Festkörperphysik bewährte und im DFT-Teil dieser Arbeit ausschließlich benutzte Methode. In ihr wird die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron des inhomogenen Elektronengases am Ort  $\mathbf{r}$  mit der XC-Energie des homogenen Elektronengases mit der gleichen lokalen Dichte gleichgesetzt

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))d^3r . \quad (2.28)$$

Die XC-Energie des homogenen Elektronengases kann numerisch sehr genau berechnet werden als Summe der Austausch- und Korrelationsenergie. Die Austauschenergie ergibt sich analytisch durch eine Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen des homogenen Elektronengases. Monte-Carlo-Rechnungen nach Ceperley und Alder [42] in der Parametrisierung von Perdew und Zunger [43] liefern die Korrelationsenergie. Die LDA ist exakt für das homogene Elektronengas und gut für Systeme mit langsam variierender Dichte. Der unerwartete Erfolg der LDA in der Anwendung auf Atome, Moleküle und Festkörper liegt zu einem großen Teil daran, dass für diese inhomogenen Systeme sowohl Austausch als auch Korrelation mit einem Fehler behaftet sind und diese sich zu einem großen Teil gegenseitig aufheben. Darüber hinaus wird die so wichtige Summenregel für das Austausch-Korrelationsloch erfüllt [39, 44]. Diese besagt, dass in dem XC-Loch, welches den Effekt der Abschirmung eines Elektrons am Ort  $\mathbf{r}$  durch Elektronen am Ort  $\mathbf{r}'$  unter dem Einfluss von Austausch und Korrelation beschreibt, nur ein Elektron fehlen darf

$$\int n_{\text{XC}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d^3r' = -1 \quad \forall \mathbf{r} . \quad (2.29)$$

- **Verallgemeinerte Gradientennäherungen (GGA's):** Ein offensichtlicher Nachteil der LDA ist, dass die XC-Energie am Ort  $\mathbf{r}$  nur von der Dichte am gleichen Ort abhängt. Um Inhomogenitäten in der Elektronendichte besser zu beschreiben, berücksichtigt eine Verbesserung die Abhängigkeit der XC-Energie vom Gradienten der Ladungsdichte

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r . \quad (2.30)$$

Eine Möglichkeit Energiefunktionale mit Gradientenkorrekturen zu entwickeln, besteht darin, in aus ersten Prinzipien abgeleiteten Modellen zu versuchen, möglichst viele Summenregeln und Grenzbedingungen des exakten XC-Funktional zu berücksichtigen: z.B. PW91 [45] und PBE [46]. Eine andere Strategie versucht für eine möglichst große Anzahl von Atomen die exakten Ergebnisse zu reproduzieren [47]. Dieses semiempirische Funktional erzeugt für Atome und einfache Moleküle gute Resultate. Insbesondere für Oberflächenreaktionen, bei denen Bindungen gebrochen und neue gebildet werden scheinen GGA's der LDA überlegen zu sein [48].

- **Exakter Austausch (EXX):** Im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie, in der der Austausch exakt zugänglich ist, ist es möglich ein lokales Potential zu definieren, das nach dem Variationsprinzip optimiert wird [49]. Dieses Verfahren wird auch *optimized effective potential*, OEP-Methode genannt. Um dieses lokale Austausch-Potential in der DFT zu verwenden [50], wird das universelle Funktional  $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$  zerlegt

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{x}}[n(\mathbf{r})] + ( E_{\text{c}}[n(\mathbf{r})] ) , \quad (2.31)$$

mit dem Ziel, den Austausch exakt zu behandeln (daher der Name *exact exchange* EXX) und nur noch Korrelation zu nähern bzw. hier ganz wegzulassen. Die exakte Austausch-Energie ergibt sich als

$$E_{\text{x}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_e} \int \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' . \quad (2.32)$$

Im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus ist es nun nötig, die Funktionalableitung von  $E_{\text{x}}$  nach der Dichte zu berechnen, um das Austausch-Potential  $v_{\text{x}}$  zu erhalten. Dies ist allerdings nicht direkt möglich, da die Abhängigkeit der Kohn-Sham-Wellenfunktionen von der Dichte nicht bekannt ist. Man erhält unter Anwendung der Kettenregel [51]

$$v_{\text{x}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \sum_i^{N_e} \int d^3r \int d^3r' \left[ \frac{\delta E_{\text{x}}}{\delta \phi_i(\mathbf{r}'')} \frac{\delta \phi_i(\mathbf{r}'')}{\delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}')} + c.c. \right] \frac{\delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} .$$

In dieser Form wird der Unterschied des Austausches zwischen der Hartree-Fock-Theorie und der DFT im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus deutlich: Das Austausch-Potential  $v_x$  ist die beste lokale Näherung für den nichtlokalen Fock-Operator. Mit einem auf diese Weise bestimmten Austausch wurde die elektronische Bandstruktur von Halbleitern mit Erfolg berechnet [52, 53]. Eine detaillierte Diskussion, warum in EXX die Bandstruktur so gut berechnet werden kann findet sich in [4]. Der große Vorteil des EXX-Verfahrens gegenüber der LDA- und GGA-Näherung ist, dass die Selbstwechselwirkung des Hartree-Terms vollständig kompensiert wird.

### 2.3.5 Interpretation von Eigenwerten und Bandlücken-Problem

Unter der Voraussetzung, dass die Vielteilchen-Zustandsfunktion ausreichend durch eine einfache Slaterdeterminante beschrieben wird und dass die Entfernung eines Elektrons aus dem besetzten Orbital mit Index  $j$  die anderen Einteilchen-Zustandsfunktionen nicht zu stark beeinflusst, können die als Lagrange-Parameter eingeführten Eigenwerte der Hartree-Fock-Theorie als Eielektronen-Anregungsenergien interpretiert werden (Koopmans' Theorem)

$$I_j = \langle \Phi^{N_e-1} | H_{\text{elec}}^{N_e-1} | \Phi^{N_e-1} \rangle - \langle \Phi^{N_e} | H_{\text{elec}}^{N_e} | \Phi^{N_e} \rangle = -\epsilon_j \quad . \quad (2.33)$$

Umgekehrt gilt dieses Theorem für unbesetzte Orbitale, deren Eigenwerte als Eielektronen-Affinitäten interpretiert werden. Aufgrund der unzureichenden Beschreibung von Korrelation in der Hartree-Fock-Theorie ist allerdings die Bandlücke von vielen Festkörpern oft eine Größenordnung zu groß.

In der Kohn-Sham-Theorie ist die einzige physikalische Bedingung, die an die Herleitung der Kohn-Sham-Gleichung (2.24) gestellt werden, dass die Kohn-Sham-Orbitale die Gesamtdichte des wechselwirkenden Systems reproduzieren. Damit sind die Kohn-Sham-Eigenwerte reine mathematische Hilfsgrößen und deren physikalische Interpretation zunächst unklar [54]. Dennoch kann im Rahmen der Janak-Slater-„transition-state“-Theorie gezeigt werden, dass die Energie von Orbitalen, die mit einem halben Elektron besetzt sind, ungefähr der Ionisierungsenergie entspricht [55]. Darüber hinaus gilt, da das exakte Austausch-Korrelations-Funktional die korrekte Grundzustandsdichte liefert, dass der höchste besetzte Eigenwert im Kohn-Sham System der Ionisierungsenergie entspricht [56, 57]

$$I = -\epsilon_N^{\text{KS}}(N) \quad . \quad (2.34)$$

In dieser Notation bezeichnet der Index  $N$  den  $N$ -ten Einteilchenzustand und das  $N$  in Klammern die Anzahl an Elektronen im System. Da die Elektronenaffinität eines  $N$ -Elektronensystems der negativen Ionisierungsenergie eines Systems mit  $N + 1$  Elektronen entspricht, läßt sich diese definieren als

$$A = \epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N + 1) \quad . \quad (2.35)$$

Somit ist die Ionisierungsenergie (Elektronenaffinität) eines  $N$ -Elektronensystems über den höchsten besetzten Zustand eines aus  $N$  ( $N + 1$ ) Elektronen bestehenden Systems exakt im Rahmen der Kohn-Sham-Theorie definiert. Die Interpretation der übrigen Eigenwerte ist Gegenstand einer widersprüchlichen Diskussion. So behaupten z.B. Parr und Yang [58] für diese Eigenwerte gäbe es keine Interpretation. Dagegen zeigen neueste Arbeiten für einfache Moleküle [59], in denen aus mit CI-Methoden berechneten Dichten ein akkurates Kohn-Sham Potential gewonnen wird, dass die Kohn-Sham Eigenwerte eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ionisierungsenergien zeigen als Hartree-Fock Eigenwerte.

Eines der größten Probleme in der Interpretation der Kohn-Sham-Eigenwerte als elektronische Bandstruktur ist die Überschätzung der Bandbreite von Metallen und die Unterschätzung der Bandlücke von Halbleitern. So wird diese in Silizium um 50% [60], in ZnO um 85% [4] und in Ge um bis zu 100% [61] unterschätzt. Im Fall von Germanium bedeutet dies, dass anstatt eines Halbleiters ein metallisches System erhalten wird. Um diese Diskrepanz zu verstehen, benötigt man zunächst die Definition für die Kohn-Sham-Bandlücke und den Zusammenhang zu der exakten Bandlücke. Die letztere ist definiert als Summe aus Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität und ergibt sich als

$$E_{\text{gap}} = I + A = \epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N + 1) - \epsilon_N^{\text{KS}}(N) . \quad (2.36)$$

Der Zusammenhang zur Kohn-Sham Bandlücke folgt durch Umformung

$$E_{\text{gap}} = \underbrace{\epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N + 1) - \epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N)}_{\Delta} + \underbrace{\epsilon_{N+1}^{\text{KS}}(N) - \epsilon_N^{\text{KS}}(N)}_{E_{\text{gap}}^{\text{KS}}} . \quad (2.37)$$

D.h. der Unterschied  $\Delta$  zwischen der Kohn-Sham- und der exakten Bandlücke besteht allein darin wie sich der  $N + 1$ -te Eigenwert ändert, wenn ein zusätzliches Elektron dem System hinzugefügt wird. Da für einen ausgedehnten Festkörper das Hinzufügen eines zusätzlichen Elektrons einen verschwindenden Einfluss auf die Elektronendichte hat, kann das effektive Potential (2.23) sich nur um eine additive Größe ändern. Da darüber hinaus alle Terme bis auf  $v_{\text{XC}}$  analytische Funktionen der Elektronendichte sind, ergibt sich

$$\Delta = v_{\text{XC}}(N + 1) - v_{\text{XC}}(N) . \quad (2.38)$$

Das exakte  $v_{\text{XC}}$  hat nach Einführung von fraktionellen Besetzungszahlen eine Diskontinuität, wenn die Elektronenzahl um eine ganze Zahl verändert wird [62, 63]. Da diese in der Berechnung der Kohn-Sham Bandlücke nicht enthalten ist, sollte sich damit ein Teil der Diskrepanz zur exakten Bandlücke erklären. Darüber hinaus haben auch die Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional einen Einfluss auf die Diskrepanz. Allerdings gibt es über die Höhe dieses Einflusses in der Literatur widersprüchliche Aussagen: Während Godby *et al.* den Einfluss der LDA-Näherung

auf die Diskrepanz als gering einschätzt [10, 64, 65], zeigen DFT-Rechnungen im Rahmen von EXX für gewisse Materialien Ergebnisse in exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment [52]. Bei der Interpretation der Bandlücke im Rahmen von EXX ist darüber hinaus auch der Einfluss des Pseudopotential-Ansatzes (siehe Abschnitt 3.1.2) zu hinterfragen (siehe z.B. [4]).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Diskussion über die Interpretation von Kohn-Sham-Eigenwerten noch nicht abgeschlossen ist. Auf jeden Fall unterschätzt Standard-Kohn-Sham im Rahmen der LDA und GGA die Bandlücke von Halbleitern. Eine Theorie, in der die Interpretation der Eigenwerte eindeutig ist, entwickelt sich aus der Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie, die im nun folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

## 2.4 Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie

Die Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie beschreibt die Quasiteilchen und ermöglicht damit die Berechnung der Quasiteilchen-Bandstruktur. Als Literatur werden das Buch von Inkson [66] und Mattuck [67], die Artikel von Hedin und Lundqvist [7, 8] sowie der Artikel von Aryasetiawan und Gunnarsson [68] verwendet.

### 2.4.1 Zweite Quantisierung

Mit der zweiten Quantisierung gelingt es die Eigenschaften von Determinanten (im Falle von Fermionen das Antisymmetrie-Prinzip) auf die algebraischen Eigenschaften von Operatoren zu übertragen. Um dies zu erläutern betrachte man die durch einen Satz von Slater-Determinanten dargestellte Vielelektronen-Zustandsfunktion und lasse auf sie den Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator wirken

Erzeugungsoperator:  $\hat{a}_i^\dagger |j \dots k\rangle = |ij \dots k\rangle$ , falls  $i \notin \{j \dots k\}$ , sonst=0

Vernichtungsoperator:  $\hat{a}_i |ij \dots k\rangle = |j \dots k\rangle$  .

Diese Operatoren erzeugen bzw. vernichten ein Teilchen in einem Einelektronen-Zustand. Um den Operatoren eine räumliche Interpretation zu geben werden Feldoperatoren eingeführt, die definiert sind als

Felderzeugungsoperator:  $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) \hat{a}_i^\dagger$  ,

Feldvernichtungsoperator:  $\hat{\psi}(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{x}) \hat{a}_i$  ,

wobei die  $\phi_i(\mathbf{x})$  als Gewichtungsfaktoren der Einelektronen-Wellenfunktionen interpretiert werden. Durch wiederholtes Anwenden der Feldoperatoren auf eine Slater-

determinante ergeben sich die folgenden Antikommutator-Relationen

$$\left[ \hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \right]_+ = \delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \quad , \quad (2.39)$$

$$\left[ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \right]_+ = \left[ \hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}') \right]_+ = 0 \quad . \quad (2.40)$$

Diese algebraischen Eigenschaften tragen dem Pauli-Prinzip Rechnung. Da die physikalischen Eigenschaften eines Systems unabhängig von der Darstellung sein müssen, ergibt sich für den Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) h_0(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{x}) d^3x + \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}(\mathbf{x}') \hat{\psi}(\mathbf{x}) d^3x d^3x' \quad . \quad (2.41)$$

Hierbei ist  $h_0(\mathbf{r})$  der Einelektronen-Hamilton-Operator

$$h_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.42)$$

Um die Bewegungsgleichungen für die Feldoperatoren zu erhalten, ist es nötig das Schrödinger-Bild zu verlassen und das Heisenberg-Bild zu benutzen, in dem die Operatoren zeitabhängig und die Wellenfunktionen zeitunabhängig sind. Der zeitlich abhängige Feldvernichtungsoperator im Heisenberg-Bild ist definiert als

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}, t) = e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}(\mathbf{x}) e^{-i\hat{H}t} \quad . \quad (2.43)$$

Eine analoge Definition ergibt sich für den zeitabhängigen Felderzeugungsoperator. Damit läßt sich sofort das Äquivalent zur Schrödingergleichung im Heisenberg-Bild angeben: Die Heisenbergsche Bewegungsgleichung, die sich aus der zeitlichen Ableitung der Feldoperatoren ergibt

$$i \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \left[ \hat{\psi}(\mathbf{x}, t), \hat{H} \right] \quad . \quad (2.44)$$

### 2.4.2 Einteilchen-Green-Funktion

Die Einteilchen-Green-Funktion  $G$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen (Elektron oder Loch) von  $(\mathbf{x}, t)$  nach  $(\mathbf{x}', t')$  propagiert. Man unterscheidet nicht wechselwirkende und wechselwirkende Green-Funktionen. Im Fall der wechselwirkenden Green-Funktion geschieht die Propagation des Teilchens unter Berücksichtigung aller Streuprozesse im Vielteilchen-System. Der große methodische Vorteil der Green-Funktion besteht darin, dass sich aus ihr eine Vielzahl von physikalischen Größen ableiten lassen, ohne dass die Vielteilchen-Zustandsfunktion bekannt sein muss. In diesem Abschnitt wird zuerst die wechselwirkende Green-Funktion definiert. Danach wird dieser mit der Spektraldarstellung eine physikalische Interpretation gegeben. Ausgehend von der wechselwirkenden Green-Funktion werden die Unterschiede zur nicht wechselwirkenden Green-Funktion aufgezeigt. Am Ende dieses Abschnitts wird kurz auf die Spektralfunktion eingegangen.

### 2.4.2.1 Einteilchen wechselwirkende Green-Funktion $G$

Die wechselwirkende, zeitgeordnete Einteilchen-Green-Funktion beschreibt die Propagation eines Teilchens im Vielteilchen-System und ist definiert als

$$G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = -i\langle N | \hat{T} \{ \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | N \rangle . \quad (2.45)$$

Hierin bezeichnet  $|N\rangle$  den Grundzustand des Vielteilchen-Systems aus  $N$  Elektronen und  $\hat{T}$  den Wick'schen Zeitordnungsoperator. Dieser garantiert die zeitliche Ordnung der Argumente, wobei das zeitlich spätere Argument links steht. Müssen bei der Wirkung des Operators Argumente in ihrer Reihenfolge vertauscht werden, so ändert sich das Vorzeichen. Ohne den Zeitordnungsoperator wird die Green-Funktion geschrieben als

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= -i\langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') | N \rangle \Theta(t - t') \\ &\quad + i\langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) | N \rangle \Theta(t' - t) . \end{aligned} \quad (2.46)$$

Für  $t > t'$  beschreibt  $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t')|N\rangle$  die Wellenfunktion nach Injektion eines zusätzlichen Teilchens. Der Überlapp mit der Wellenfunktion am Ende der Propagation  $\langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}, t)$  gibt nun die Wahrscheinlichkeit an, dass das Teilchen den Punkt  $(\mathbf{x}, t)$  erreicht hat. Somit beschreibt für  $t > t'$  die Green-Funktion die Propagation eines zusätzlichen Teilchens durch das gesamte wechselwirkende Vielteilchen-System. Umgekehrt wird für  $t < t'$  die Entwicklung eines Loches beschrieben, welches durch Entfernung eines Teilchens am Punkt  $(\mathbf{x}, t)$  erzeugt wurde.

### 2.4.2.2 Spektraldarstellung der Green-Funktion

Die wechselwirkende Green-Funktion enthält Feldoperatoren um die Wechselwirkung eines zusätzlichen Elektrons oder Lochs mit dem System zu beschreiben. Dies entspricht physikalisch der Situation nach einem Anregungsprozess durch inverse bzw. normale Photoemission. Aus der wechselwirkenden Green-Funktion sollte sich deshalb etwas über das Einteilchen-Anregungsspektrum lernen lassen. Hierfür muss die Spektraldarstellung, d.h. die frequenzabhängige Form der wechselwirkenden Green-Funktion hergeleitet werden. Um dies zu erreichen wird die Green-Funktion (2.46) zunächst mit Hilfe der Definition des Feldoperators (2.43) im Heisenberg-Bild umgeformt

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= -i\langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}) e^{-i(\hat{H}-E_N)(t-t')} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') | N \rangle \Theta(t - t') \\ &\quad + i\langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') e^{-i(\hat{H}-E_N)(t'-t)} \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N \rangle \Theta(t' - t) . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Für einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator ist damit die Green-Funktion nur von der Differenz der Zeitargumente  $\tau = t - t'$  abhängig. Um die Zeitabhängigkeit

aus den Erwartungswerten zu entfernen, werden Vollständigkeitsrelationen für die Zustände  $|N+1\rangle$  und  $|N-1\rangle$  ausgenutzt

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \tau) = -i \sum_s \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N+1, s \rangle e^{-i(E_{N+1,s} - E_N)\tau} \langle N+1, s | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') | N \rangle \Theta(\tau) \\ + i \sum_{s'} \langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') | N-1, s' \rangle e^{i(E_{N-1,s'} - E_N)\tau} \langle N-1, s' | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N \rangle \Theta(-\tau) . \quad (2.48)$$

Der Index  $s$  bezeichnet hierin die möglichen Vielteilchen-Anregungszustände. Da das chemische Potential  $\mu$  die minimale Energie ist, die dem System entzogen bzw. zugefügt werden kann, ist es möglich mit Hilfe der folgenden Definition

$$f_s(\mathbf{x}) = \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N+1, s \rangle, \quad \epsilon_s = E_{N+1,s} - E_N \quad \text{wenn } \epsilon_s \geq \mu \quad (2.49) \\ f_s(\mathbf{x}) = \langle N-1, s | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N \rangle, \quad \epsilon_s = E_N - E_{N-1,s} \quad \text{wenn } \epsilon_s < \mu$$

die Green-Funktion deutlich kompakter zu schreiben

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \tau) = -i \sum_s f_s(\mathbf{x}) f_s^\dagger(\mathbf{x}') e^{-i\epsilon_s \tau} \\ \times [\Theta(\tau)\Theta(\epsilon_s - \mu) - \Theta(-\tau)\Theta(\mu - \epsilon_s)] . \quad (2.50)$$

Die Energien  $\epsilon_s$  entsprechen hierin den exakten Anregungsenergien bezüglich dem Hinzufügen oder Entfernen eines Elektrons aus dem Grundzustand. Die Spektraldarstellung der Green-Funktion (auch Lehmann-Darstellung genannt) wird nun durch Fouriertransformation

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (2.51)$$

in den Frequenzraum erhalten. Um über die oszillierende Exponentialfunktion mit imaginären Argument integrieren zu können wird der Konvergenzparameter  $\eta$  eingeführt

$$\epsilon_s \rightarrow \epsilon_s + i\eta \quad \text{wenn } \epsilon_s > \mu \quad (2.52) \\ \epsilon_s \rightarrow \epsilon_s - i\eta \quad \text{wenn } \epsilon_s < \mu$$

und der Limes gegen Null berechnet

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_s f_s(\mathbf{x}) f_s^\dagger(\mathbf{x}') \left[ \frac{\Theta(\epsilon_s - \mu)}{\omega - (\epsilon_s - i\eta)} + \frac{\Theta(\mu - \epsilon_s)}{\omega - (\epsilon_s + i\eta)} \right] . \quad (2.53)$$

Aus dieser Darstellung ist sofort ersichtlich, dass sich in der komplexen Frequenzebene die Pole der Green-Funktion für  $\epsilon_s > \mu$  unterhalb und für  $\epsilon_s < \mu$  oberhalb

der reellen Achse befinden (siehe Abbildung 2.1). Die Pole der wechselwirkenden Green-Funktion oberhalb der reellen Achse entsprechen damit der exakten Energie um ein Elektron im Zustand  $s$  aus dem Vielteilchen-System zu entfernen. Umgekehrt entsprechen die Pole unterhalb der reellen Achse der Energie um ein Elektron in den Zustand  $s$  hinzuzufügen. Damit ist das Einteilchen-Anregungsspektrum des wechselwirkenden Systems bestimmt.

Nun wird die Green-Funktion für ein nicht wechselwirkendes System hergeleitet. Dieses System wird vollständig durch Einelektronen-Gleichungen beschrieben

$$h_0(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{x}) \quad . \quad (2.54)$$

Für ein solches nicht wechselwirkendes System entsprechen die Integrale  $f_s$  und Anregungsenergien  $\epsilon_s$  aus Gleichung (2.49) den Wellenfunktionen  $\phi_i$  und den Eigenwerten  $\epsilon_i$  aus Gleichung (2.54)<sup>4</sup>. Damit lautet die Green-Funktion des nicht wechselwirken-

---

<sup>4</sup>Da der Index  $s$  einen Vielteilchen-Anregungszustand bezeichnet wird, um eine Unterscheidung zu ermöglichen, für den Einteilchen-Zustand im Fall des nicht wechselwirkenden System der Index  $i$  verwendet.

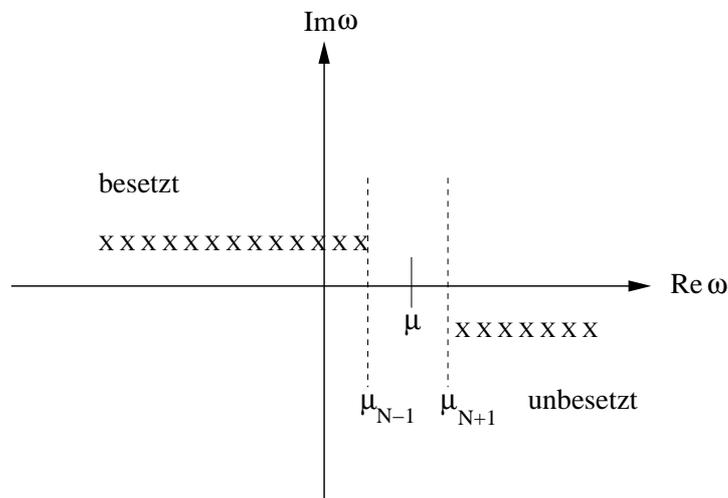


Abbildung 2.1: Spektraldarstellung der Green-Funktion für ein System aus endlich vielen Elektronen. Im Fall eines endlichen metallischen Systems unterscheidet sich das chemische Potential für den Fall ob ein Elektron entfernt oder hinzugefügt wird, daher die Bezeichnung  $\mu_{N-1}$  und  $\mu_{N+1}$ . Für ein System aus unendlich vielen Elektronen gilt  $\mu = \mu_{N-1} = \mu_{N+1}$ . Für Halbleiter und Isolatoren stellt sich dieses Problem nicht, da hier das chemische Potential immer als  $\mu = \frac{\mu_{N+1} + \mu_{N-1}}{2}$  definiert wird.

den Systems  $G_0$

$$G_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_i \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i^*(\mathbf{x}') \left[ \frac{\Theta(\epsilon_i - \mu)}{\omega - (\epsilon_i - i\eta)} + \frac{\Theta(\mu - \epsilon_i)}{\omega - (\epsilon_i + i\eta)} \right]. \quad (2.55)$$

Die Pole von  $G_0$  entsprechen den Eigenwerten der Einelektronen-Gleichungen.

### 2.4.2.3 Spektralfunktion

Die Spektralfunktion ist definiert als der Imaginäreteil der Green-Funktion [69]

$$A(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) = \frac{1}{\pi} | \Im G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) | \quad (2.56)$$

und entspricht dem theoretischem Gegenstück zu dem Spektrum eines Photoemissions-Experiment. In einer Einteilchen-Basis ist die Spektralfunktion für ein wechselwirkendes und nicht wechselwirkendes System in Abbildung 2.2 dargestellt. Während ein nicht wechselwirkendes System einen  $\delta$ -Peak an der Einteilchen-Energie hat, ist das Spektrum des wechselwirkenden Systems verbreitert. Es hat einen Peak an der Quasiteilchen-Energie und weitere Peaks, die Satelliten genannt werden. Die Ursache für die Verbreiterung ist, dass in einem wechselwirkenden Vielteilchensystem nicht nur Einzelanregungen, sondern auch kollektive Anregungen wie z.B. Plasmonen stattfinden.

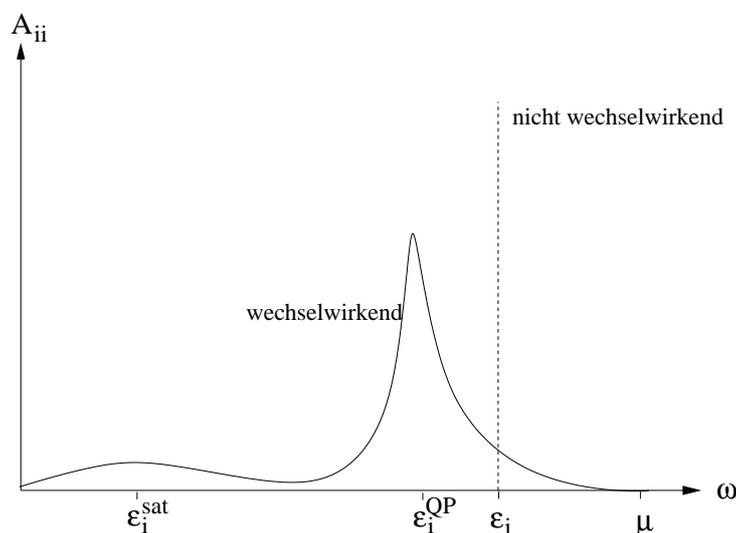


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Spektralfunktion eines wechselwirkenden und eines nicht wechselwirkenden Systems. Die Abbildung wurde leicht modifiziert [69] entnommen.

### 2.4.3 Definition der Selbstenergie

In den letzten Abschnitten wurde formal gezeigt, dass aus der Spektraldarstellung der wechselwirkenden Green-Funktion das Anregungsspektrum erhalten und mit der Spektralfunktion ein Photoemissions-Spektrum simuliert werden kann. Dies ist allerdings noch nicht von praktischem Nutzen, weil zur Berechnung von  $G$  alle Eigenzustände des  $N + 1$  und  $N - 1$  Teilchensystems (vergleiche Gleichung (2.49) bis (2.50)) benötigt werden. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die wechselwirkende Green-Funktion  $G$  mit Hilfe der Selbstenergie  $\Sigma$  berechnet werden kann.

Der Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung (2.41) wird mit der Heisenbergschen Bewegungsgleichung (2.44) verknüpft. Unter Berücksichtigung der Antikommutatorrelationen wird die Schrödinger-Gleichung im Heisenberg-Bild erhalten

$$i \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = h(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) + \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'', t) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) d^3 x'' . \quad (2.57)$$

Hierin ist  $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  das Coulomb-Potential. Durch Multiplikation von links mit dem Felderzeugungsoperator  $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t')$ , Bildung des Erwartungswertes und unter Berücksichtigung der Definition von  $G$  wird die Bewegungsgleichung der wechselwirkenden Green-Funktion erhalten

$$\begin{aligned} \left[ i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \\ &- i \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle N | \hat{T} \{ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | N \rangle d^3 x'' . \end{aligned} \quad (2.58)$$

Der Term mit den vier Feldoperatoren im Integral ist eine Zweiteilchen-Green-Funktion, die alle möglichen Wechselwirkungen von zwei Teilchen in und mit dem  $N$ -Elektronensystem beschreibt. Da die Zweiteilchen-Green-Funktion ebenso wie die Einteilchen-Green-Funktion unbekannt ist, stellt (2.58) kein praktisches Schema zur Bestimmung von  $G$  da. Um dieses Problem zu überwinden wird zunächst der Massen-Operator  $M(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'')$  eingeführt

$$\begin{aligned} -i \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle N | \hat{T} \{ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}'', t) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | N \rangle d^3 x'' \\ = \int dt'' \int d\mathbf{x}'' M(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'') G(\mathbf{x}''t'', \mathbf{x}'t') . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Bevor der Massen-Operator umgeschrieben wird, ist es sinnvoll das dominierende Hartree-Potential mit Green-Funktionen zu definieren

$$v_H(\mathbf{r}) = \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d^3 r' = \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t) \hat{\psi}(\mathbf{r}', t) | N \rangle d^3 r' . \quad (2.60)$$

Hierin entspricht das hochgestellte Plus einem infinitesimalen kleinen Zeitargument, welches eingeführt wird um die Ordnung der Feldoperatoren zu erhalten. Das so definierte Hartree-Potential wird gemäß  $\Sigma = M - v_H$  aus dem Massen-Operator entfernt und die Bewegungsgleichung der wechselwirkenden Green-Funktion (2.58) umgeschrieben zu

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \delta(t - t') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (2.61)$$

$$+ \int \Sigma(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'') G(\mathbf{x}''t'', \mathbf{x}'t') d^3x'' dt'' .$$

Wäre die Selbstenergie  $\Sigma$  bekannt, so könnte die wechselwirkende Green-Funktion damit selbstkonsistent berechnet werden. Die Selbstenergie beschreibt nach Gleichung (2.61) alle Korrelations- und Austauscheffekte im System. Sie entspricht der Differenz zwischen einem Teilchen, das nur ein gemittelttes Feld im Rahmen der Hartree-Theorie spürt und einem sogenannten Quasiteilchen. In einem Quasiteilchen erzeugt ein Teilchen um sich herum aufgrund von Austausch und Korrelation eine dynamische Polarisationswolke. Diese wechselwirkt wiederum mit dem Teilchen, das die Polarisationswolke erzeugt hat. Damit ist eine indirekte Wechselwirkung des Teilchens mit sich selber gegeben, womit sich der Name Selbstenergie erklärt. Für  $\Sigma$  gleich Null ergibt sich aus (2.61) die Bewegungsgleichung für die nicht wechselwirkende<sup>5</sup> Green-Funktion  $G_0$

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) \right) G_0(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \delta(t - t') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') . \quad (2.62)$$

Die so eingeführte Selbstenergie entspricht derjenigen aus der Dyson-Gleichung

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int G_0(1, 3) [\Sigma(3, 4) + v_H(3) \delta(3, 4)] G(4, 2) d(3, 4) , \quad (2.63)$$

die die nicht wechselwirkende Green-Funktion  $G_0$  mit der Wechselwirkenden  $G$  verknüpft. Die Zahlen 1,2,... entsprechen aus Gründen der Einfachheit hierin jeweils einem Satz aus Raum-, Zeit- und Spinvariablen. Die Dyson-Gleichung verknüpft über die Selbstenergie die nicht wechselwirkende Green-Funktion  $G_0$  mit der wechselwirkenden  $G$ .

#### 2.4.4 Hedin's Gleichungen

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, wie sich aus der Selbstenergie die wechselwirkende Green-Funktion berechnen läßt. Um die weiterhin unbekannte Selbstenergie

---

<sup>5</sup>Unter nicht wechselwirkend wird hier ein System verstanden, in dem das Hartree-Potential berücksichtigt ist.

zu bestimmen ist es nötig die gekoppelten Differentialgleichungen von Hedin [7] zu erläutern. Diese verknüpfen die Selbstenergie, die Polarisierbarkeit, die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung und die so genannte Vertex-Funktion eines Elektronensystems miteinander. Die Herleitung wird hier nun kurz skizziert.

Man betrachte ein Elektronensystem, in dem sich die Elektronen im mittleren Feld des Hartree-Potentials bewegen. Nun wird unter Anschalten einer Störung  $\phi$  am Ort 1, d.h.

$$v(1) = v_{\text{H}}(1) + \phi(1) \quad (2.64)$$

untersucht, wie das System hierauf antwortet. Damit entspricht die Polarisierbarkeit der Änderung der Dichte am Ort  $\mathbf{r}_2$  zum Zeitpunkt  $t_2$ , wenn sich das Potential am Ort  $\mathbf{r}_1$  zum Zeitpunkt  $t_1$  verändert

$$P(1, 2) = \frac{\delta n(2)}{\delta v(1)} = -i \frac{\delta G(2, 2^+)}{\delta v(1)} . \quad (2.65)$$

Aus der Identitätsrelation der Green-Funktion

$$\int G^{-1}(1, 3)G(3, 2)d(3) = \delta(1, 2) \quad (2.66)$$

läßt sich unter Bildung der Funktionalableitung nach  $v$  aus dieser

$$\frac{\delta G(1, 2)}{\delta v(3)} = - \int G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 5)}{\delta v(3)} G(5, 2)d(4, 5) \quad (2.67)$$

gewinnen. Hiermit wird (2.65) umgeschrieben zu

$$P(1, 2) = i \int G(2, 3)G(4, 2^+) \frac{\delta G^{-1}(3, 4)}{\delta v(1)} d(3, 4) , \quad (2.68)$$

womit eine Definition der Polarisierbarkeit aus Green-Funktionen erreicht ist. Diese beschreibt die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars am Punkt 2 (Elektron:2, Loch:2<sup>+</sup>), dessen Wechselwirkung bei 3 und 4 und dessen Zerstörung bei 1. Unter Umformung der Bewegungsgleichung der Green-Funktion (2.58) sowie der aus der Identitätsrelation abgeleiteten Formel (2.67) wird durch Vergleich mit (2.61) die folgende Formel (siehe z.B. [66] und [68]) für die Selbstenergie erhalten:

$$\Sigma(1, 2) = -i \int v(1^+, 3)G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 2)}{\delta v(5)} \frac{\delta v(5)}{\delta \phi(3)} d(3, 4, 5) . \quad (2.69)$$

Um die Gleichungen für die Polarisierbarkeit und Selbstenergie weiter zu modifizieren sind zunächst einige Definitionen nötig:

- Dielektrische Antwort: In Analogie zur Abschirmung eines Feldes in einem Festkörper mit der dielektrischen Konstante  $\varepsilon$  wird definiert

$$\varepsilon^{-1}(1, 2) = \frac{\delta v(1)}{\delta \phi(2)} . \quad (2.70)$$

- Abgeschirmte Wechselwirkung: In Analogie zur klassischen Elektrodynamik

$$W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{\varepsilon} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.71)$$

wird die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung geschrieben als

$$W(1, 2) = \int \varepsilon^{-1}(1, 3) v(3, 2) d(3) . \quad (2.72)$$

- Dielektrische Funktion: Ebenfalls in Analogie zur klassischen Elektrodynamik wird diese definiert als

$$\varepsilon(1, 2) = \delta(1, 2) - \int v(1, 3) P(3, 2) d(3) . \quad (2.73)$$

- Vertex-Funktion: Die Vertex-Funktion ist definiert als Funktionalableitung des Inversen der Green-Funktion nach dem Potential

$$\Gamma(1, 2; 3) = -\frac{\delta G^{-1}(1, 2)}{\delta v(3)} . \quad (2.74)$$

Sie beschreibt nach Gleichung (2.68) den Unterschied zwischen einem miteinander wechselwirkenden und isolierten Elektron-Loch-Paar. Im Fall eines isolierten Elektron-Loch-Paars ist  $\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(2, 3)$ .

Mit diesen Definitionen werden aus Gleichung (2.68) und (2.69) unter Umformung der Vertex-Funktion die gekoppelten Differentialgleichungen von Hedin erhalten:

$$\begin{aligned} \Gamma(1, 2; 3) &= \delta(1, 2)\delta(1, 3) \\ &+ \int \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) G(7, 5) \Gamma(6, 7; 3) d(4, 5, 6, 7) \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$P(1, 2) = -i \int G(2, 3) G(4, 2) \Gamma(3, 4; 1) d(3, 4) \quad (2.76)$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int W(1, 3) P(3, 4) v(4, 2) d(3, 4) \quad (2.77)$$

$$\Sigma(1, 2) = i \int W(1^+, 3) G(1, 4) \Gamma(4, 2; 3) d(3, 4) . \quad (2.78)$$

Zusammen mit der Dyson-Gleichung (2.63), die die nicht wechselwirkende Green-Funktion mit der wechselwirkenden verknüpft, ergibt sich damit ein Gleichungssystem aus fünf Integralgleichungen. Da ebenfalls fünf Größen zu berechnen sind, kann damit dieses Gleichungssystem im Prinzip selbstkonsistent gelöst werden. Im ersten Iterationsschritt wird mit einer im Rahmen der Hartree-Theorie nicht wechselwirkenden Green-Funktion  $G_0^H$  gestartet, d.h.  $\Sigma = 0$ . Damit ist die Vertex-Funktion ein Produkt von  $\delta$ -Funktionen. Für alle weiteren Iterationsschritte muss die Vertex-Funktion (2.75) berechnet werden. Aufgrund der darin enthaltenen Funktionalableitungen und des Integrals über vier Variablen ist die Berechnung nicht praktikabel und für realistische Systeme derzeit unmöglich. Als Ergebnis des selbstkonsistenten Zyklus wird die wechselwirkende Green-Funktion und die Selbstenergie erhalten. Diese enthalten alle Vielteilchen-Effekte des Systems.

### 2.4.5 $G_0W_0$ -Näherung

Die Berechnung der Vertex-Funktion ist, wie im letzten Abschnitt gezeigt, derzeit unmöglich. Für realistische Systeme muss daher bei Berechnung der Selbstenergie eine Näherung durchgeführt werden. Diese besteht darin mit einer mit Kohn-Sham-Wellenfunktionen und -Energien berechneten, nicht wechselwirkenden Green-Funktion  $G_0^{KS}$  zu starten<sup>6</sup> und keine Vertex-Korrekturen zu berücksichtigen. Darüber hinaus wird der selbstkonsistente Zyklus nach der ersten Iteration gestoppt, d.h. nach (2.78) wird über die Dyson-Gleichung keine wechselwirkende Green-Funktion berechnet. Die Gleichungen des ersten Iterationsschritts lauten:

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) \quad (2.79)$$

$$P_0(1, 2) = -iG_0^{KS}(1, 2)G_0^{KS}(2, 1) \quad (2.80)$$

$$W_0(1, 2) = v(1, 2) + \int W_0(1, 3)P_0(3, 4)v(4, 2)d(3, 4) \quad (2.81)$$

$$\Sigma(1, 2) = iG_0^{KS}(1, 2)W_0(1^+, 2) . \quad (2.82)$$

Die Selbstenergie ergibt sich damit als Produkt der nicht wechselwirkenden Green-Funktion  $G_0$  und der abgeschirmten Wechselwirkung  $W_0$ . Daher wird diese Approximation der Selbstenergie  $G_0W_0$ -Näherung genannt. Mit Hilfe der Dyson-Gleichung lässt sich Selbstkonsistenz erzeugen: Wird die wechselwirkende Green-Funktion in der Berechnung der Selbstenergie selbstkonsistent berücksichtigt, dann spricht man von  $GW_0$ , wird darüber hinaus  $G$  verwendet um selbstkonsistent auch ein neue Polarisationsfunktion zu berechnen, so spricht man von  $GW$ . In dieser Arbeit wird keine selbstkonsistenz berücksichtigt, d.h. es wird durchgehend mit  $G_0W_0$  gearbeitet. In den Gleichungen (2.79) bis (2.82) ist  $P_0$  die nicht wechselwirkende Polarisationsfunktion. Diese beschreibt, wie im letzten Abschnitt erläutert, die Propagation

<sup>6</sup>Diese enthält damit Austausch und Korrelation bereits zu einem guten Teil.

eines nicht miteinander wechselwirkenden Elektron-Loch-Paars. Die abgeschirmte Wechselwirkung wird nach Gleichung (2.81) als geometrische Reihe in Termen des Coulomb-Potentials entwickelt. Die Summation wird exakt durchgeführt, indem nach Gleichung (2.72, 2.73) das Inverse der dielektrischen Funktion berechnet wird. Mit Feynman-Diagrammen lautet die Selbstenergie im Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung:

$$\Sigma_{G_0W_0} = \text{---} = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots,$$

Die durchgezogene Linie mit Pfeil entspricht der nicht wechselwirkenden Green-Funktion, die gestrichelte Linie der Coulomb-Wechselwirkung, die geschlängelte Linie der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung und die Blase  $P_0$  aus Gleichung (2.80). Damit ergibt sich die Selbstenergie im Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung aus dem Austausch der Hartree-Theorie plus dynamischer Korrelation, welche in diesem Rahmen dem ersten Glied einer Entwicklung von  $\Sigma$  in der abgeschirmten Wechselwirkung entspricht.

Da in der  $G_0W_0$ -Näherung weder Vertex-Terme berücksichtigt werden, noch Selbstkonsistent erreicht wird, stellt diese natürlich eine starke Approximation für die Selbstenergie dar, die näher zu diskutieren ist: Bezüglich der Vertex-Terme kann für Modell-Systeme gezeigt werden, dass höhere Terme sehr groß sind, sich aber anscheinend gegenseitig aufheben [70, 71]. Ohne Berücksichtigung der Vertex-Terme konnte für eine Reihe von Fragestellungen durch Lösen der Dyson-Gleichung Selbstkonsistenz im Rahmen der  $GW$ -Näherung erreicht werden. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass für die Berechnung einer guten Gesamtenergie [72] und für die Erhaltung der Teilchenzahl [73] Selbstkonsistenz erforderlich ist. Bezüglich der Quasiteilchen-Energien ergibt sich ein anderes Bild: Für Silizium beträgt die indirekte Bandlücke, berechnet mit nicht selbstkonsistentem  $G_0W_0$ , 1,21 eV [9] und stimmt gut mit dem experimentellem Werte von 1,17 eV [74] überein. Dagegen beträgt die indirekte Bandlücke mit selbstkonsistentem  $GW$  1,91 eV [75] und ist demnach zu groß. Allgemein ist heute akzeptiert, dass die Vernachlässigung der Vertex-Terme und der Selbstkonsistenz einen sich gegenseitig aufhebenden Effekt auf die Quasiteilchen-Energien haben [76]. Nicht selbstkonsistente  $G_0W_0$  liefert für eine Vielzahl von Materialien und Systeme exzellente Ergebnisse [77]. In Systemen, in denen die  $d$ -Elektronen eine entscheidende Rolle spielen, ist der Startpunkt im Pseudopotential-Ansatz von entscheidender Bedeutung [4, 78].

### 2.4.6 Quasiteilchen-Rechnung

Im letzten Abschnitt wurde die  $G_0W_0$ -Näherung der Selbstenergie erläutert. Sobald die Selbstenergie zugänglich ist, kann zusammen mit  $G_0$  über die Dyson-Gleichung die wechselwirkende Green-Funktion  $G$  bestimmt werden. Aus dieser erhält man mit

der Spektralfunktion das Anregungsspektrum. Dieses Verfahren ist allerdings zur Berechnung der Bandstruktur nicht praktikabel. Deshalb wird Gleichung (2.61) unter Berücksichtigung der Zeitdifferenzen fouriertransformiert und die Spektraldarstellung der wechselwirkenden Green-Funktion (2.53) eingesetzt. Man erhält

$$(h_0(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r})) f_s(\mathbf{x}) + \int \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \omega) f_s(\mathbf{x}') d^3 x' = \omega f_s(\mathbf{x}) . \quad (2.83)$$

Unter Berücksichtigung der Definition von  $h_0(\mathbf{r})$  als Einteilchen-Hamilton-Operator, Interpretation von  $\omega$  als Quasiteilchen-Energie und  $f_s(\mathbf{x})$  als Quasiteilchen-Wellenfunktion  $\phi_{nk}^{\text{QP}}$  wird damit die Quasiteilchen-Gleichung erhalten

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) \phi_{nk}^{\text{QP}}(\mathbf{x}) + \int \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \epsilon_{nk}^{\text{QP}}) \phi_{nk}^{\text{QP}}(\mathbf{x}') d^3 x' = \epsilon_{nk}^{\text{QP}} \phi_{nk}^{\text{QP}}(\mathbf{x}) . \quad (2.84)$$

In diesem Eigenwert-Problem ist die Selbstenergie nichtlokal, abhängig von der Quasiteilchen-Energie und nicht hermitisch. Damit sind Quasiteilchen-Energien nicht reell, und somit die Lebensdauer des Quasiteilchens endlich. Die Quasiteilchen-Gleichung ist strukturell ähnlich zur Kohn-Sham-Gleichung

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) = \epsilon_{nk}^{\text{KS}} \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) . \quad (2.85)$$

Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Selbstenergie durch das lokale Austausch-Korrelations-Potential ersetzt wird. Daher ist es möglich mit Störungstheorie erster Ordnung Korrekturen für die DFT-LDA-Energien

$$\begin{aligned} \epsilon_{nk}^{\text{QP}} &= \epsilon_{nk}^{\text{KS}} + \langle \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) | \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \epsilon_{nk}^{\text{QP}}) - v_{\text{XC}}(\mathbf{x}) \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} - \epsilon_s | \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}') \rangle \\ &= \epsilon_{nk}^{\text{KS}} + \Delta_{nk}^{\text{QP}} \end{aligned} \quad (2.86)$$

und DFT-LDA-Wellenfunktionen zu berechnen

$$\phi_{nk}^{\text{QP}}(\mathbf{x}) = \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) + \sum_{n \neq m} \frac{\langle \phi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{x}) | \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \epsilon_{nk}^{\text{QP}}) - v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} - \epsilon_s | \phi_{nk}^{\text{KS}}(\mathbf{x}') \rangle}{\epsilon_{nk}^{\text{KS}} - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{\text{KS}}} \phi_{m\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{x}) . \quad (2.87)$$

Als Ergebnis werden die Quasiteilchen-Energien und Quasiteilchen-Wellenfunktionen erhalten. Hierin ist  $\Delta_{nk}^{\text{QP}}$  die Quasiteilchen-Korrektur der Energie. In den beiden letzten Gleichungen ist  $\epsilon_s$  ein Energieshift, der das chemische Potential der wechselwirkenden und nicht wechselwirkenden Green-Funktion aneinander anpasst. Dies würde in einer selbstkonsistenten Lösung über die Dyson-Gleichung automatisch geschehen. Die Anpassung  $\epsilon_s$  wurde zuerst von Hedin eingeführt [8], um einen gewissen Grad von Selbstkonsistenz zu simulieren. Für ein Modellsystem konnte gezeigt werden, dass  $\epsilon_s$  wichtig ist um Ladungserhaltung zu garantieren [73]. Da in Gleichung

(2.86) die Selbstenergie an der Quasiteilchen-Energie ausgewertet wird, muss diese selbstkonsistent gelöst werden.

Bezüglich der Energie liefert Störungstheorie erster Ordnung selbst für inhomogene Systeme wie Oberflächen eine Genauigkeit von besser als 0,1 eV [79]. Dieser Störungsansatz ist allgemein gültig, wenn  $\Delta_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}}$  die Ordnung und Besetzung der Kohn-Sham-Zustände nicht ändert [79]. Bezüglich der Wellenfunktionen wurde für Kristallsysteme demonstriert, dass der Überlapp der DFT-LDA- mit der QP-Wellenfunktion praktisch 100% beträgt [80, 81]:

$$\langle \phi_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} | \phi_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}} \rangle \approx 1 \quad . \quad (2.88)$$

Für diese Systeme muss (2.87) daher nicht ausgewertet werden. Im Gegensatz dazu ist, für sehr inhomogene Systeme wie Cluster oder Oberflächen, (2.88) oft nicht zutreffend [24, 79, 82]. Für Oberflächen sind die Unterschiede aber im quantitativen Bereich, d.h. die Knoten der Wellenfunktionen verschieben sich kaum und die Wellenfunktionen unterscheiden sich nur in der Amplitude. Dagegen ist die Berechnung der Quasiteilchen-Wellenfunktion absolut notwendig, wenn man Zustände beschreiben will, die in DFT-LDA nicht enthalten sind (z.B. Bildladungszustände) [82].

## 2.5 Zusammenfassung der Näherungslösungen

In diesem Kapitel wurden das quantenmechanische Vielteilchenproblem formuliert und die gängigsten Näherungslösungen zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung vorgestellt. In der Hartree- und Hartree-Fock-Theorie können die Einteilchen-Energien mit Hilfe des Koopmans' Theorem interpretiert werden. Da Korrelation in diesen Theorien nur unzureichend berücksichtigt ist, berechnet man eine im Vergleich zum Experiment zu große Bandlücke. Die genaue Interpretation der Einteilchen-Energien der DFT im Kohn-Sham-Formalismus ist Gegenstand der aktuellen Diskussion. Ein Konzept, in der das Anregungsspektrum enthalten ist, ist die Green-Funktionen-Selbstenergie-Theorie. DFT im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus in Kombination mit der Selbstenergiekorrektur im Rahmen der nicht selbstkonsistenten  $G_0W_0$ -Näherung liefert für eine Reihe von Halbleitern gute Ergebnisse für die elektronische Bandstruktur.



# Kapitel 3

## Numerische Implementierung

In diesem Kapitel wird die numerische Implementierung der in dieser Arbeit verwendeten Theorien, d.h. DFT und  $G_0W_0$ , vorgestellt. Auf der Ebene von DFT werden aufgrund der historischen Entwicklung dieser Arbeit zwei verschiedene DFT-Programme verwendet:

- fhi98md [83]
- SFHIngX [84]

In beiden Programmen machen iterative Verfahren die numerisch aufwändige Diagonalisierung der vollständigen Kohn-Sham-Hamiltonmatrix unnötig. Diesen iterativen Methoden ist gemeinsam, dass eine Orthogonalisierung der Wellenfunktion nach jedem Schritt durchgeführt werden muss. Das schematische Flussdiagramm eines typischen DFT-Programms ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die zugrunde liegenden technischen Details sind Gegenstand des Kapitels 3.1. Mit dem fhi98md-Programm werden die Gesamtenergien und Rekonstruktionen der Si(001)-Oberfläche in Abschnitt 5.1 berechnet. Alle anderen Rechnungen, insbesondere alle Bandstrukturrechnungen, werden mit dem SFHIngX-Programm durchgeführt.

Auf der Ebene von  $G_0W_0$  wird ausschließlich die *space-time*-Methode [29] verwendet. Die dieser Arbeit zur Verfügung stehende Implementierung wurde für das kubische Material Silizium durchgeführt und getestet. Die technischen Details sind in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.5 enthalten. Im Gegensatz zu Silizium sind Oberflächen keine kubischen Systeme. Somit bestand eine der ersten Aufgaben dieser Arbeit darin, die *space-time*-Methode auf nicht kubische Systeme zu erweitern. Die hierfür durchgeführten Entwicklungen und Implementierungen sind Gegenstand des Abschnitts 3.2.6.

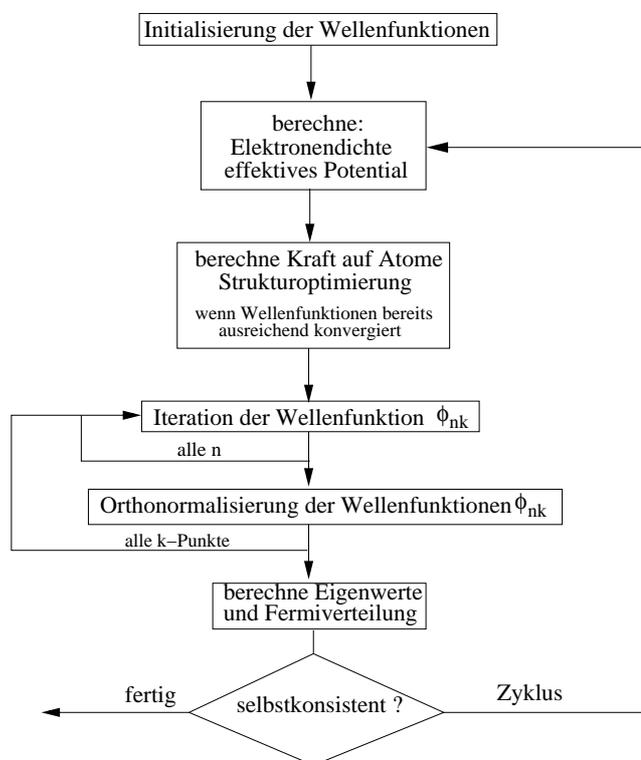


Abbildung 3.1: Flussdiagramm eines typischen DFT-Programms.

## 3.1 DFT

Aufgabe des DFT-Programms ist es, das in Abschnitt 2.3.4.2 hergeleitete Gleichungssystem (2.23-2.25), d.h. die Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen, die Grundzustandsenergie nach (2.27) zu berechnen und durch Strukturoptimierung die relaxierte bzw. rekonstruierte Oberfläche zu bestimmen.

### 3.1.1 Kohn-Sham-Gleichungen mit periodischen Randbedingungen

Die Kohn-Sham-Gleichungen werden für eine Einheitszelle gelöst, die translationsinvariant gegenüber der Verschiebung um einen beliebigen Gittervektor

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

ist (hierin sind  $n_i$  ganze Zahlen und  $\mathbf{a}_i$  die Basisvektoren). Damit gilt für die Eigenzustände das Bloch-Theorem, d.h. sie haben die Form einer gitterperiodischen

Funktion multipliziert mit einer ebenen Welle

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} . \quad (3.2)$$

Hierin ist  $n$  der Bandindex und  $\mathbf{k}$  ein Wellenvektor im reziproken Raum. Für einen unendlich ausgedehnten Festkörper repräsentieren alle möglichen  $\mathbf{k}$ -Vektoren eine gute Quantenzahl. Aufgrund der Periodizität von  $u_{n\mathbf{k}}$  läßt sich diese in einer Fourierreihe entwickeln und man erhält die, bezüglich der Integration über eine Einheitszelle mit Volumen  $\Omega$  normierten, Eigenzustände

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} . \quad (3.3)$$

In dieser Gleichung ist  $\mathbf{G}$  ein reziproker Vektor  $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$  mit  $n_i$  ganzen Zahlen,  $\mathbf{b}_i$  ein reziproker Basisvektoren und  $c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  die Entwicklungskoeffizienten der Eigenzustände. Damit werden die Eigenzustände und somit die Kohn-Sham-Wellenfunktionen in einer Basis aus ebenen Wellen entwickelt. Diese Basis hat den entscheidenden Vorteil, dass sie ein vollständiges Orthonormalsystem darstellt. In dieser Basis lauten die Kohn-Sham-Gleichungen (2.24)

$$\sum_{\mathbf{G}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{G}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \epsilon_{n\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle . \quad (3.4)$$

Hierin ist  $v_{\text{eff}}(\mathbf{G})$  die Darstellung des effektiven Potentials im reziproken Raum. Für jeden  $\mathbf{k}$ -Vektor in der ersten Brillouinzone ergibt sich eine Matrixgleichung, welche durch Matrixdiagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix gelöst werden kann, wobei die Dimension der Matrizen gleich dem Quadrat der Anzahl an  $\mathbf{G}$ -Vektoren ist. Die Matrix  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle$  enthält die Entwicklungskoeffizienten  $c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ . Die einzelnen Kohn-Sham-Gleichungen koppeln über die Ladungsdichte miteinander, die geschrieben wird als

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{BZ}} f_{n\mathbf{k}} | \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) |^2 d^3k . \quad (3.5)$$

Die Besetzungszahlen werden mit  $f_{n\mathbf{k}}$  bezeichnet und ergeben sich aus der Fermi-Verteilung. Für Halbleiter gilt für die Besetzungszahlen  $f_{n\mathbf{k}} = \Theta(\mu - \epsilon_{n\mathbf{k}})$ . Damit sind alle Gleichungen, die notwendig sind, um die Kohn-Sham-Gleichung mit periodischen Randbedingungen zu lösen, angegeben. Da die Anzahl der  $\mathbf{k}$ - und  $\mathbf{G}$ -Vektoren aber unendlich ist, sind für die numerische Realisierung Näherungen nötig, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

### 3.1.1.1 Abschneideenergie

Die für die numerische Rechnung unumgängliche Näherung besteht darin, in der Entwicklung der Kohn-Sham-Wellenfunktionen sich auf eine endliche Anzahl von

ebenen Wellen und damit  $\mathbf{G}$ -Vektoren zu beschränken. Für diese gilt

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} \quad . \quad (3.6)$$

Hierin ist  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}}$  die Abschneideenergie in Ry. Es werden also diejenigen  $\mathbf{G}$ -Vektoren in der Entwicklung berücksichtigt, die sich innerhalb einer Kugel mit dem Radius  $\sqrt{E_{\text{cut}}^{\text{DFT}}}$  um den Mittelpunkt  $-\mathbf{k}$  befinden. Die Anzahl der  $\mathbf{G}$ -Vektoren  $N_{\mathbf{G}}$  ist durch die Proportionalitätsrelation

$$N_{\mathbf{G}} \propto [E_{\text{cut}}^{\text{DFT}}]^{\frac{3}{2}} \quad (3.7)$$

gegebenen. Die Erhöhung der Abschneideenergie bewirkt eine bessere Beschreibung der Wellenfunktionen und führt schließlich zu einer niedrigeren Grundzustandsenergie. Die Abschneideenergie ist ein entscheidender Konvergenzparameter.

### 3.1.1.2 $\mathbf{k}$ -Punktsatz

Um die im DFT-Formalismus alles entscheidende Dichte (3.5) zu berechnen, ist die Integration über die erste Brillouinzone nötig. Als Näherung wird die Integration durch eine diskrete Summe ersetzt. In dieser Arbeit wird die Methode von Monkhorst und Pack [85] zur Bestimmung des  $\mathbf{k}$ -Punktsatzes verwendet. Die Methode zeichnet sich durch die Angabe des ersten  $\mathbf{k}$ -Punktes in der ersten Brillouinzone  $[k_1; k_2; k_3]$  und die Faltungskoeffizienten  $n_1 \times n_2 \times n_3$  entlang der reziproken Basisvektoren  $\mathbf{b}_1; \mathbf{b}_2; \mathbf{b}_3$  aus. Die Anzahl der reduzierbaren  $\mathbf{k}$ -Punkte ergibt sich als Produkt der Faltungskoeffizienten. Unter Anwendung der Symmetrioperationen des Systems wird aus dem reduzierbaren der kleinere irreduzible  $\mathbf{k}$ -Punktsatz erhalten. Da in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen keine Ströme fließen, gilt immer die Zeitinversionssymmetrie, d.h. es gilt z.B.  $\epsilon_{n\mathbf{k}} = \epsilon_{n-\mathbf{k}}$ . Nach Einführung des  $\mathbf{k}$ -Punktsatzes wird nun die Ladungsdichte mit einer diskreten Summe ausgewertet

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} |\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (3.8)$$

Hierin ist  $N_{\mathbf{k}}$  die Anzahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten und  $\alpha_{\mathbf{k}}$  ein Gewichtungskoeffizient, der sich durch die Symmetriereduktion ergibt. Die Faltungskoeffizienten des  $\mathbf{k}$ -Punktsatzes sind ebenfalls ein entscheidender Konvergenzparameter.

## 3.1.2 Pseudopotentiale

Aufgrund der Knoten wird zur Beschreibung der Wellenfunktion in der Nähe des Atomkerns ein Basissatz mit vielen ebenen Wellen benötigt. Allerdings sind für eine chemische Bindung hauptsächlich die Valenzelektronen verantwortlich, deren Wellenfunktionen sehr glatt sind und deshalb weniger ebene Wellen als die in Kernnähe

benötigen. Dies motiviert den Einsatz von Pseudopotentialen, welche die Aufgabe haben, sowohl die Wechselwirkung der Rumpfelektronen untereinander als auch die Wechselwirkung der Rumpf- und Valenzelektronen näherungsweise zu beschreiben. Das Pseudopotential wirkt auf eine knotenfreie, möglichst glatte Pseudovalenz-Wellenfunktion, für deren Entwicklung bedeutend weniger ebene Wellen erforderlich sind.

In dieser Arbeit wird ein Pseudopotential nach dem Schema von Hamann [86] verwendet, erzeugt mit dem Programm fhi98pp [87]. Zur Konstruktion wird zuerst eine All-Elektronen-Rechnung für das entsprechende Atom durchgeführt, d.h. die Kohn-Sham-Gleichungen werden selbstkonsistent gelöst. Die so erhaltenen Wellenfunktionen werden in den Radial- und Winkelanteil zerlegt

$$\phi_{nlm}^{\text{all}}(r) = u_{nl}^{\text{all}}(r)Y_{lm}(\varphi, \vartheta) . \quad (3.9)$$

Hierin ist  $n$  die Hauptquantenzahl,  $l$  die Drehimpuls-Quantenzahl und  $m$  die magnetische Quantenzahl. Für jede Drehimpulsquantenzahl der Valenzzustände wird nun ein effektives Pseudopotential  $v_l^{\text{eff}}$  konstruiert, welches auf die Pseudovalenz-Zustände  $\phi^{\text{ps}}$  wirkt

$$\phi_{nlm}^{\text{ps}}(r) = u_{nl}^{\text{ps}}(r)Y_{lm}(\varphi, \vartheta) . \quad (3.10)$$

Der radiale Anteil der Pseudo-Wellenfunktion wird an den radialen Anteil der Allelektronen-Wellenfunktion so angepasst, dass

1. die Pseudo-Wellenfunktion und die All-Elektronen-Wellenfunktion die gleichen Eigenwerte ergeben,
2. der Radialanteil der Pseudo-Wellenfunktion mit dem Radialanteil der Allelektronen-Wellenfunktion außerhalb des durch den Rumpfbereich charakterisierten Radius  $r_l^c$  übereinstimmt,
3. sich eine knotenfreie radiale Pseudo-Wellenfunktion ergibt, und
4. die im Rumpfbereich eingeschlossene Elektronenladung erhalten bleibt (Normerhaltung).

Das effektive Pseudopotential enthält die Hartree-Wechselwirkung der Rumpf- und Valenzelektronen sowie das gemeinsame Austausch-Korrelationspotential. Um die Beiträge der Valenzelektronen explizit in einer Festkörperrechnung zu berücksichtigen, wird das Hartree- und XC-Potential der Valenzelektronen aus dem effektiven Pseudopotential  $v_l^{\text{eff}}$  herausgezogen, und man erhält das gesuchte ionische Pseudopotential  $v_l^{\text{ps}}$ . Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Ersatz der Kohn-Sham-Wellenfunktion und des Rumpfpotentials durch eine Pseudo-Wellenfunktion und ein Pseudopotential. Von besonderer Bedeutung für das Funktionieren des Pseudopotentialkonzeptes ist die Transferierbarkeit der für Atome entwickelten Pseudopotentiale

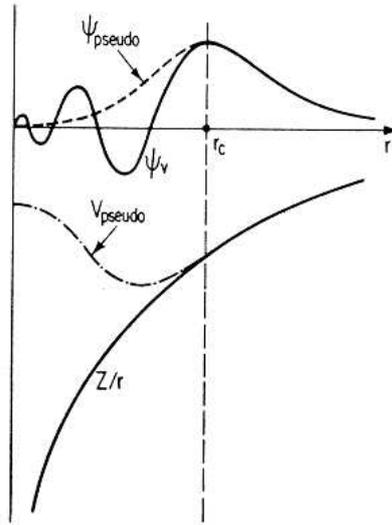


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung für den Ersatz der Allelektronen-Wellenfunktion und des Rumpfpotential durch eine Pseudo-Wellenfunktion und ein Pseudopotential. Die Abbildung ist [88] entnommen.

in verschiedenen chemischen Umgebungen. Eine besonders kritische Größe ist der Abschneideradius  $r_l^c$ . Je größer dieser Wert ist, umso weniger ebene Wellen werden für die Entwicklung der Pseudo-Wellenfunktion benötigt. Dafür kommt es aber zu Abweichungen von der All-Elektronen-Wellenfunktion im Bereich der chemischen Bindung. Dies reduziert die Transferierbarkeit.

Da eine Rechnung in der eine Aufteilung in einen Rumpf- und Valenzbereich stattfindet nicht besser sein kann als die Genauigkeit mit der die Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzbereich beschrieben wird, wird für die Erzeugung des Pseudopotentials und in der eigentlichen DFT-Rechnung die gleiche Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional verwendet. Da nach Durchführung einer  $G_0W_0$ -Rechnung nur der Valenzbereich korrigiert wird, stellt dies ein konzeptionelles Problem bei der Verwendung von Pseudopotentials in  $G_0W_0$ -Rechnungen da. Um den Einfluss dieses Problems zu dämpfen kann man entweder den Rumpfbereich immer kleiner machen, oder bei der Erzeugung des Pseudopotentials Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional verwenden, die deutlich über LDA und GGA hinausgehen, z.B. EXX. Die Strategien wurden für II-VI Materialien und Nitride aus der dritten Hauptgruppe vor kurzem im Detail diskutiert [4].

### 3.1.3 Berechnung der Gesamtenergie

Wenn die Grundzustandsdichte  $n_0$  bekannt ist, lässt sich die Gesamtenergie für feste Kernkoordinaten durch Auswertung des Energiefunktional

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + E_{ps}[n] + E_{KK}, \quad n \rightarrow n_0 \quad (3.11)$$

bestimmen. Hierin sind die einzelnen Energiebeiträge von links nach rechts: Beitrag der kinetischen Energie, Hartree-Energie, Austausch-Korrelationsenergie, Energiebeiträge des Pseudopotentials und Energiebeitrag der Kern-Kern-Wechselwirkung. In dieser Arbeit wird die Austausch-Korrelationsenergie im Rahmen der Näherung der lokalen Dichte LDA (vergleiche 2.3.4.3) berechnet.

### 3.1.4 Berechnung der Kräfte auf Atome zur Strukturoptimierung

Für die Minimierung der Gesamtenergie bezüglich der Kernkoordinaten benötigt man die auf die Atome wirkenden Kräfte. Diese ergeben sich als die negative Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_A$ . Die auf das  $A$ -te Atom wirkende Kraft beträgt demzufolge

$$\mathbf{F}_A = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} (E_{KK} + E_{ps}) = -\mathbf{F}_A^{KK} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \int v_{ps}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (3.12)$$

Daraus folgt

$$\mathbf{F}_A = -\mathbf{F}_A^{KK} - \int \frac{\partial v_{ps}}{\partial \mathbf{R}_A} n(\mathbf{r})d^3r - \int v_{ps} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_A} d^3r \quad (3.13)$$

Damit ist ersichtlich, dass die Kraft auf ein Atom über den dritten Term in Gleichung (3.13) auch von der Ladungsdichte abhängt. Dieser dritte Term heißt Variationskraft. Im Fall einer Basis aus ebenen Wellen verschwindet dieser bei vollständig erreichter Selbstkonsistenz der Elektronendichte. Die anderen Energieterme in (3.11) hängen ebenfalls von der Dichte ab, und es ergeben sich auch hier zusätzliche Kraftbeiträge bei nicht erreichter Selbstkonsistenz der Elektronendichte. Im Fall der Selbstkonsistenz verschwinden diese ebenfalls. Ausgehend von einer Startkonfiguration der Kerne wird mit Hilfe der berechneten Kräfte iterativ die Gleichgewichtsgeometrie bestimmt. Dies bedeutet die Atome entlang der Kraftvektoren so lange zu verschieben, bis die Kräfte verschwinden. Aus den oben genannten Gründen ist es für die Strukturoptimierung von großer Bedeutung, vor jedem Strukturschritt der Kerne eine ausreichende Selbstkonsistenz der Elektronendichte erreicht zu haben.

## 3.2 $G_0W_0$

Aufgabe des  $G_0W_0$ -Programms ist es, die Gleichungen von Hedin in der  $G_0W_0$ -Näherung (siehe Abschnitt 2.4.5) möglichst effizient zu lösen und die Selbstenergie zu berechnen. Bevor auf die verschiedenen Strategien eingegangen wird, werden die zu lösenden Gleichungen kurz dargestellt. Die nicht wechselwirkende Green-Funktion wird analog zu Gleichung (2.55) mit Kohn-Sham Wellenfunktionen und Eigenwerten im Rahmen der LDA-Näherung berechnet

$$G_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n, \mathbf{k}}^{\text{all}} \frac{\phi_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_{n\mathbf{k}}^{*\text{KS}}(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} + \text{sgn}(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \mu) i \eta} . \quad (3.14)$$

Die Summe läuft über alle besetzten und unbesetzten Bänder. Die Gleichungen für die nicht wechselwirkende Polarisationsfunktion  $P_0$ , die dielektrische Funktion  $\varepsilon$ , die abgeschirmte Wechselwirkung  $W_0$  und die Selbstenergie  $\Sigma$  lauten<sup>1</sup>

$$P_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = -\frac{2i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') G_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega' - \omega) d\omega' \quad (3.15)$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') P_0(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; \omega) d^3r'' \quad (3.16)$$

$$W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') d^3r'' \quad (3.17)$$

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') e^{i\omega'\delta} d\omega' . \quad (3.18)$$

In jeder dieser vier Gleichungen gibt es eine Faltung, die quadratisch mit der Anzahl an Diskretisierungspunkten für den Orts- bzw. Frequenzraum skaliert. Der traditionelle Ansatz diese Gleichungen zu lösen ist die vollständige Formulierung im reziproken Raum [80]. Hierin skalieren die Gleichungen für  $P_0$  und  $\Sigma$  allerdings mit der vierten Potenz bezüglich der Anzahl an ebenen Wellen  $N_{\mathbf{G}}$  zur Entwicklung der Wellenfunktion  $\phi$  (siehe Gleichung 3.3) und quadratisch mit der Anzahl an Diskretisierungspunkten auf der Frequenzachse  $N_{\omega}$  [29]. Im folgenden wird die *space-time*-Methode vorgestellt, die ein deutlich besseres Skalierungsverhalten aufweist: quadratisch bis kubisch<sup>2</sup> mit  $N_{\mathbf{G}}$  und quadratisch mit  $N_{\omega}$ .

<sup>1</sup>Im Vergleich zu Abschnitt 2.4.5 sind die Gleichungen unter Berücksichtigung der Zeitdifferenz in die Frequenzdomäne fouriertransformiert, und es wird kein Spin berücksichtigt.

<sup>2</sup>Streng genommen skalieren einige Schritte in der *space-time*-Methode kubisch, diese sind aber selbst für die größten in dieser Arbeit untersuchten Systeme nicht zeitbestimmend. Auf diesen Punkt wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch einmal eingegangen.

### 3.2.1 Die *space-time*-Methode

Die ursprüngliche Idee der *space-time*-Methode ist in [89], die Details der technischen Umsetzung und Weiterentwicklungen sind in [29] und [90] veröffentlicht. Die Hauptidee der *space-time*-Methode ist es, die Faltungen in den Gleichungen (3.15) bis (3.18) durch Multiplikationen im Fourierraum zu ersetzen. Für den Wechsel zwischen den Darstellungen werden schnelle Fouriertransformationen (FFT's) verwendet, die wie  $N_{\mathbf{G}} \ln N_{\mathbf{G}}$  skalieren. Des Weiteren wird die imaginäre Frequenz- und Zeitachse verwendet, auf der die zu diskretisierenden Funktionen deutlich glatter als auf der reellen Achse sind. Die im folgenden formulierten Gleichungen sind nur für Systeme mit einer Bandlücke gültig, für die eindeutig zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen unterschieden werden kann. In diesem Kapitel wird zunächst der *ist*-Zustand in der Entwicklung der *space-time*-Methode skizziert. In Abschnitt 3.2.6 werden dann die in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen dargestellt, um diese Methode auf nicht kubische Systeme wie Oberflächen anzuwenden.

Bevor die Gleichungen im einzelnen angegeben werden, wird erläutert, wie die nichtlokalen Funktionen  $G_0$ ,  $P_0$ ,  $\varepsilon$ ,  $W_0$  und  $\Sigma$ , zusammenfassend mit  $F(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  bezeichnet, diskretisiert werden. Sowohl  $\mathbf{r}$  als auch  $\mathbf{r}'$  sind auf die Einheitszelle (UC=unit cell) beschränkt. Um die Nichtlokalität zu beschreiben, die in der Regel nicht innerhalb einer Einheitszelle abfällt, wird die Wechselwirkungszelle (IC=interaction cell) eingeführt, die sich durch Verschieben eines Ortsarguments um einen Gittervektor  $\mathbf{R}$  ergibt

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}) =: F_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad . \quad (3.19)$$

Damit ist jede noch so langreichweitige Nichtlokalität beschreibbar. Da sowohl  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  als auch  $\mathbf{R}$  auf einem äquidistanten Gittern diskretisiert sind, kann mit der schnellen Fouriertransformation zwischen den Darstellungen gewechselt werden. Die fouriertransformierte Form von  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{R}$  im reziproken Raum lautet

$$\mathbf{r} \xleftrightarrow{\text{FFT}} \mathbf{G} \quad \text{und} \quad \mathbf{R} \xleftrightarrow{\text{FFT}} \mathbf{k} \quad . \quad (3.20)$$

Hierin ist  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor und  $\mathbf{k}$  ein auf die erste Brillouinzone (BZ) beschränkter Vektor im reziproken Raum. In diesem Raum gilt für die nichtlokalen Funktionen

$$F(\mathbf{G}, \mathbf{G}' + \mathbf{k}) =: F_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \quad . \quad (3.21)$$

Zum Teil werden die nichtlokalen Funktionen auch in einer gemischten Schreibweise (*mixed-space*) formuliert: z.B.  $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Die Details der Fouriertransformationen zwischen den verschiedenen Darstellungen befinden sich in Anhang B. Unter Ausnutzung der Symmetrie des Systems ist es möglich, immer eines der Argumente auf den irreduziblen Teil zu beschränken. Der Einfachheit halber wird in den in dieser Arbeit angegebenen Formeln auf die Unterscheidung zwischen reduzierbarem und irreduzierbarem Teil durchgehend verzichtet. Für die Diskretisierung der imaginären

Frequenz- und Zeitachse werden Gauss-Legendre Gitter verwendet, für die die Fouriertransformation mit Gauss-Legendre-Integration (GLI) ausgewertet wird. Die GLI skaliert quadratisch mit der Anzahl der Stützpunkte.

Auf diese Weise diskretisiert ergibt sich für die Berechnung der nicht wechselwirkenden Green-Funktion in der gemischten Darstellung<sup>3</sup>

$$G_{\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = \begin{cases} +i \sum_v^{\text{occ}} \phi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{\epsilon_{v\mathbf{k}}\tau}, & \tau > 0, \\ -i \sum_c^{\text{unocc}} \phi_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{\epsilon_{c\mathbf{k}}\tau}, & \tau < 0. \end{cases} \quad (3.22)$$

Die Summe läuft über alle besetzten (unbesetzten) Zustände für positive (negative)  $\tau$ . Das Fermi-Niveau wird so gewählt, dass die besetzten Zustände immer negative und die unbesetzten Zustände immer positive Energien haben. In dieser Darstellung wird der große Vorteil der imaginären Zeit- und Frequenzachse deutlich: Statt einer oszillierenden Sinusfunktion ist nur eine schnell abfallende Exponentialfunktion zu diskretisieren. Für die nicht wechselwirkende Green-Funktion und damit für das  $G_0W_0$  *space-time*-Programm ergeben sich die drei Haupt-Konvergenzparameter:

- **k-Punktsatz:** Bestimmt die Größe der Wechselwirkungszelle zur Beschreibung der nicht lokalen Funktionen.
- **Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}^{\text{GW}}$ :** Bestimmt die Anzahl an  $\mathbf{G}$ -Vektoren in der  $G^2$ -Kugel zur Entwicklung der Wellenfunktionen in Green-Funktion (3.22).
- **Abschneideenergie der Bänder  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}}$ :** Bestimmt die Energie des höchsten unbesetzten Bands in der Entwicklung der Green-Funktion (3.22).

Nach Fouriertransformation der Green-Funktion in den Ortsraum werden die Gleichungen (3.15) bis (3.18) im Fourierraum berechnet

$$P_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = -2iG_{\mathbf{R}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) G_{-\mathbf{R}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; -i\tau) \quad (3.23)$$

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - \tilde{v}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') P_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) \quad (3.24)$$

$$W_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \tilde{v}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) \quad (3.25)$$

$$\Sigma_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = iG_{\mathbf{R}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) W_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) . \quad (3.26)$$

Im Gegensatz zu den Faltungen im Orts- und Frequenzraum sind durch den Wechsel zwischen Orts- und reziproken Raum sowie imaginärer Zeit und Frequenz nur Multiplikationen im Fourierraum auszuwerten. Damit skalieren alle Gleichungen, bis auf die Inversion der dielektrischen Matrix, quadratisch mit  $N_{\mathbf{G}}$  und linear mit  $N_{\omega}$ .

<sup>3</sup>Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden die Indexe 0 weggelassen. Es ist klar, dass nicht selbstkonsistentes  $G_0W_0$  verwendet wird.

Die Inversion skaliert kubisch mit  $N_{\mathbf{G}}$ . In den oben angegebenen Gleichungen ist  $v_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  das in den reziproken Raum transformierte und dort diagonale Coulomb-Potential

$$v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}|} \quad \xleftrightarrow{\mathcal{F}} \quad v_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{4\pi\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} . \quad (3.27)$$

Um mit einer hermiteschen Matrix arbeiten zu können, wird die symmetrisierte Form der dielektrischen Matrix  $\tilde{\epsilon}$  [91] verwendet, für die das Coulomb-Potential folgende Form hat

$$\tilde{v}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} . \quad (3.28)$$

Ist die Selbstenergie nach Gleichung (3.26) berechnet, wird unter Verwendung der Fourierinterpolation der Erwartungswert für Wellenfunktionen an beliebigen  $\mathbf{k}$ -Punkten ausgewertet

$$\Sigma_{n\mathbf{k}}(i\tau) = \langle \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Sigma_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) | \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \rangle . \quad (3.29)$$

Gleichung (3.29) ist für alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme zeitbestimmend und skaliert quadratisch mit  $N_{\mathbf{G}}$ . Daher skaliert die *space-time*-Methode, trotz der kubischen Skalierung der Inversion, insgesamt quadratisch. Für sehr große Systeme wird die Methode aber schließlich kubisch skalieren. Dass die Selbstenergiematrix an beliebigen  $\mathbf{k}$ -Punkten ausgewertet werden kann, ist insbesondere für Bandstrukturrechnungen ein großer Vorteil. Nach Fouriertransformation auf die imaginäre Frequenzachse wird nach Anpassung an eine Modellfunktion

$$\Sigma_{n\mathbf{k}}(i\omega) \simeq a_{n\mathbf{k}}^0 + \sum_{i=1}^n \frac{a_{n\mathbf{k}}^i}{i\omega - b_{n\mathbf{k}}^i} \quad (3.30)$$

(analytische Fortsetzung) die Selbstenergie als Funktion der reellen Energie  $\Sigma(\epsilon_{n\mathbf{k}})$  erhalten. Diese wird verwendet, um nach Gleichung (2.86) die Quasiteilchen-Korrektur zu berechnen.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Berechnung der dielektrischen Matrix und der abgeschirmten Wechselwirkung im reziproken Raum numerisch vorteilhaft ist. Allerdings ist aus Symmetriegründen der  $\Gamma$ -Punkt<sup>4</sup> immer im  $\mathbf{k}$ -Punktsatz enthalten. Da das Coulomb-Potential am  $\Gamma$ -Punkt für  $\mathbf{G}$  oder  $\mathbf{G}'$  gleich Null divergiert [vergleiche Gleichung (3.28)], kommt es bei der Berechnung der dielektrischen Matrix zu einem Grenzwertproblem und der abgeschirmten Wechselwirkung zu einem Singularitätsproblem. Diese werden in den folgenden Abschnitten besprochen.

---

<sup>4</sup>Der  $\Gamma$ -Punkt entspricht dem Ursprung im reziproken Raum, d.h.  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ .

### 3.2.2 Berechnung der dielektrischen Matrix

Das Grenzwertproblem der dielektrischen Matrix ist ein numerisches Artefakt, erzeugt durch die Formulierung im reziproken Raum. Es kann analytisch gezeigt werden, dass das Grenzwertproblem bei Auswertung der dielektrischen Funktion im Ortsraum nicht vorhanden ist [29]. Um diese Eigenschaft auch bei der Berechnung im reziproken Raum beizubehalten, wird das Grenzwertproblem der dielektrischen Matrix für  $\mathbf{k}$  gleich dem  $\Gamma$ -Punkt zunächst analysiert. Betrachtet man den Grenzwert  $\mathbf{q}$  gegen Null<sup>5</sup>, so sind der Kopf ( $H$ ,  $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$ ) und die Flügel ( $\mathbf{w}$ ,  $\mathbf{G} = 0$ ,  $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$ ) der dielektrischen Matrix

$$\lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{q}} & \mathbf{w}_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\mathbf{G}') \\ \mathbf{w}_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}) & \mathbf{B}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

proportional zu

$$H_{\mathbf{q}} \sim \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \quad w_{\mathbf{q}} \sim \frac{1}{|\mathbf{q}|} . \quad (3.32)$$

Der Grenzwert  $\mathbf{q}$  gegen Null ist nicht definiert. Um dieses Problem zu beheben, ist es nötig, einen bezüglich  $\mathbf{q}$  analytischen Ausdruck der Polarisierbarkeit herzuleiten. Die Potenzen in  $\mathbf{q}$  werden sich dann exakt mit der Divergenz des Coulomb-Potentials aufheben. Dieses Vorgehen entspricht der Behandlung in [91, 92]. Um diesen Ausdruck abzuleiten, wird aus der Green-Funktion (3.22) zunächst ein Ausdruck für die Polarisierbarkeit nach Gleichung (3.23) hergeleitet. Nach Fouriertransformation in den gemischten Raum und imaginärer Frequenz wird unter Berücksichtigung der Definition der  $\delta$ -Funktion

$$P_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega) = - \frac{2}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') u_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}') u_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) \\ \times e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{2(\epsilon_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})}{(\epsilon_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2} . \quad (3.33)$$

erhalten. Um einen analytischen Ausdruck bezüglich  $\mathbf{q}$  zu erhalten wird  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie<sup>6</sup> für die Wellenfunktionen verwendet

$$u_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_{m\mathbf{k}} | \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}}} u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (3.34)$$

<sup>5</sup>Um eindeutig von den  $\mathbf{k}$ -Punkten zu unterscheiden, die einen definierten Wert haben, wird für die Grenzwertbetrachtung das Symbol  $\mathbf{q}$  verwendet.

<sup>6</sup>Störungstheorie erster Ordnung der Wellenfunktionen bezüglich  $\mathbf{q}$  für eine im reziproken Raum formulierte Eielektronen-Schrödinger-Gleichung. Hierin ist  $\mathbf{p}$  der Impulsoperator  $-i\nabla$ .

Nach Ausnutzung dieser Störungstheorie und nach Fouriertransformation in den reziproken Raum lässt sich die Polarisierbarkeit schreiben als

$$\begin{aligned}
 P_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) &= -\frac{4}{\Omega_{\text{BZ}}\Omega} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} \frac{(\epsilon_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})}{(\epsilon_{c\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2} \\
 &\times \int_{\text{UC}} d^3r' e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \left[ u_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}') - \mathbf{q} \cdot \sum_{n \neq c} \frac{\langle \phi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \right] \\
 &\times \int_{\text{UC}} d^3r e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \left[ u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) - \mathbf{q} \cdot \sum_{n \neq c} \frac{\langle \phi_{c\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \right].
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Aus diesem Ausdruck, der nun bezüglich  $\mathbf{q}$  analytisch ist, werden zusammen mit der Definition der dielektrischen Matrix (3.24) Formeln für den Kopf und die Flügel der dielektrischen Matrix hergeleitet. Unter Berücksichtigung der Orthonormalitätsrelation der Wellenfunktion wird für den Kopf erhalten

$$\begin{aligned}
 H_{\mathbf{q}} &= \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{q}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}; i\omega) \\
 &= 1 + \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \cdot \frac{16\pi}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} \frac{\langle \phi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle \odot \langle \phi_{c\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \phi_{v\mathbf{k}} \rangle}{(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}) ((\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2)} \cdot \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}.
 \end{aligned} \tag{3.36}$$

Für den Kopf ist die Polarisierbarkeit proportional zu  $\mathbf{q}^2$  und hebt damit die Singularität des Coulomb-Potentials auf.  $\odot$  bezeichnet das dyadische Produkt zweier Vektoren. Von links und von rechts wirkt auf dieses dyadische Produkt der Richtungsvektor  $\mathbf{d}_{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ . In Matrixschreibweise ergibt sich für den Kopf

$$H_{\mathbf{q}} = \mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T \mathbf{F} \mathbf{d}_{\mathbf{q}}. \tag{3.37}$$

Hierin ist  $F$  eine hermitesche  $3 \times 3$ -Matrix

$$F_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi^2} \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} \frac{\langle \phi_{v\mathbf{k}} | p^\alpha | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle \langle \phi_{c\mathbf{k}} | p^\beta | \phi_{v\mathbf{k}} \rangle}{(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}) ((\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2)}, \tag{3.38}$$

die von den Richtungen  $\alpha$  und  $\beta$  des Impulsoperators abhängt. Diese Matrix entspricht physikalisch dem makroskopischen dielektrischen Tensor [93] unter Vernachlässigung der lokalen Feldeffekte<sup>7</sup>. Die Abhängigkeit von der Richtung des Impulsoperators entspricht der Abhängigkeit der dielektrischen Konstante von der Richtung des angelegten Felds. Unter Anwendung einer geeigneten Hauptachsen-Transformation ist  $F$  reell diagonal. Damit erhält man das wichtige Resultat: Das Grenzwertproblem

<sup>7</sup>Die lokalen Feldeffekte beschreiben Inhomogenitäten auf der mikroskopischen Skala, d.h. durch das externe Feld erzeugte mikroskopische Fluktuationen auf atomarer Ebene [93].

im Kopf der dielektrischen Matrix lässt sich durch  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie beheben. Allerdings ist der Grenzwert gegen Null richtungsabhängig. Diese Richtungsabhängigkeit der dielektrischen Matrix wurde bereits von Baldereschi und Tosatti [94] erwähnt und diskutiert.

Für den Flügel ergibt sich aus Gleichung (3.31) und (3.35), wieder unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Wellenfunktionen und nach Bestimmung des Grenzwerts

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_q(\mathbf{G}) &= \lim_{q \rightarrow 0} \tilde{\varepsilon}_q(\mathbf{G}, \mathbf{0}; i\omega) \\ &= -\frac{2}{\pi^2 |\mathbf{G}|} \int_{\text{UC}} d^3r \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\langle \phi_{v\mathbf{k}} | \mathbf{p} | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle \mathbf{d}_q}{(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2} . \end{aligned} \quad (3.39)$$

Wie der Kopf ist auch der Flügel richtungsabhängig. In Matrixschreibweise erhält man die Formulierung

$$\mathbf{w}_q(\mathbf{G}) = \mathbf{U}(\mathbf{G}) \mathbf{d}_q . \quad (3.40)$$

Hierin ist  $\mathbf{U}(\mathbf{G})$  eine  $(N_{\mathbf{G}} \times 3)$ -Matrix

$$U_\alpha(\mathbf{G}) = -\frac{2}{\pi^2 |\mathbf{G}|} \int_{\text{UC}} d^3r \int_{\text{BZ}} d^3k \sum_v^{\text{occ}} \sum_c^{\text{unocc}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\langle \phi_{v\mathbf{k}} | p^\alpha | \phi_{c\mathbf{k}} \rangle}{(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}})^2 + \omega^2} , \quad (3.41)$$

die von der Richtung  $\alpha$  des Impulsoperators abhängt. Da dies der Flügel der symmetrisierten Matrix ist, kann keine direkte physikalische Bedeutung angegeben werden. Für eine nicht symmetrisierte Matrix würde der Flügel physikalisch der von der Richtung des angelegten Felds abhängigen mikroskopischen dielektrischen Funktion entsprechen.

Sowohl die Matrix  $\mathbf{F}$  als auch  $\mathbf{U}$  zeigen aufgrund des Quadrats der Eigenenergien im Nenner eine deutlich langsamere Konvergenz bezüglich des  $\mathbf{k}$ -Punktsatzes als die nicht wechselwirkende Green-Funktion (3.22). Daher wird der Kopf und der Flügel der dielektrischen Matrix separat von der Green-Funktion berechnet.

Damit ist gezeigt, dass das durch die Singularität des Coulomb-Potentials im reziproken Raum hervorgerufene Grenzwertproblem durch Verwendung der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie behoben werden kann. Allerdings ist nun die Richtungsabhängigkeit des Grenzwerts zu berücksichtigen.

### 3.2.3 Invertierung der dielektrischen Matrix

Bis hierher wurden die durch die Divergenz des Coulomb-Potentials hervorgerufenen Probleme exakt behandelt. Die Richtungsabhängigkeit des Kopfs und des Flügels der dielektrischen Matrix kann noch bis zur Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung im reziproken Raum vollständig durchgeführt werden. Sobald aber die FFT

der abgeschirmten Wechselwirkung in den Ortsraum durchgeführt werden soll, muss z.B. im Kopf der Matrix ein Skalar und nicht eine Matrix stehen. Daher wird in der *ist*-Implementierung des *space-time*-Programms die Richtungsabhängigkeit nach der Inversion der dielektrischen Matrix entfernt. Die Inversion wird blockweise [95] durchgeführt, d.h. Kopf, Flügel und Rumpf werden separat invertiert und dann zur inversen Matrix zusammengesetzt. Die Ausdrücke für den Kopf, Flügel und Rumpf der inversen dielektrischen Matrix werden durch Lösen des linearen Gleichungssystems

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}^{-1} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{q}} & \mathbf{w}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \\ \mathbf{w}_{\mathbf{q}} & \mathbf{B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H'_{\mathbf{q}} & \mathbf{w}'_{\mathbf{q}}{}^{\dagger} \\ \mathbf{w}'_{\mathbf{q}} & \mathbf{B}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

erhalten:

$$H'_{\mathbf{q}} = \frac{1}{H_{\mathbf{q}} - \mathbf{w}_{\mathbf{q}}^{\dagger}\mathbf{B}^{-1}\mathbf{w}_{\mathbf{q}}} \quad (3.43)$$

$$\mathbf{w}'_{\mathbf{q}} = -\mathbf{B}^{-1}\mathbf{w}_{\mathbf{q}}H'_{\mathbf{q}} \quad (3.44)$$

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B}^{-1} - \mathbf{B}^{-1}\mathbf{w}_{\mathbf{q}}\mathbf{w}'_{\mathbf{q}}{}^{\dagger} . \quad (3.45)$$

Um die Richtungsabhängigkeit zu entfernen, wird nach der Inversion über die Raumrichtungen gemittelt. Dies ist für kubische Systeme wie Silizium exakt. Für den Kopf der inversen dielektrischen Matrix ergibt sich unter der Voraussetzung einer symmetrisch diagonalen Matrix  $F$  und unter Berücksichtigung von (3.37) und (3.40)

$$H'_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T(\mathbf{F} - \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{B}^{-1}\mathbf{U})\mathbf{d}_{\mathbf{q}}} = \frac{1}{\mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T\mathbf{L}\mathbf{d}_{\mathbf{q}}} \quad (3.46)$$

$$\approx H'_{\mathbf{M}} = \sum_{i=1}^3 \frac{L_{ii}^{-1}}{3} . \quad (3.47)$$

Hierin entspricht die Matrix  $\mathbf{L}$  dem makroskopischen dielektrischen Tensor unter Berücksichtigung der lokalen Feldeffekte. Für den Rumpf der inversen Matrix gilt, wiederum unter der Voraussetzung dass  $\mathbf{F}$  reell diagonal ist

$$\mathbf{B}'_{\mathbf{q}} = \mathbf{B}^{-1} + \mathbf{B}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{d}_{\mathbf{q}} \odot \mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{U})^{\dagger}H'_{\mathbf{q}} = \mathbf{B}^{-1} + \mathbf{S}\mathbf{d}_{\mathbf{q}} \odot \mathbf{d}_{\mathbf{q}}^T\mathbf{S}^{\dagger}H'_{\mathbf{q}} \quad (3.48)$$

$$\approx \mathbf{B}'_{\mathbf{M}} = \mathbf{B}^{-1} + \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{S}_i \odot \mathbf{S}_i^{\dagger}H'_{\mathbf{M}}}{3} . \quad (3.49)$$

Für kubische und alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind die lokalen Feldeffekte für den Rumpf der inversen dielektrischen Matrix sehr klein. Damit hat die Mittelung keinen signifikanten Einfluss. Für die Flügel der inversen Matrix gilt: Da  $\mathbf{w}_{\mathbf{q}}$  und damit nach (3.44) auch  $\mathbf{w}'_{\mathbf{q}}$  antisymmetrisch gegenüber  $\mathbf{q}$  ist, mitteln sich die Flügel der inversen dielektrischen Matrix bei der Fouriertransformation  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{R}$

heraus. Die Flügel der inversen dielektrischen Matrix werden deshalb auf Null gesetzt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Richtungsabhängigkeit des Grenzwerts in der *ist*-Implementierung nach Berechnung der inversen dielektrischen Matrix durch Mittelung entfernt wird. Dies ist für kubische Systeme wie Silizium-Kristall exakt. Für alle anderen Systeme muss insbesondere die Gültigkeit der Näherung (3.47) überprüft werden. Diese Diskussion ist Gegenstand von Abschnitt 3.2.6.

### 3.2.4 Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung

Da die Flügel der inversen dielektrischen Matrix auf Null gesetzt werden können, gibt es bei der Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung nur noch ein Singularitätsproblem für den Kopf. Um dieses zu behandeln, wird die inverse dielektrische Matrix zerlegt und die abgeschirmte Wechselwirkung getrennt berechnet

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= \frac{4\pi\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} & (3.50) \\ &= \frac{4\pi(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') - H'_M\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'})}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} + \frac{4\pi(H'_M - 1)\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} + \frac{4\pi\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} \\ &= W_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + W_{\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + W_{\mathbf{k}}^{(3)}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') . \end{aligned}$$

Da aus der Diagonalen der inversen dielektrischen Matrix  $H'_M$  herausgezogen wird, ist, sofern (3.47) exakt gilt,  $W^{(1)}$  nicht mehr singulär und kann numerisch mit FFT's in den Ortsraum transformiert werden. Der im reziproken Raum zunächst singuläre Term  $W^{(2)}$  wird unter Verwendung der Fouriertransformationen aus Anhang B analytisch in den Ortsraum transformiert:

$$W_{\mathbf{R}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{H'_M - 1}{k^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R})} \quad (3.51)$$

$$= (H'_M - 1)v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (3.52)$$

Das Integral geht über den gesamten reziproken Raum. Man erhält, dass  $W^{(2)}$  dem mit  $(H'_M - 1)$  multiplizierten Coulomb-Potential entspricht. Damit entspricht  $W^{(3)}$  im Ortsraum ebenfalls dem Coulomb-Potential. Somit ergibt sich für die abgeschirmte Wechselwirkung im Ortsraum

$$W_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = W_{\mathbf{R}}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + W_{\mathbf{R}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (3.53)$$

Aus  $W^{(1)}$  und  $W^{(2)}$  wird zusammen mit  $G_0$  der Korrelationsteil der Selbstenergie  $\Sigma_c$  und aus dem Coulomb-Potential und  $G_0$  (für  $i\tau = 0$ ) der Austauschteil der Selbstenergie  $\Sigma_x$  berechnet<sup>8</sup>.

<sup>8</sup>Die Trennung in Austausch- und Korrelationsteil der Selbstenergie wird durchgeführt, weil  $\Sigma_x$  deutlich einfacher zu berechnen ist als  $\Sigma_c$ . Dies ermöglicht einen Effizienzgewinn, wenn für  $\Sigma_x$

### 3.2.5 Zusammenfassung *space-time*-Methode

Die *space-time*-Methode ist eine effiziente Formulierung der  $G_0W_0$ -Gleichungen von Hedin. Um den Ablauf möglichst übersichtlich darzustellen, zeigt Abbildung 3.3 ein Flussdiagramm des Programms. Ausgangspunkte sind die nicht wechselwirkende Green-Funktion sowie das separat berechnete Coulomb-Potential im Orts- und im reziproken Raum. Vollständig im Ortsraum wird aus dem Coulomb-Potential und der Green-Funktion der Austauschanteil der Selbstenergie konstruiert. Die dielektrische Matrix wird aus der Polarisierbarkeit im reziproken Raum berechnet und invertiert. Für den  $\Gamma$ -Punkt wird der Kopf und die Flügel, wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, separat behandelt. Um die abgeschirmte Wechselwirkung zu berechnen, wird der Kopf der inversen dielektrischen Matrix aus der Diagonalen herausgezogen und, wie in Abschnitt 3.2.4 gezeigt, getrennt in den Ortsraum Fouriertransformiert. Aus der abgeschirmten Wechselwirkung im Ortsraum wird zusammen mit der Green-Funktion der Korrelationsanteil der Selbstenergie berechnet. Nach Berechnung des Erwartungswerts mit beliebigen Wellenfunktionen wird nach Gauss-Legendre-Integration auf der imaginären Frequenzachse und analytischer Fortsetzung die Quasiteilchen-Korrektur berechnet. Die Konvergenzparameter des *space-time*-Programms lauten:

- **k**-Punktsatz: Bestimmt die Größe der Wechselwirkungszelle zur Beschreibung der nicht lokalen Funktionen.
- Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}^{GW}$ : Bestimmt die Anzahl an  $\mathbf{G}$ -Vektoren in  $G^2$ -Kugel zur Entwicklung der Wellenfunktionen in Green-Funktion (3.22).
- Abschneideenergie der Bänder  $E_{\text{band-cut}}^{GW}$ : Bestimmt die Energie des höchsten unbesetzten Bands in der Entwicklung der Green-Funktion (3.22).

Der **k**-Punktsatz und die Anzahl der Bänder für den Kopf und die Flügel der symmetrisierten dielektrischen Matrix werden separat zur Konvergenz gebracht.

### 3.2.6 Erweiterung auf nicht kubische Systeme

In Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3 wurde im Zusammenhang mit der Berechnung und Invertierung der dielektrischen Matrix der makroskopische dielektrische Tensor  $\mathbf{L}$  eingeführt. Dieser ist richtungsabhängig. In der *ist*-Implementierung des *space-time*-Programms wird die Richtungsabhängigkeit nicht berücksichtigt. Es wird stattdessen unter der Annahme einer symmetrisch diagonalen Matrix  $\mathbf{L}$  der Mittelwert über die Diagonalelemente berechnet. Da der gemittelte Kopf der inversen dielektrischen Matrix eine entscheidende Rolle bei der Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung spielt, ist dies eine folgenreiche Näherung. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob und wie weit diese Näherung insbesondere für Oberflächen und Schichten

---

höhere Konvergenzparameter als für  $\Sigma_c$  benötigt werden.

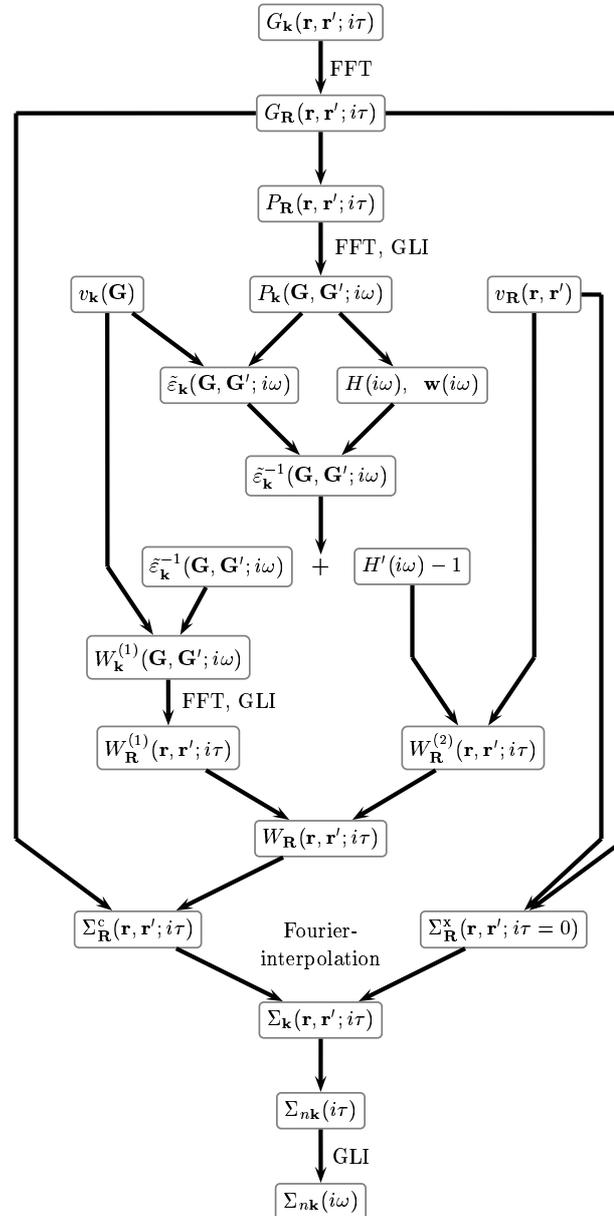


Abbildung 3.3: Flussdiagramm des  $G_0W_0$  *space-time*-Programms. Eingezeichnet ist die schnelle Fouriertransformationen (FFT) zwischen Orts- und reziprokem Raum sowie die Gauss-Legendre Integrationen (GLI) zwischen der imaginären Zeit- und Frequenzachse. Nicht dargestellt ist die analytische Fortsetzung und die Berechnung der Quasiteilchen-Korrektur.

im Superzellenansatz gerechtfertigt ist. Darüber hinaus werden die in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen und Implementationen dargestellt um die *space-time*-Methode auf nicht kubische Systeme zu erweitern.

### 3.2.6.1 Der Superzellenansatz

Die Verwendung eines Basissatzes aus ebenen Wellen erfordert Periodizität in allen drei Raumrichtungen. Bei der Beschreibung eines Kristalls wird diese Bedingung auf natürliche Weise durch die dreidimensionale Fortsetzung der Einheitszelle erfüllt. Im Gegensatz dazu weist eine Oberfläche bzw. eine Schicht keine Periodizität entlang der Oberflächennormalen (d.h. in  $z$ -Richtung) auf, und es ist deshalb nötig, diese künstlich einzuführen. Eine weit verbreitete Methode hierfür ist der Superzellenansatz, der in Abb. 3.4 verdeutlicht wird. In einer dreidimensional periodischen Zelle befinden sich eine Schicht der Dicke  $d_s$  (diese dient entweder zur Simulation von dünnen Schichten oder von Oberflächen) und Vakuum der Dicke  $d_v$  (dieses soll Wechselwirkungen zwischen den Schichten ausschalten)<sup>9</sup>.

<sup>9</sup>Es soll an dieser Stelle bereits hervorgehoben werden, dass die Entkopplung von elektrisch neutralen Schichten im Superzellenansatz im Rahmen der DFT und des Kohn-Sham-Formalismus kein Problem ist. Das Verhalten nach Durchführung der Quasiteilchen-Korrektur ist Gegenstand des vierten Kapitels.

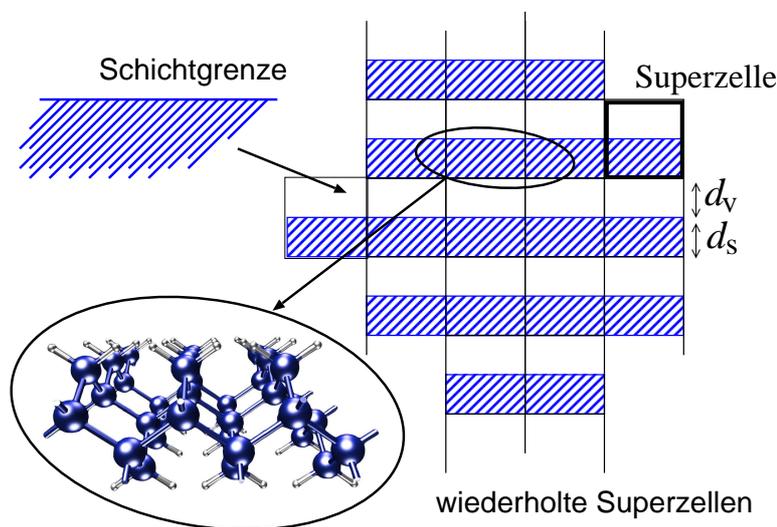


Abbildung 3.4: Illustration des Superzellenansatzes zur Beschreibung einer auf beiden Seiten mit Wasserstoff abgesättigten vier Lagen-Schicht aus Silizium [96] und Definition der Parameter Schicht- und Vakuumdicke,  $d_s$  bzw.  $d_v$ .

### 3.2.6.2 Eigenschaft des makroskopischen dielektrischen Tensors einer Schicht im Superzellenansatz

Im folgenden werden anhand eines einfachen Beispiels die Eigenschaften des makroskopischen dielektrischen Tensors einer Schicht im Superzellenansatz illustriert. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass hier noch keine Versuche unternommen werden die Schichten zu entkoppeln. Es soll ersteinmal verstanden werden, wie sich der dielektrische Tensor einer Schicht im Superzellenansatz verhält. Ob es sinnvoll ist den makroskopischen dielektrischen Tensor so zu beschreiben ist Gegenstand des vierten Kapitels.

In dem einfachen Beispiel werden nur die Diagonalelemente des Tensors, d.h nur die  $xx$ -  $yy$ - und  $zz$ -Beiträge betrachtet. Diese Beiträge lassen sich durch eine Parallel- und Seriellschaltung von Kondensatoren, in dem einer mit einem Dielektrikum  $\varepsilon_s$  und der andere mit Vakuum,  $\varepsilon_v = 1$ , ausgefüllt ist, beschreiben. Der elektronische Schaltkreis ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Allein aus der Definition der Kapazität,  $C = \varepsilon \frac{A}{d}$ , und der Tatsache, dass sich die Kapazität von parallel geschalteten Kondensatoren addiert, ergibt sich für die  $xx$ - und  $yy$ -Beiträge des dielektrischen Tensors

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 1 + \frac{(\varepsilon_s - 1)d_s}{a_z} . \quad (3.54)$$

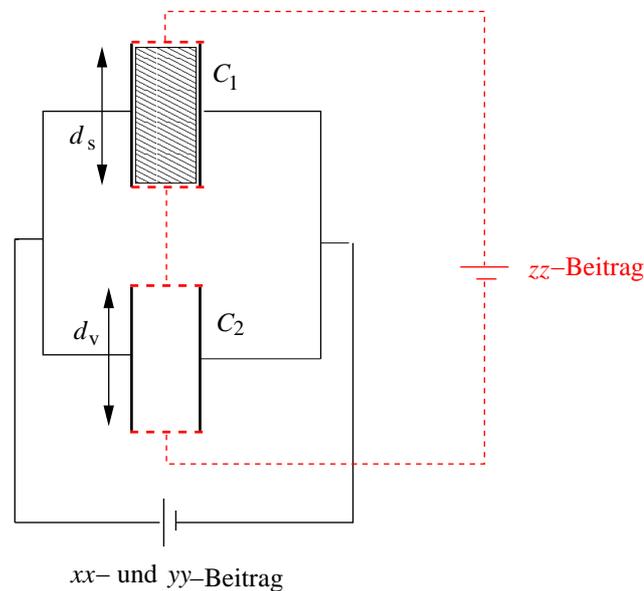


Abbildung 3.5: Illustration des makroskopischen dielektrischen Tensors einer Schicht der Dicke  $d_s$  in einer orthorhombischen Superzelle mit Vakuum der Dicke  $d_v$  mit Kondensatoren. Die elektrischen Schaltkreise zur Beschreibung des  $xx$  und  $yy$ -Beitrags sind schwarz und die des  $zz$ -Beitrags rot gestrichelt eingezeichnet.

Hierin ist  $a_z = d_s + d_v$ , d.h. die Länge der Superzelle. Für seriell geschaltete Kondensatoren addieren sich die reziproken Kapazitäten. Damit ergibt sich für den  $zz$ -Beitrag des dielektrischen Tensors

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{1 - \frac{d_s - \frac{d_s}{\varepsilon_s}}{a_z}} \approx 1 + \frac{d_s - \frac{d_s}{\varepsilon_s}}{a_z} . \quad (3.55)$$

Die Näherung ist gut für

$$\frac{d_s - \frac{d_s}{\varepsilon_s}}{a_z} \ll 1, \quad (3.56)$$

und damit für  $d_s < d_v$ . Im Rahmen dieser Näherung ist der dielektrische Tensor proportional zum Inversen der Superzellenlänge in  $z$ -Richtung. Die Beiträge parallel zur Schichtnormalen ( $xx$  und  $yy$ ) unterscheiden sich vom Beitrag entlang der Schichtnormalen ( $zz$ ). Um die Güte der Beschreibung mit Kondensatoren zu testen, wird in Abbildung 3.6 der dielektrische Tensor aus Gleichung (3.38) für eine Silizium-Schicht aus vier Lagen ( $d_s=9,5$  Bohr) gegen das Inverse der Superzellenlänge aufgetragen. Die numerischen Daten erfüllen die  $1/a_z$ -Abhängigkeit. Dass sich der  $xx$ - und  $yy$ -Beitrag des dielektrischen Tensors unterscheiden, liegt an der Absättigung der Siliziumschicht mit Wasserstoff (vergleiche Abbildung 3.4). Für das elektrische Feld macht es einen Unterschied, ob parallel oder orthogonal zu den Si-H-Bindungen gemessen

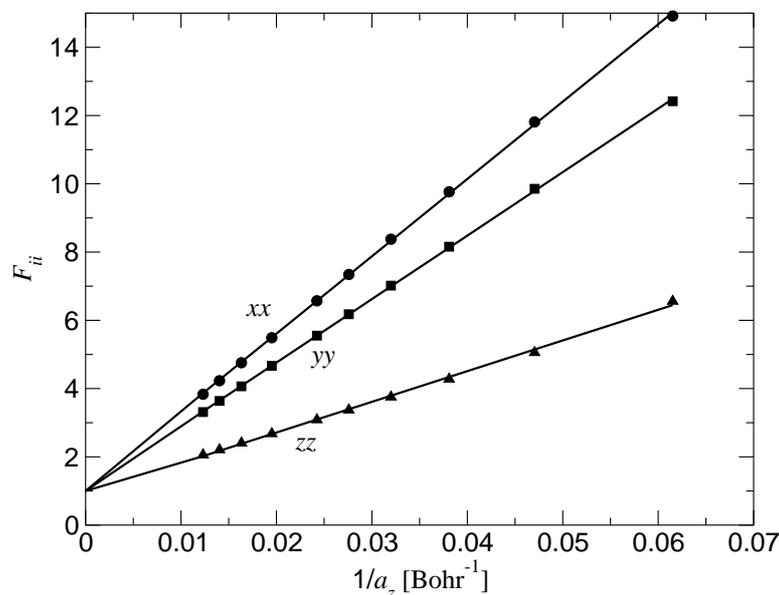


Abbildung 3.6: Dielektrischer Tensor  $\mathbf{F}$  als Funktion der inversen Superzellenlänge in  $z$ -Richtung. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer linearen Regressionsanalyse.

wird. Dies wird natürlich in der extrem einfachen Beschreibung durch Kondensatoren nicht berücksichtigt. Damit zeigt schon die Beschreibung mit Kondensatoren und der Vergleich mit den numerischen Daten, dass der dielektrische Tensor für nicht kubische Systeme, wie die in dieser Arbeit untersuchte Schicht im Superzellenansatz, alles andere als isotrop ist. Die Näherung durch Mittelung in den Gleichungen (3.46, 3.50) ist demzufolge für diese Systeme nicht gültig. Darüber hinaus ist der makroskopische dielektrische Tensor einer Schicht im Superzellenansatz stark von der inversen Superzellenlänge und damit von sowohl von  $d_s$  und  $d_v$  abhängig. Der Einfluss dieser Abhängigkeit wird im vierten Kapitel dieser Arbeit im Detail untersucht.

### 3.2.6.3 Abgeschirmte Wechselwirkung für nicht kubische Systeme

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass der makroskopische dielektrische Tensor für Schichten im Superzellenansatz nicht isotrop ist. Somit muss die Richtungsabhängigkeit des makroskopischen Tensors und seinem Inversen berücksichtigt werden. Im numerischen Formalismus bedeutet dies, dass aus den folgenden Gründen  $W^{(1)}$  und  $W^{(2)}$  aus Gleichung (3.50) modifiziert werden müssen:

- Die abgeschirmte Wechselwirkung für nicht kubische Systeme muss physikalisch korrekt beschrieben werden.
- Für nicht kubische Systeme ist die Zerlegung (3.50) mit einem gemittelten  $H'_M$  nicht gültig. Dies bedeutet, dass singuläre Anteile in  $W_{\mathbf{k}}^{(1)}$  verbleiben. Daher ergeben sich numerische Artefakte nach Durchführung der FFT. Diese äußern sich darin, dass physikalische Eigenschaften wie die Quasiteilchen-Korrektur nicht mit wachsender Vakuumdicke im Superzellenansatz konvergieren.

Für  $W_{\mathbf{k}}^{(1)}$  wird statt des inversen gemittelten Kopfs der Richtungsabhängige aus der Diagonalen der inversen dielektrischen Matrix abgespalten

$$W_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{4\pi (\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') - H'_{\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'})}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} , \quad (3.57)$$

wobei mit  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$  gilt

$$H'_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\left(\frac{\mathbf{k} + \mathbf{G}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|}\right)^T \mathbf{L} \left(\frac{\mathbf{k} + \mathbf{G}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|}\right)} . \quad (3.58)$$

Damit ist  $W_{\mathbf{k}}^{(1)}$  nicht mehr singulär und kann numerisch mit der FFT in den Ortsraum transformiert werden.

Für  $W^{(2)}$  wird Gleichung (3.51) in Kugelkoordinaten umgeschrieben und die Richtungsabhängigkeit von  $H'_{\mathbf{q}}$  in den Winkelkoordinaten  $\vartheta_{\mathbf{q}}$  und  $\phi_{\mathbf{q}}$  ausgedrückt

$$W_{\mathbf{R}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} d\phi_{\mathbf{q}} \int_0^{\pi} \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) d\vartheta_{\mathbf{q}} \int_0^{\infty} dq (H'(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) - 1) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}''} . \quad (3.59)$$

Hierin ist  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}$  und

$$H'(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) = \frac{1}{\begin{pmatrix} \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) \cos(\phi_{\mathbf{q}}) \\ \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) \sin(\phi_{\mathbf{q}}) \\ \cos(\vartheta_{\mathbf{q}}) \end{pmatrix}^T \mathbf{L} \begin{pmatrix} \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) \cos(\phi_{\mathbf{q}}) \\ \sin(\vartheta_{\mathbf{q}}) \sin(\phi_{\mathbf{q}}) \\ \cos(\vartheta_{\mathbf{q}}) \end{pmatrix}} . \quad (3.60)$$

Als Abkürzung sei eingeführt:  $H''(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) = H'(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) - 1$ . Um das Integral auszuwerten, werden sowohl  $H''$  als

$$H''(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l=-m}^l H''_{lm} Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) , \quad (3.61)$$

als auch die ebenen Wellen [97] in Kugelflächenfunktionen entwickelt

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}''} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l=-m}^l i^l j_l(qr'') Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{r}'}, \phi_{\mathbf{r}'}) Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) . \quad (3.62)$$

Unter Berücksichtigung der Orthonormalitätsrelation der Kugelflächenfunktionen ergibt sich für den Anteil der abgeschirmten Wechselwirkung

$$W_{\mathbf{R}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l H''_{lm} Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{r}'}, \phi_{\mathbf{r}'}) \underbrace{\int_0^{\infty} dq j_l(qr'')}_{c_l/r''} \quad (3.63)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{2c_l i^l}{\pi} H''_{lm} Y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{r}'}, \phi_{\mathbf{r}'}) v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') , \quad (3.64)$$

mit den Vorfaktoren  $c_l$ , die sich aus dem Integral über die Besselfunktionen erster Art ergeben [98]

$$c_0 = \int_0^{\infty} j_0(x) dx = \frac{\pi}{2} \quad (3.65)$$

$$c_1 = \int_0^{\infty} j_1(x) dx = 1 \quad (3.66)$$

$$c_{2n} = \int_0^{\infty} j_{2n}(x) dx = \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} \frac{\pi}{2} \quad (3.67)$$

$$c_{2n+1} = \int_0^{\infty} j_{2n+1}(x) dx = \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} . \quad (3.68)$$

Die Integrale für die Entwicklungskoeffizienten

$$H''_{lm} = \int_0^{2\pi} d\phi_{\mathbf{q}} \int_0^{\pi} \sin \vartheta_{\mathbf{q}} d\vartheta_{\mathbf{q}} Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) H''(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) . \quad (3.69)$$

lassen sich mit Gauss-Legendre-Integration bestimmen<sup>10</sup>.

Damit ist die Richtungsabhängigkeit des dielektrischen Tensors bei der Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung vollständig berücksichtigt. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass das in dieser Arbeit entwickelte und implementierte Verfahren ohne irgendwelche Näherungen auskommt. Ein vergleichbares Verfahren zur Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung ist bisher nicht entwickelt worden. Um  $W$  zu berechnen wurden in der Literatur bisher die folgenden Verfahren verwendet:

- Hilfsfunktion: Die Singularität der abgeschirmten Wechselwirkung im reziproken Raum wird mit einer sphärischen Hilfsfunktion abgespalten. Diese wird analytisch integriert [80, 81, 99, 100, 101]. In [102] wird eine ellipsoide Hilfsfunktion verwendet. Dies sind Näherungen, die die Richtungsabhängigkeit des dielektrischen Tensors nicht oder nur teilweise berücksichtigt.
- Summation um die Singularität herum: Hierbei werden viele Summationspunkte um den  $\Gamma$ -Punkt herum verwendet [12]. In [103] wird dabei explizit über die Raumrichtungen gemittelt um die Richtungsabhängigkeit zu entfernen. Somit ist auch dieses Verfahren eine Näherung.
- Starten von einer Modellfunktionen der dielektrischen Funktion: Diese baut wie z.B. in [104] auf der Thomas-Fermi-Theorie der Abschirmung auf und wird entsprechend modifiziert um inhomogene Systeme zu betrachten. Der Grenzwert  $q$  gegen Null dieser Modellfunktion ist per Konstruktion isotrop. Dieses Verfahren ist damit ebenfalls eine Näherung.

Wie bereits erwähnt, ist das in dieser Arbeit vorgeschlagene Verfahren zur Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung dagegen numerisch sauber. Als neuer Konvergenzparameter wird  $l_{\max}$  eingeführt, der bestimmt, bis zu welchem  $l$  die Summe in (3.64) entwickelt wird. Ein Konvergenztest für  $l_{\max}$  ist für eine Siliziumschicht aus vier Lagen in Abbildung 3.7 dargestellt. Unabhängig von der untersuchten Vakuumdicke ist hier ein Wert von  $l_{\max} = 4$  ausreichend. Mit  $d_v=40$  Bohr beträgt das Verhältnis  $d_v/d_s \approx 4$ . In dieser Arbeit werden keine Systeme höherer Anisotropie untersucht, sodass  $l_{\max} = 4$  allgemein hinreichend ist. Der Unterschied zwischen einer gemittelten und numerisch auskonvergierten Behandlung des dielektrischen Tensors ist in Relation zur Quasiteilchen-Bandlücke in Abbildung 3.8 dargestellt. Dieser Unterschied nimmt mit der Vakuumdicke schnell zu: Für 40 Bohr Vakuum beträgt dieser bereits 300 meV. Damit ist  $l_{\max}$  ein wichtiger Parameter für die Konvergenztests in Kapitel 4.

---

<sup>10</sup>Für eine reell diagonale Matrix  $L$  kann gezeigt werden, dass nur Beiträge für  $l, m$  gerade berechnet werden müssen.

### 3.2.6.4 Zusammenfassung der Erweiterung auf nicht kubische Systeme

- Die gemittelte Behandlung des makroskopischen dielektrischen Tensors ist nur für kubische Systeme eine gute Näherung.
- Die Richtungsabhängigkeit kann berücksichtigt werden durch 1. Herausziehen eines richtungsabhängigen Kopfs aus der Diagonalen der abgeschirmten Wechselwirkung und 2. durch Entwicklung des richtungsabhängigen Kopfs in Kugelflächenfunktionen.
- Die Berücksichtigung der Richtungsabhängigkeit kommt ohne Näherungen aus. Als neuer Konvergenzparameter wird  $l_{\max}$  eingeführt. Die Quasiteilchen-Korrektur konvergiert schnell mit  $l_{\max}$ . Ein Wert von  $l_{\max} = 4$  ist allgemein ausreichend.

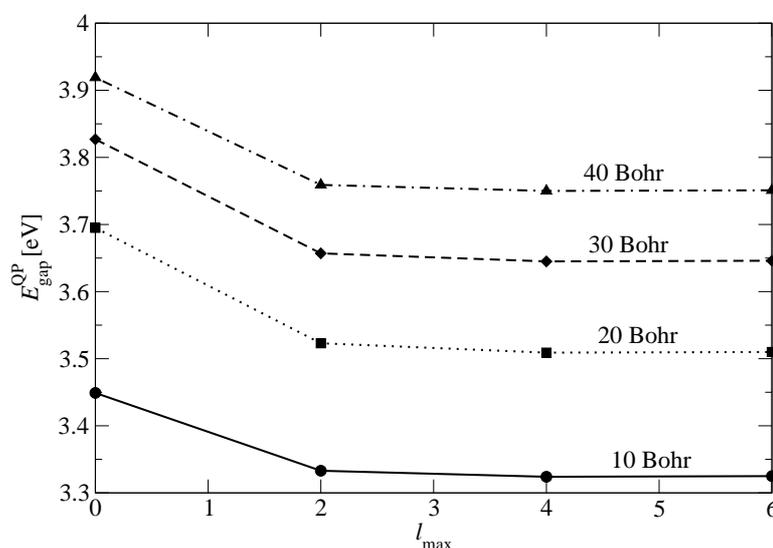


Abbildung 3.7: Quasiteilchen-Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt eines mit Wasserstoff abgesättigten vier Lagen Silizium-Schichtsystems in Abhängigkeit von der Vakuumdicke und des Entwicklungsparameters  $l_{\max}$ . Ein Wert von  $l_{\max}$  gleich vier ist in allen untersuchten Fällen ausreichend. Wie man deutlich sehen kann, ist die Quasiteilchen-Bandlücke selbst mit 40 Bohr Vakuüm noch nicht konvergiert. Die Gründe hierfür werden im vierten Kapitel dieser Arbeit diskutiert. Die Konvergenzparameter sind Anhang G zu entnehmen.

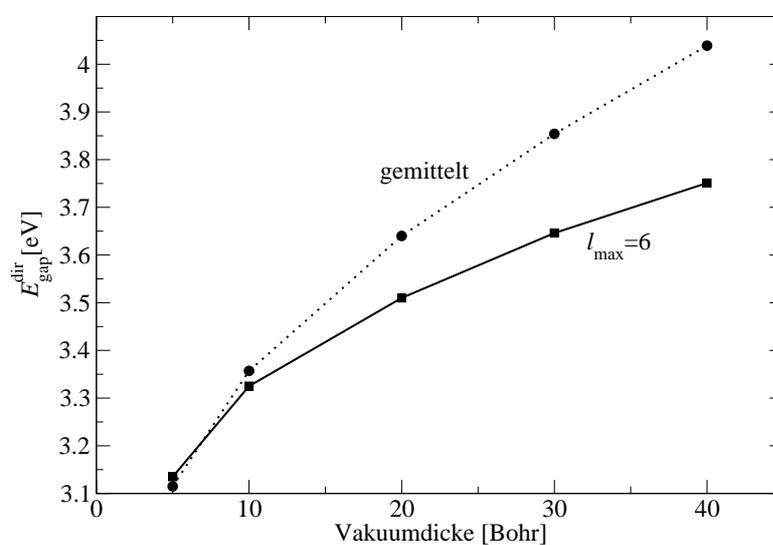


Abbildung 3.8: Quasiteilchen-Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt eines mit Wasserstoff abgesättigten vier-Lagen Silizium-Schichtsystems. Die gepunktete Linie entspricht der gemittelten Behandlung der Richtungsabhängigkeit des dielektrischen Tensors. Für die durchgezogene Linie wird die Richtungsabhängigkeit mit  $l_{\max} = 6$  numerisch auskonvergiert berücksichtigt, wobei die Werte für  $l_{\max} = 4$  nicht unterscheidbar sind. Der Unterschied zwischen der gemittelten und exakten Berechnung steigt mit der Vakuumdicke. Die Konvergenzparameter sind Anhang G zu entnehmen.

# Kapitel 4

## Theoretische Beschreibung von Oberflächen und dünnen Schichten

In Abschnitt 3.2.6.1 wurde der Superszellenansatz zur Beschreibung von Oberflächen und Schichten eingeführt. Dieser besteht darin, in einer dreidimensional periodischen Zelle die Schichten der Dicke  $d_s$  (diese dienen entweder zur Simulation von dünnen Schichten oder von Oberflächen) durch Vakuum der Dicke  $d_v$  voneinander zu trennen (siehe auch Abbildung 3.4). Die Abhängigkeit von  $d_s$  und  $d_v$  wird von nun an als Parameterabhängigkeit des Superszellenansatzes bezeichnet. Dieser Ansatz darf nicht unkritisch betrachtet werden, und es ergeben sich die folgenden zwei zentralen Fragestellungen:

- Das Coulomb-Potential hat eine unendliche Reichweite. Es ist also zu klären, ob und in welchem Maße sich Wechselwirkungen durch das Vakuum hindurch ergeben, und wie diese die Eigenschaften der Schichten verändern. Insbesondere ist von Interesse, ein quantitatives Verständnis für die Abhängigkeit von der Dicke  $d_v$  des Vakuums zu bekommen.
- Eine Begrenzung der Schicht auf oft wenige Lagen stellt eine starke Einschränkung für die Wellenfunktion dar und beeinflusst direkt die physikalischen Eigenschaften des Systems. Es ist daher wichtig, auch ein quantitatives Verständnis für die Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_s$  zu bekommen.

Innerhalb des Superszellenansatzes handelt es sich sowohl bei  $d_v$  als auch bei  $d_s$  um physikalische Parameter. In dieser Arbeit gilt es insbesondere die Parameterabhängigkeit der Bandlücke zu untersuchen. Die Antwort auf die oben aufgeworfenen Fragen hängt natürlich davon ab, welche Physik in den jeweiligen Theorien (in dieser Arbeit DFT-LDA oder  $G_0W_0$ ) beschrieben wird und ebenso davon, welche physikalischen Zustände man untersucht. Letzteres hat seinen Grund in der unterschiedlichen Lokalisierung von Zuständen. Betrachtet man eine Schicht oder Oberfläche, so kann man die folgenden drei Zustände unterscheiden [105]:

- **Kristallzustände:** Hierbei handelt es sich um delokalisierte Zustände. Im Fall einer unendlich dicken Schicht (d.h. für einen Kristall) handelt es sich um Bloch-Zustände.
- **Gebundene Oberflächenzustände:** Gebundenen Oberflächenzustände liegen vor, wenn deren Eigenwerte energetisch von denen des Kristalls getrennt sind, d.h. sie liegen in einer der Bandlücken des Kristalls<sup>1</sup>. Die Zustände sind an der Oberfläche lokalisiert und verschwinden bei Entfernung von dieser exponentiell.
- **Oberflächenresonanz:** Diese liegen vor, wenn sich die Eigenwerte energetisch mit denen des Kristalls gleicher Symmetrie überschneiden. Oberflächenresonanzen fallen im Kristall gedämpft oszillierend ab. Diese Zustände haben also eine deutlich größere Reichweite in den Kristall hinein als gebundene Oberflächenzustände.

## 4.1 Untersuchung von Kristallzuständen

In diesem Kapitel wird untersucht, wie die elektronische Bandstruktur von Kristallzuständen von den Parametern des Superzellenansatzes abhängt. Als Testsystem werden Siliziumschichten mit unterschiedlicher Schicht- und Vakuumdicke verwendet. Um keine Oberflächenzustände, sondern Kristallzustände zu betrachten, werden die freien Orbitale an den beiden Schichtgrenzen mit Wasserstoff abgesättigt. Als Beispiel ist die DFT-LDA Bandstruktur einer zehnlagen Siliziumschicht in Abbildung 4.1 dargestellt. Die direkte Bandlücke der Schicht ergibt sich als Differenz zwischen dem höchsten besetzten Zustand (highest occupied state, HOS) und dem tiefsten unbesetzten Zustand (lowest unoccupied state, LUS) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Wie man deutlich an der Projektion auf die Atomorbitale sehen kann, haben diese beiden Zustände nur einen verschwindenden Beitrag von den Wasserstoffatomen und sind damit die für diese Untersuchung benötigten Kristallzustände.

### 4.1.1 Parameterabhängigkeit in DFT-LDA

Beschreibt man eine Schicht mit DFT innerhalb der LDA, so ist das System elektrisch neutral, und die Dichte nimmt exponentiell von der Schichtgrenze ins Vakuum hin ab. Da die Dichte in der DFT die entscheidende Größe ist, ergibt sich damit nur eine sehr kurze Wechselwirkung durch das Vakuum hindurch. Dies wird in Tabelle 4.1 für eine Schicht aus vier Lagen numerisch bestätigt. Bereits eine Separation

---

<sup>1</sup>Die verschiedenen Bandlücken des projizierten Kristalls der Si(001)-Oberfläche sind in Anhang D in Abbildung D.6 dargestellt.

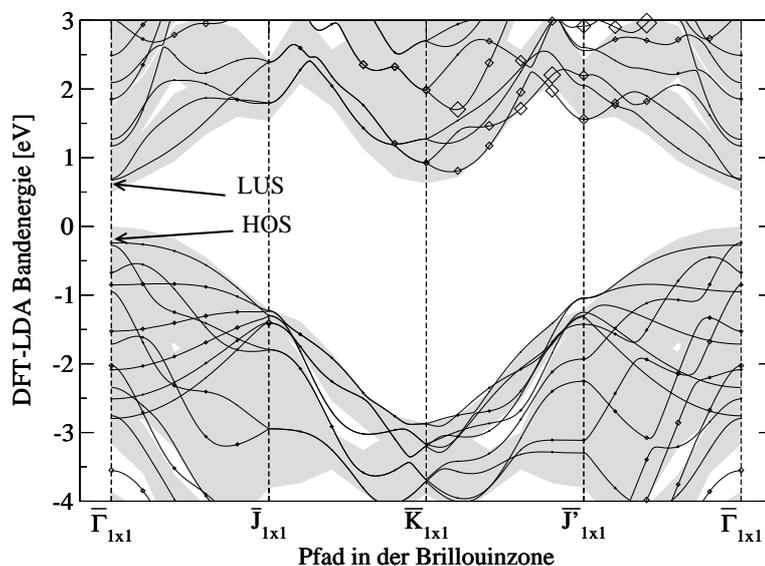


Abbildung 4.1: DFT-LDA Bandstruktur einer mit Wasserstoff abgesättigten zehnlagigen Siliziumschicht (schwarze Linien) zusammen mit der des projizierten Kristalls (grau unterlegt). Die Rauten sind das Ergebnis einer Projektion des jeweiligen Zustandes auf die Pseudo-Atomorbitale des Wasserstoffs. Die Details der Projektion sind Anhang I.3, die Konvergenzparameter Anhang G.3 und die Anpassung der Kristallbänder an die der Schicht Anhang F.1 zu entnehmen.

von 5 Bohr ist ausreichend für ein konvergiertes Ergebnis der Bandlücke. Hierbei bedeutet konvergiert, dass keine Abhängigkeit von  $d_v$  mehr besteht. Es muss an dieser Stelle aber darauf hingewiesen werden, dass diese Aussage nur für Systeme ohne permanenten Dipol gültig ist. Andernfalls ist die Wechselwirkung durchs Vakuum langreichweitig und muss korrigiert werden (Dipol-Korrektur) [106].

Im Gegensatz zur Vakuumdicke, hat die Schichtdicke in DFT-LDA auf die Bandlücke von delokalisierte Kristallzustände immer einen großen Einfluss. Um dies zu verstehen betrachte man die Wellenfunktionen des HOS als Funktion der Schichtdicke (siehe Abbildung 4.2). Die Einteilchen-Wellenfunktionen sind über die gesamte Schicht delokalisiert, wobei das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit sich in der Mitte der Schicht befindet. Da die Wellenfunktionen auf ein Elektron normiert

$d_v$ [Bohr]	5	10	20	30
$E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}$ [eV]	1,96	1,98	1,99	1,99

Tabelle 4.1: Abhängigkeit der direkten Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt von der Vakuumdicke für eine vier Lagigen Siliziumschicht. Die Konvergenzparameter sind Anhang G.2 zu entnehmen.

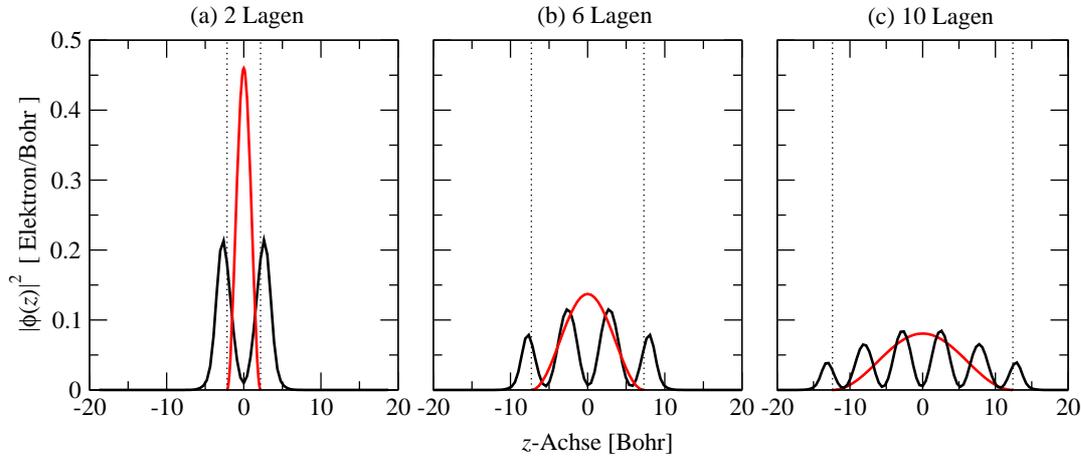


Abbildung 4.2: In  $xy$ -Ebene gemitteltes Wellenfunktionsquadrat entlang der  $z$ -Achse für eine Schicht aus (a) zwei Lagen, (b) sechs Lagen und (c) zehn Lagen. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht dem HOS am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die rote durchgezogene Linie entspricht dem Quadrat der Wellenfunktion eines Teilchens im eindimensionalen Kasten (4.1). Die gepunkteten vertikalen Linien entsprechen den Grenzen der Schicht (berechnet ausgehend von der Mitte der Si-H-Bindung auf beiden Seiten).

sind, nimmt deren Amplitude mit der Schichtdicke ab. Die Schichtdicke wird damit auf die Bandlücke so lange einen Einfluss haben, bis sich in der Mitte der Schicht eine sich nicht mehr vom Kristall zu unterscheidende Wellenfunktion ausgebildet hat. Die Einhüllende des Wellenfunktionsquadrats wird ab einer Schichtdicke von sechs Lagen gut durch das Quadrat der Grundzustands-Wellenfunktion eines Teilchens im eindimensionalen Kasten der Länge  $d_s$  beschrieben

$$\phi(z) = \sqrt{\frac{2}{d_s}} \cos\left(\frac{\pi z}{d_s}\right) . \quad (4.1)$$

Der Effekt der Schichtdicke auf die Bandlücke ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der Grenzwert für eine unendlich dicke Schicht entspricht der direkten Bandlücke des projizierten Kristalls, d.h der Differenz zwischen den grau schraffierten Bereichen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in Abbildung 4.1. Der Schichtdicken-Effekt ist bei der Beschreibung einer Bandlücke aus Kristallzuständen im Superzellenansatz nicht zu unterschätzen: Während eine Schicht aus zehn Lagen noch 400 meV vom Wert einer unendlichen dicken Schicht abweicht, sind es für 30 Lagen immerhin noch 80 meV.

#### 4.1.2 Parameterabhängigkeit innerhalb der $G_0W_0$

Im Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung wird die Propagation eines Testteilchens (zusätzliches negatives Elektron oder positives Loch) durch das wechselwirkende Vielteilchen-

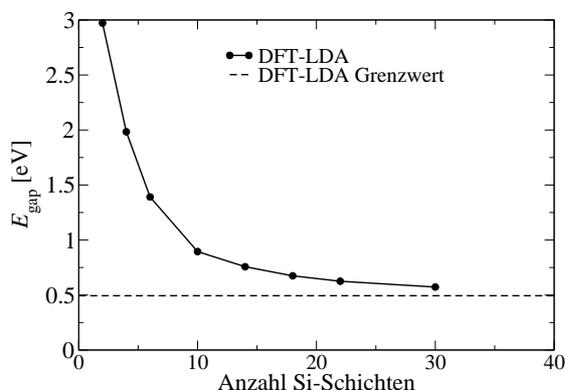


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der direkten Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt von der Anzahl an Siliziumschichten.

System beschrieben (vgl. Definition der Green-Funktion in Gleichung (2.45)). Dies hat zur Folge, dass das System im Gegensatz zur DFT-LDA nicht mehr elektrisch neutral ist. In diesem Abschnitt wird diskutiert, welche Auswirkung dies auf die Parameterabhängigkeit im Superzellenansatz hat. Die Diskussion wird auf verschiedenen Ebenen geführt: Zunächst wird ein einfaches elektrostatisches Bild entworfen, danach wird sich dem Problem innerhalb des  $G_0W_0$ -Formalismus gewidmet, um dann mit einer Interpretation durch Feynman-Diagramme abzuschließen.

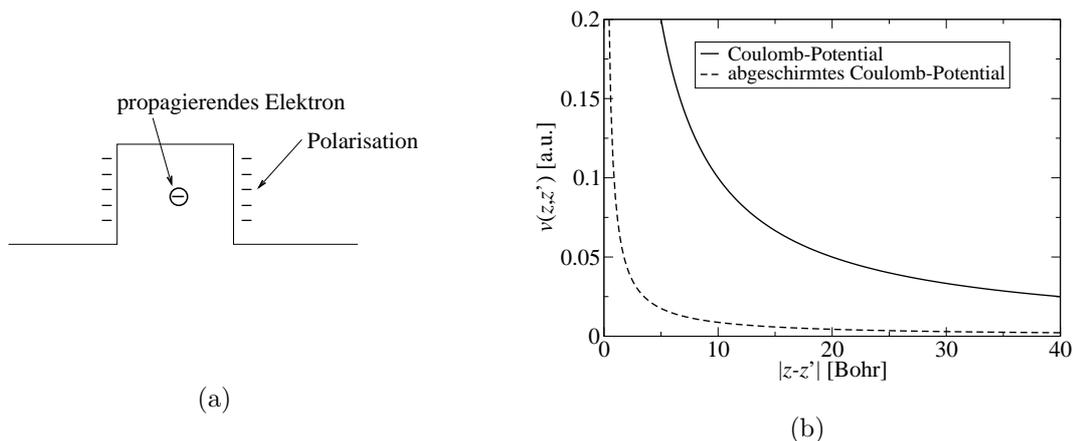


Abbildung 4.4: (a) Isolierte Schicht mit propagierendem Elektron. Gezeigt ist die durch die Begrenzung der Schicht verursachte Oberflächenpolarisation. (b) Darstellung der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials und des mit der dielektrischen Konstanten von Silizium ( $\epsilon=11,4$ ) abgeschirmten Coulomb-Potentials (das Elektron ist bei  $z' = 0$  lokalisiert).

Man betrachte zunächst in Abb. 4.4(a) eine isolierte Schicht, in der sich als propagierendes Testteilchen ein Elektron befindet. Wie in Abb. 4.2 gezeigt, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des HOS in der Mitte der Schicht am größten. Es ist deshalb eine gute Näherung anzunehmen, dass sich das Elektron innerhalb der isolierten Schicht befindet. Aufgrund der Begrenzung des Systems kommt es, da die abgeschirmte Wechselwirkung noch nicht abgefallen ist, zur Ausbildung einer Polarisationsladung auf der Oberfläche der Schicht, und das System ist von  $d_s$  abhängig. Aus Abbildung 4.4(b) ist ersichtlich, dass der Effekt für realistische Schichtdicken (z.B. acht Lagen Silizium, dies entspricht  $d_s \approx 20$  Bohr) relevant ist. Im Fall von periodisch fortgesetzten Zellen wird der Polarisierungseffekt durch Induktion von Dipolen in benachbarten Schichten fortgesetzt (siehe Abbildung 4.5). Damit ergibt sich eine zusätzliche Abhängigkeit des Systems von  $d_v$ .

Um diese Effekte innerhalb des  $GW$ -Formalismus zu diskutieren, benötigt man den Ausdruck für die Selbstenergie im Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') e^{i\omega'\delta} d\omega' \quad (4.2)$$

und die Entwicklung der abgeschirmten Wechselwirkung

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d^3r_1 d^3r_2 v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) W(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'; \omega) . \quad (4.3)$$

Durch Kombination dieser beiden Gleichungen erhält man zwei Beiträge für die Selbstenergie, den Austauschanteil  $\Sigma_x$  (erster Summand) und den Korrelationsanteil

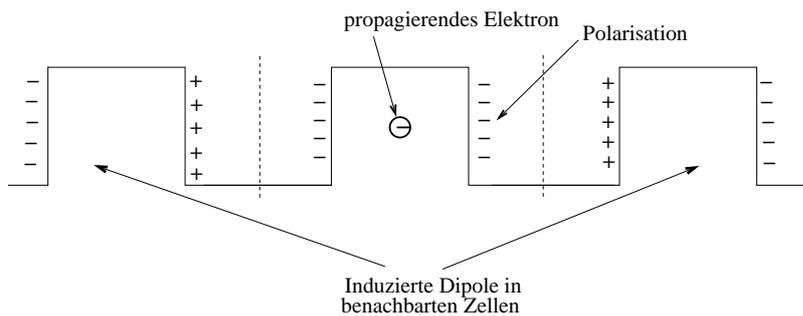


Abbildung 4.5: Induktion von Dipolen in benachbarten Schichten durch das propagierende Elektron innerhalb der Wechselwirkungszelle (dieser Begriff wurde bei der Darstellung der Numerik des *space-time*-Programms im Abschnitt 3.2.1 eingeführt). Wie im Text dargestellt, ist aufgrund der Form des HOS die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Mitte einer Schicht am höchsten.

$\Sigma_c$  (zweiter Summand)

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= \frac{i}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\omega'\delta} d\omega' \\ &+ \frac{i}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega') W(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'; \omega') d\omega' d^3r_1 d^3r_2 . \end{aligned} \quad (4.4)$$

Der Austauschanteil besteht aus einer Faltung der Einteilchen-Green-Funktion mit dem Coulomb-Potential im Frequenzraum. Dagegen besteht der Korrelationsanteil aus einer Faltung der Einteilchen-Green-Funktion mit dem Coulomb-Potential, der Polarisation und der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung über den gesamten Ortsraum und die Frequenz. Daraus ergeben sich für die Parameterabhängigkeit die folgenden Konsequenzen:

- $d_s$ : Da die Einteilchen-Zustände von der Schichtdicke abhängen (Abbildung 4.2-4.3) und  $G_0$  sich direkt aus diesen berechnet [vergleiche Gleichung (2.55) bzw. (3.22)], ergibt sich damit eine Abhängigkeit sowohl des Austausch- als auch Korrelationsanteils von der Schichtdicke.
- $d_v$ : Da der Austauschanteil nicht eine Faltung über den gesamten Raum beinhaltet, zeigt dieser unter der Voraussetzung von exponentiell im Vakuum abfallenden DFT-LDA-Wellenfunktion nur eine geringe Abhängigkeit von der Vakuumdicke  $d_v$ . Dagegen werden im Korrelationsanteil aufgrund der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials und der Faltung über den gesamten Raum Zellen in  $z$ -Richtung miteinander gekoppelt. Es ergibt sich somit ein starke Abhängigkeit von der Vakuumdicke für den Korrelationsteil.

Mit Hilfe von Feynman-Diagrammen sind diese Effekte in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Korrelationsanteil der Selbstenergie erzeugt Polarisationsblasen in den benachbarten Schichten. Diese können mit den induzierten Dipolen im elektrostatischen Bild (Abbildung 4.5) identifiziert werden. Der Austauschanteil<sup>2</sup> dagegen ist auf eine Schicht begrenzt.

### 4.1.3 Modell zur Beschreibung der Parameterabhängigkeit

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich in einem Modell die Parameterabhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur innerhalb von  $G_0W_0$  beschreiben lässt. Das Modell ist eine Erweiterung der Arbeit von Delerue, Allan und Lannoo [107], in der die Abhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur von der Schichtdicke untersucht wurde. Um das Modell herzuleiten, werden in einem ersten Schritt zunächst die einzelnen

<sup>2</sup>Dies gilt natürlich auch für den Selbstwechselwirkungs-Term in der Hartree-Theorie.

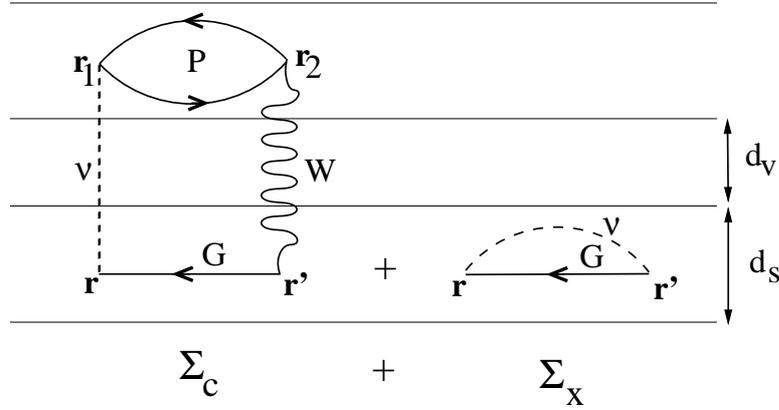


Abbildung 4.6: Austausch- und Korrelationsanteil der Selbstenergie mit Hilfe von Feynman-Diagrammen im Superzellenansatz. Die Propagation des Elektrons erzeugt für den Korrelationsbeitrag eine Polarisation in der nächsten Nachbarschicht. Entsprechend werden Polarisationen in allen Schichten erzeugt (nicht dargestellt).

Beiträge der Quasiteilchen-Bandlücke analysiert. Der Beitrag, der eine Parameterabhängigkeit in  $G_0W_0$  zeigt, wird dann mit dem Modell beschrieben.

Die Quasiteilchen-Bandlücke ergibt sich im DFT(LDA)+ $G_0W_0$ -Konzept als Summe aus DFT(LDA)-Bandlücke und Quasiteilchen-Korrektur

$$E_{\text{gap}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) = E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}(d_s, d_v) + \Delta^{\text{QP}}(d_s, d_v) . \quad (4.5)$$

Hierin beinhaltet  $E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}$  sowohl den Oberflächen- als auch Kristallbeitrag des Austausch-Korrelationspotentials. Die Quasiteilchen-Korrektur wiederum ergibt sich als Differenz aus den mit der Wellenfunktion des höchsten Valenzbands  $\phi_v$  und des niedrigsten Leitungsbands  $\phi_c$  ausgewerteten Matrixelementen der Selbstenergie<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} \Delta^{\text{QP}}(d_s, d_v) &= \langle \phi_c(\mathbf{r}) | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_c) - v_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \phi_c(\mathbf{r}') \rangle \\ &- \langle \phi_v(\mathbf{r}) | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_v) - v_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \phi_v(\mathbf{r}') \rangle . \end{aligned} \quad (4.6)$$

Unter Berücksichtigung der Selbstenergie im Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung (4.2) und unter Trennung der abgeschirmten Wechselwirkung  $W_0$  in einen Kristallbeitrag  $W_{\text{bulk}}$  und einen Oberflächenbeitrag  $W_s$  (siehe Abbildung 4.7), lässt sich die Selbstenergie ebenfalls in einen Kristallbeitrag

$$\Sigma_{\text{bulk}} = iG^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) W_{\text{bulk}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \quad (4.7)$$

<sup>3</sup>Natürlich sind auch  $\Sigma$ ,  $W$  und  $v_{\text{XC}}$  parametrisch von  $d_s$  und  $d_v$  abhängig. Der Übersicht halber werden diese Parameter aber in den Formeln weggelassen.

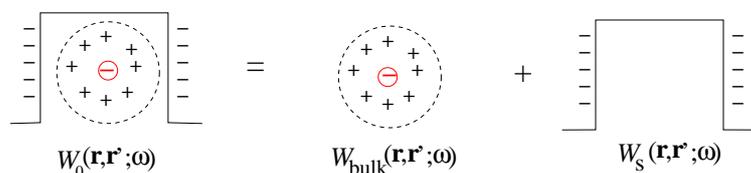


Abbildung 4.7: Zerlegung der abgeschirmten Wechselwirkung  $W$  in den Kristallbeitrag  $W_{\text{bulk}}$  und den Oberflächenbeitrag  $W_s$ .

und einen Oberflächenbeitrag

$$\Sigma_s = iG^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)W_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) \quad (4.8)$$

zerlegen. Die Quasiteilchen-Bandlücke besteht demzufolge aus drei Beiträgen

$$E_{\text{gap}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) = E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}(d_s, d_v) + \Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}} + \Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v) . \quad (4.9)$$

Hierin ist

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}} &= \langle \phi_c(\mathbf{r}) | \Sigma_{\text{bulk}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_c) - v_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \phi_c(\mathbf{r}') \rangle \\ &\quad - \langle \phi_v(\mathbf{r}) | \Sigma_{\text{bulk}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_v) - v_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \phi_v(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

der Kristallbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur und

$$\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v) = \langle \phi_c(\mathbf{r}) | \Sigma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) | \phi_c(\mathbf{r}') \rangle - \langle \phi_v(\mathbf{r}) | \Sigma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) | \phi_v(\mathbf{r}') \rangle \quad (4.11)$$

der Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur. Da  $E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}$  als auch  $\Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}}$  mit den in Kapitel 3 beschriebenen DFT- und  $G_0W_0$  *ab-initio* Programmen berechnet werden, muss nur der Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur  $\Delta_s^{\text{QP}}$  hier in einem Modell beschrieben werden.

Um ein solches Modell zu entwickeln, wird eine erste Näherung verwendet. Der Oberflächenbeitrag der Selbstenergie wird durch die Selbstenergie im Rahmen der statischen COHSEX-Näherung [7, 77] ersetzt

$$\Sigma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \approx \Sigma_s^{\text{COHSEX}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Sigma_s^{\text{COH}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Sigma_s^{\text{SEX}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (4.12)$$

Die statische COHSEX-Näherung besteht aus zwei Termen, dem Anteil von *Coulomb hole* (COH) und *screened exchange* (SEX)

$$\Sigma_s^{\text{COH}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')W_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.13)$$

$$\Sigma_s^{\text{SEX}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\sum_{n=1}^{\text{occ}} \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')W_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (4.14)$$

Der COH-Term der Selbstenergie entspricht der Wechselwirkung eines Elektrons mit dem induzierten Potential der anderen Elektronen, der SEX-Term entspricht der statischen abgeschirmten Austauschwechselwirkung. Die statische Näherung ist nur dann gut, wenn die Selbstenergie für Zustände nahe der Fermi-Energie ausgewertet wird. Dies ist in (4.11) für das höchste Valenzband und das tiefste Leitungsband erfüllt.

Im Rahmen dieser Näherung sind nun die Matrixelemente zur Bestimmung des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur (4.11) auszuwerten. Hierbei wird in den Argumenten nur die  $z$ -Komponente berücksichtigt, die bezüglich der Parameterabhängigkeit entscheidend ist. Unter Berücksichtigung der Vollständigkeitsrelation

$$\left( \sum_{n=1}^{\text{all}} \phi_n(z) \phi_n^*(z') \right) - \delta(z - z') = 0 \quad , \quad (4.15)$$

für das Matrixelement des höchsten Valenzbands, wird für den Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur erhalten

$$\begin{aligned} \Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v) &= \frac{1}{2} \langle \phi_c(z) | W_s(z, z) | \phi_c(z) \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_v(z) | W_s(z, z) | \phi_v(z) \rangle \quad (4.16) \\ &- \sum_{n=1}^{\text{occ}} \int \int \phi_c^*(z) \phi_n(z) W_s(z, z') \phi_n^*(z') \phi_c(z') d^3 r' d^3 r \\ &+ \sum_{n=\text{occ}+1}^{\text{all}} \int \int \phi_v^*(z) \phi_n(z) W_s(z, z') \phi_n^*(z') \phi_v(z') d^3 r' d^3 r \quad . \end{aligned}$$

Bevor man versucht diese Matrixelemente auszuwerten, ist es sinnvoll etwas über den Oberflächenbeitrag der abgeschirmten Wechselwirkung  $W_s$  zu lernen: Dieser entspricht der abgeschirmten Wechselwirkung eines durch ein Elektron  $q$  induzierten Potentials mit einem Elektron  $q'$ . Sowohl  $q$  als auch  $q'$  können sich innerhalb oder außerhalb der Schicht befinden. Unter der näherungsweise Annahme einer scharfen Grenze zwischen Schicht und Vakuum kann das induzierte Potential mit der Methode der Spiegelladungen beschrieben werden. Der Ausdruck für den Oberflächenbeitrag der abgeschirmten Wechselwirkung lautet<sup>4</sup>

$$W_s(z, z') = v_{\text{ind}}(z, z') q' = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{n \neq 0} \frac{q_n}{|z_n(z) - z'|} q' \quad . \quad (4.17)$$

Hierin ist  $q_n$  der Wert der Spiegelladung und  $z_n(z)$  deren Position. In Anhang C wird im Detail erläutert wie diese unter Ausnutzung der Stetigkeitsbedingung des elektrischen Felds  $\mathbf{E}$  und der dielektrischen Verschiebung  $\mathbf{D}$  an der Grenzfläche der Schicht bestimmt werden. Das induzierte Potential ist für den Fall  $z = z'$  in Abbildung 4.8 und für den Fall  $z \neq z'$  in Abbildung 4.9 dargestellt.

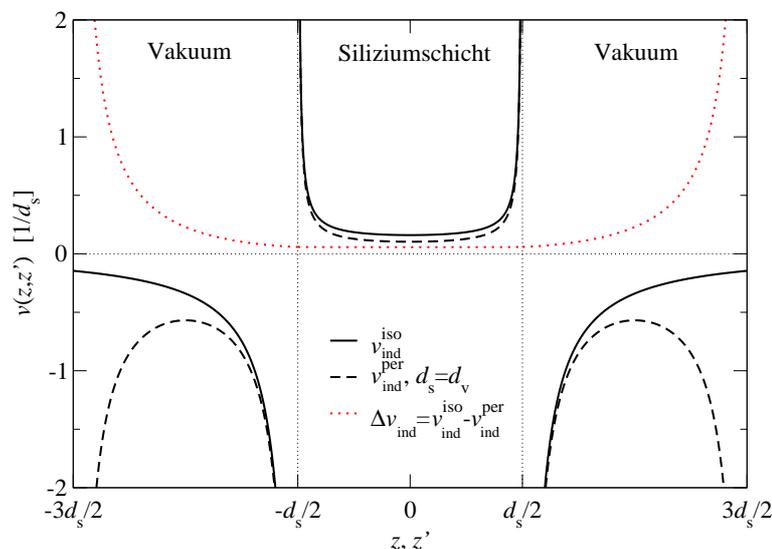


Abbildung 4.8: Das durch ein Elektron sowohl innerhalb als auch außerhalb einer Siliziumschicht induzierte Potential für den Fall  $z = z'$ . Die Schicht hat eine Dicke  $d_s$  und es wird die experimentelle dielektrische Konstante von  $\epsilon = 11,4$  verwendet. Die durchgezogene Linie entspricht dem induzierten Potential der einzelnen Schicht, die gestrichelte Linie entspricht dem einer periodisch fortgesetzten Anordnung ( $d_s = d_v$ ). Die rote gepunktete Linie entspricht der Differenz der induzierten Potentiale  $\Delta v_{\text{ind}}$ . Diese ist im Gegensatz zu den Einzelpotentialen eine stetig differenzierbare, an der Schichtgrenze nicht singuläre und innerhalb der Schicht bezüglich  $z$  und  $z'$  konstante Funktion.

Zunächst wird das Potential für eine einzelne Schicht und den Fall  $z = z'$  diskutiert: Befindet sich das Elektron  $q$  links der Schicht, so wird die Schicht links positiv und rechts negativ polarisiert. Dies bewirkt ein anziehendes Potential auf ein sich links von der Schicht befindendes Elektron  $q'$ . Befindet sich das Elektron  $q$  dagegen innerhalb der Schicht, so wird die Schicht auf beiden Seiten negativ polarisiert. Dies bewirkt ein abstoßendes Potential auf ein sich innerhalb der Schicht befindendes Elektron  $q'$ . Aufgrund der scharfen Grenzfläche ist das Potential singulär an der Schichtgrenze. Im Fall der periodisch fortgesetzten Schicht, wird das induzierte Potential innerhalb der Schicht abgesenkt. Für einen kleinen Bereich außerhalb der Schicht unterscheiden sich die induzierten Potentiale der isolierten und periodisch fortgesetzten Schicht zunächst kaum. Es liegt hier aufgrund der Grenzfläche eine Singularität vor. Weiter außerhalb unterscheiden sich die Potentiale dagegen stark: Im Fall der isolierten Schicht fällt das induzierte Potential langsam auf Null ab, im Fall der periodisch fortgesetzten Schicht ergibt sich ein anziehendes Potential durch

<sup>4</sup>Der Index  $n = 0$  ist nicht erlaubt, weil  $q_0$  dem Elektron  $q$  entspricht, welches das Potential induziert.

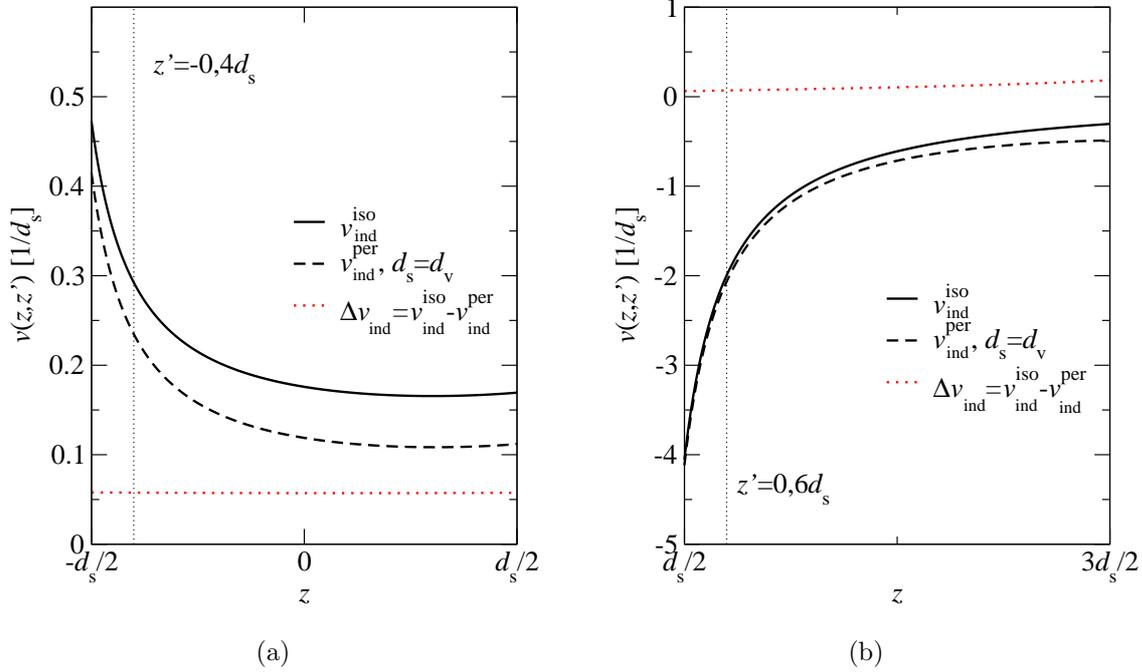


Abbildung 4.9: (a) Das durch ein Elektron innerhalb der Schicht induzierte Potential für den Fall  $z' = -0,4d_s$ . (b) Das durch ein Elektron innerhalb des Vakuums induzierte Potential für den Fall  $z' = +0,6d_s$ . Wie im Fall  $z = z'$  (vergleiche Abbildung 4.8), ist auch in (a) die Differenz der Potentiale innerhalb der Schicht eine Konstante.

den Einfluss der nächsten Schicht. Da sich die induzierten Potentiale im isolierten und periodisch fortgesetzten Fall im Bereich einer Schicht ähneln, lohnt es sich die Differenz näher zu untersuchen. Diese ist als rote punktierte Linie in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Differenz ist im Gegensatz zu den Einzelpotentiale eine stetig differenzierbare, an der Schichtgrenze nicht singuläre und innerhalb der Schicht bezüglich  $z$  und  $z'$  konstante Funktion.

Nun wird der Fall  $z \neq z'$  anhand von zwei Beispielen diskutiert. In Abbildung 4.9(a) befindet sich das Elektron  $q'$  in der linken Hälfte der Schicht. Dargestellt ist das induzierte Potential innerhalb der Schicht. Auf die Ladung  $q'$  wirkt ein abstoßendes Potential, welches zur linken Grenzfläche hin ansteigt, aber nicht singulär wird. Die Differenz der induzierten Potentiale  $\Delta v_{\text{ind}}$  ist wie im Fall  $z = z'$  innerhalb der Schicht eine Konstante. In Abbildung 4.9(b) befindet sich das Elektron  $q'$  dagegen im Bereich des Vakuums und nahe der Schicht. Dargestellt ist das induzierte Potential im Bereich des Vakuums. Auf das Elektron  $q'$  wirkt eine anziehendes Potential. Die Differenz des induzierten Potentials ist nahe der Schicht weitgehend ein Konstante.

Damit ergibt sich als sehr wichtiges Zwischenresultat: Die Matrixelemente aus Gleichung (4.16) können, aufgrund der Singularitäten im induzierten Potential, mit den realistischen Wellenfunktionen (HOS und LUS in Abbildung 4.2) nicht ohne weitere Näherungen ausgewertet werden. Allerdings besteht innerhalb der Schicht der Unterschied im induzierten Potential, zwischen dem isolierten und periodisch fortgesetzten Fall, aber nur in einer Konstanten. Diese Tatsache wird im folgenden ausgenutzt, um den Oberflächenbeitrag der abgeschirmten Wechselwirkung  $W_s$  in verschiedene Anteile zu zerlegen. Zunächst wird für den Unterschied von  $W_s$  zwischen einer einzelnen und einer periodisch fortgesetzten Schicht geschrieben

$$\begin{aligned}\Delta W_s(z, z') &= [v_{\text{ind}}^{\text{iso}}(z, z') - v_{\text{ind}}^{\text{per}}(z, z')] q' \\ &= \Delta v_{\text{ind}}(z, z') q' .\end{aligned}\quad (4.18)$$

Die Differenz des induzierten Potentials wird nun in einen bezüglich  $z$  und  $z'$  konstanten Periodizitätsbeitrag  $\Delta v_{\text{ind}}^{\text{pc}}$  (dieser entspricht dem konstanten Potential innerhalb der Schicht) und in einen von  $z$  und  $z'$  abhängigen Restbeitrag  $\Delta v_{\text{ind}}^{\text{pr}}$  (dieser ist ausschließlich im Vakuum ungleich Null) zerlegt (siehe Abbildung 4.10). Damit ergibt sich  $\Delta W_s$  als Summe aus Periodizitätsbeitrag und Restbeitrag der abgeschirmten Wechselwirkung

$$\begin{aligned}\Delta W_s(z, z') &= [\Delta v_{\text{ind}}^{\text{pc}} + \Delta v_{\text{ind}}^{\text{pr}}(z, z')] q' \\ &= \Delta W_{\text{pc}} + \Delta W_{\text{pr}}(z, z') .\end{aligned}\quad (4.19)$$

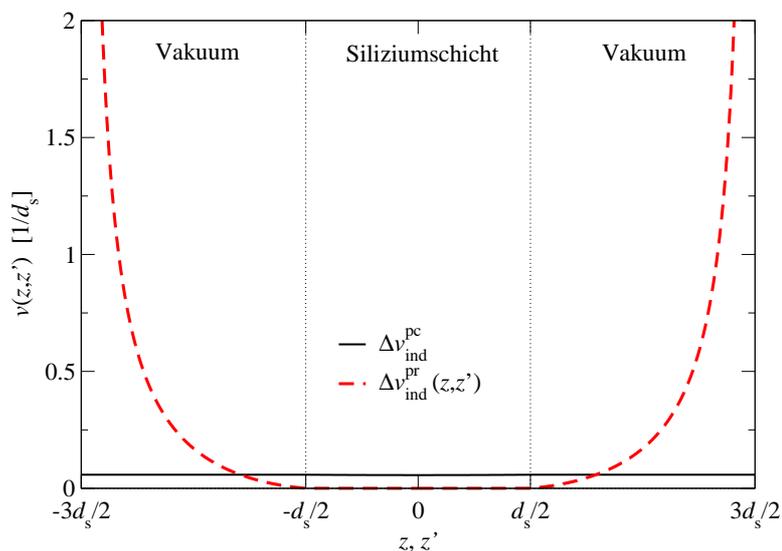


Abbildung 4.10: Darstellung des Periodizitäts- und Restbeitrags des induzierten Potentials. Im Gegensatz zum Restbeitrag ist der Periodizitätsbeitrag eine von  $z$  und  $z'$  unabhängige Konstante.

Wertet man nun die Matrixelemente (4.16) mit  $\Delta W_s$  aus, so erhält man den Unterschied im Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur zwischen einer einzelnen  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  und einer periodisch fortgesetzten Schicht  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v)$ . Dieser Unterschied beschreibt, wie weit man vom Resultat mit unendlicher Vakuumdicke entfernt ist. Unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Wellenfunktionen ergibt sich für die mit  $\Delta W_s$  ausgewerteten Matrixelemente gemäß Gleichung (4.16)

$$\begin{aligned}
\underbrace{\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)}_{\text{isoliert}} - \underbrace{\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v)}_{\text{periodisch}} &= \underbrace{\frac{1}{2}\langle\phi_c(z)|\Delta W_{\text{pc}}|\phi_c(z)\rangle}_{\frac{1}{2}\Delta W_{\text{pc}}} + \underbrace{\frac{1}{2}\langle\phi_v(z)|\Delta W_{\text{pc}}|\phi_v(z)\rangle}_{\frac{1}{2}\Delta W_{\text{pc}}} \quad (4.20) \\
&- \underbrace{\sum_{n=1}^{\text{occ}} \int \int \phi_c^*(z)\phi_n(z)\Delta W_{\text{pc}}\phi_n^*(z')\phi_c(z')d^3r'd^3r}_{=0} \\
&+ \underbrace{\sum_{n=\text{occ}+1}^{\text{all}} \int \int \phi_v^*(z)\phi_n(z)\Delta W_{\text{pc}}\phi_n^*(z')\phi_v(z')d^3r'd^3r}_{=0} \\
&+ \frac{1}{2}\langle\phi_c(z)|\Delta W_{\text{pr}}(z, z)|\phi_c(z)\rangle + \frac{1}{2}\langle\phi_v(z)|\Delta W_{\text{pr}}(z, z)|\phi_v(z)\rangle \\
&+ \sum_{n=1}^{\text{occ}} \int \int \phi_c^*(z)\phi_n(z)\Delta W_{\text{pr}}(z, z')\phi_n^*(z')\phi_c(z')d^3r'd^3r \\
&+ \sum_{n=\text{occ}+1}^{\text{all}} \int \int \phi_v^*(z)\phi_n(z)\Delta W_{\text{pr}}(z, z')\phi_n^*(z')\phi_v(z')d^3r'd^3r \\
&= \underbrace{\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v)}_{\Delta W_{\text{pc}}} + \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v, \phi) \quad (4.21)
\end{aligned}$$

Damit ist also gezeigt, dass sich der Unterschied zwischen einer isolierten und periodisch fortgesetzten Schicht als Summe aus Periodizitäts- und Restbeitrag  $\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}} + \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}$  der Quasiteilchen-Korrektur ergibt. Darüber hinaus ist der Periodizitätsbeitrag im Gegensatz zum Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur nicht von der Wellenfunktion des Systems abhängig. Der Restbeitrag ist über die Spiegelladungen zwar sowohl von  $d_s$  als auch von  $d_v$  abhängig, überwiegen wird aber die Abhängigkeit von der Vakuumdicke. Nach Definition der Beiträge Periodizitäts- und Restbeitrag wird nun der Ausdruck für die Quasiteilchen-Bandlücke (4.9) modifiziert<sup>5</sup>

$$E_{\text{gap}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) = E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}(d_s, d_v) + \Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}} + \Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty) - \Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) - \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) \quad (4.22)$$

<sup>5</sup>In Gleichung (4.21) wurde im Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur im Argument die Wellenfunktion  $\phi$  geschrieben. Nachdem klar ist, dass dieser Beitrag von der Wellenfunktion abhängig ist, wird  $\phi$  der Übersicht halber im Folgenden wieder weggelassen.

Damit sind alle Beiträge, die zur Quasiteilchen-Bandlücke beitragen identifiziert. Im nächsten Abschnitt wird zunächst gezeigt, wie der Term  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v)$  für die isolierte Schicht bestimmt wird. Wie der Oberflächenbeitrag der periodisch fortgesetzten Schicht  $\Delta_s^{\text{QP}}$  und damit  $\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}$  bestimmt und schließlich  $\Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v)$  behandelt wird, ist Gegenstand der darauf folgenden Abschnitte.

### 4.1.3.1 Betrachtung der isolierten Schicht

Für eine isolierte Schicht sind  $\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}$  und  $\Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}$  per Konstruktion Null. Des weiteren gilt, wie Abbildung 4.2 zeigt, dass unter der Voraussetzung, dass nur Kristallzustände vorliegen, die Wellenfunktion des höchsten besetzten Zustands mit der Wellenfunktion eines Teilchens im eindimensionalen Kasten (4.1) beschrieben werden kann. Für den tiefsten unbesetzten Zustand gilt dies ebenfalls, weil sich die Anzahl der Knoten nur um eins erhöht. Die Näherung mit der Wellenfunktion eines Teilchens im eindimensionalen Kasten ist ab etwa sechs Lagen erfüllt. Der große Vorteil der Cosinus-Wellenfunktion besteht darin, dass diese an der Schichtgrenze Null ist, und damit die Singularität der abgeschirmten Wechselwirkung bei der Auswertung der Matrixelemente (4.16) aufgehoben wird. Wie bereits diskutiert, befindet sich das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit einer Kristallwellenfunktion in der Mitte der Schicht. Wie Abbildung 4.8 zeigt, ist das induzierte Potential in der Schichtmitte weitgehend konstant. Damit sind die SEX-Beiträge, d.h. das dritte und vierte Integral in (4.16) in guter Näherung Null. Damit vereinfacht sich (4.16) zu

$$\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty) = \langle \phi(z) | W_s(z, z) | \phi(z) \rangle = \langle \phi(z) | v_{\text{ind}}^{\text{iso}}(z, z) | \phi(z) \rangle q' , \quad (4.23)$$

wobei hier  $\phi(z)$  der Cosinus-Wellenfunktion entspricht. In Anhang C.2 wird die Formel zur Bestimmung der Position der Spiegelladungen (C.6) erläutert. Zusammen mit Gleichung (4.17) erhält man für das innerhalb der Schicht induzierte Potential die folgende Formel

$$v_{\text{ind}}^{\text{iso}}(z, z) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{n \neq 0}^{\infty} \frac{q_n^{\text{iso}}}{|nd_s + (-1)^n z - z|} \quad (4.24)$$

$$\approx \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{q_1^{\text{iso}}}{d_s - 2z} + \frac{q_1^{\text{iso}}}{d_s + 2z} + \frac{2}{d_s} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{q_n^{\text{iso}}}{n} \right] . \quad (4.25)$$

Die Umformung ist unter der Voraussetzung möglich, dass einerseits  $q_n = q_{-n}$  (dies ist aufgrund der Spiegelsymmetrie der Schicht sowohl für den isolierten als auch für den periodisch fortgesetzten Fall erfüllt) und andererseits mit der Näherung, dass das Potential von Spiegelladungen, die nicht direkt benachbart sind (d.h. ab  $n = 2$ ), nur mit dem ersten Taylorreihenglied berücksichtigt werden. In Abbildung 4.11 ist das gemäß Gleichung (4.24) ausgewertete induzierte Potential für den isolierten Fall

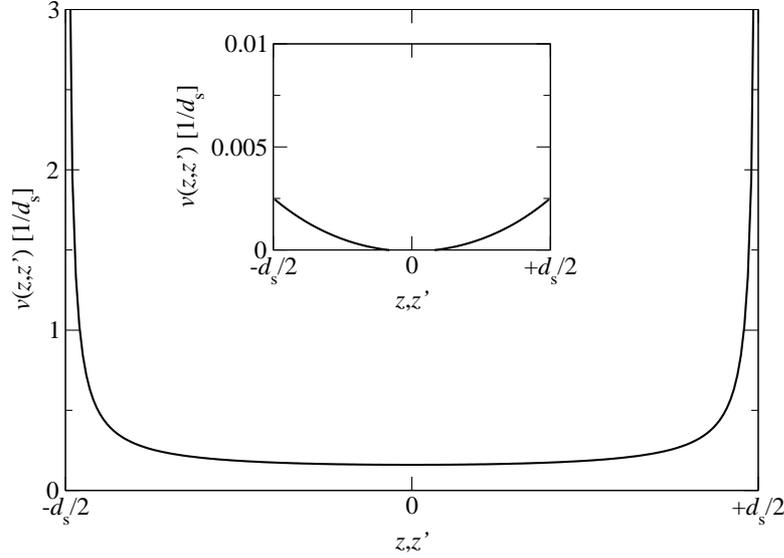


Abbildung 4.11: Das durch ein Elektron innerhalb einer isolierten Schicht der Dicke  $d_s$  induzierte Potential. Im Ausschnitt ist die Differenz zwischen dem mit dem ersten Taylorreihenglied genäherten (4.25) und dem numerisch konvergierten Potential (4.24) dargestellt. Der Unterschied ist immer kleiner als 1%.

dargestellt. Wie angesprochen variiert dieses Potential nur sehr wenig in der Schichtmitte und ist, aufgrund der scharfen Schichtgrenze zum Vakuum hin, singular für  $\pm d_s/2$ . Die Differenz zwischen dem mit dem ersten Glied der Taylorreihe approximierten und numerisch konvergiert ausgewerteten Potential ist im Ausschnitt von Abbildung 4.11 dargestellt. Diese Differenz ist im Vergleich mit dem numerisch konvergierten Potential immer kleiner als ein Prozent. Damit ist Gleichung (4.25) eine sehr gute Näherung.

Mit dem so bestimmten Potential wird das Matrixelement (4.23) für den Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur mit der Wellenfunktion (4.1) ausgewertet und das Integral numerisch (*Mathematica*) gelöst

$$\begin{aligned} \Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty) &= \frac{2q'q_1^{\text{iso}}}{\varepsilon} \underbrace{\int_{-d_s/2}^{d_s/2} \frac{1}{d_s} \cos^2\left(\frac{\pi z}{d_s}\right) \left[ \frac{1}{d_s - 2z} + \frac{1}{d_s + 2z} - \frac{2}{d_s} \right] dz}_{0,218827/d_s} + \frac{2q'}{\varepsilon d_s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q_n^{\text{iso}}}{n} \\ &= \frac{2q'}{\varepsilon d_s} \left[ 0,218827q_1^{\text{iso}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q_n^{\text{iso}}}{n} \right]. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Nur der erste Summand in Gleichung (4.26) ist explizit von der Form der Wellenfunktion abhängig. Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, dass die

Integration nur möglich ist, wenn die Grundzustands-Wellenfunktion eines Teilchens im eindimensionalen Kasten verwendet wird.

Für den Fall der isolierten Schicht gibt es für den Wert der Spiegelladungen gemäß (C.14) den folgenden einfachen Zusammenhang

$$q_n^{\text{iso}} = \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^{|n|} q = \xi^{|n|} q . \quad (4.27)$$

Damit kann die Summe in (4.26) mit

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n q}{n} = -\ln(1 - \xi) q \quad (4.28)$$

analytisch ausgewertet werden, und man erhält den folgenden Endausdruck für den Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur

$$\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty) = \frac{2q'}{\varepsilon d_s} \left[ 0, 218827 \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right) q - \ln \left( \frac{2}{\varepsilon + 1} \right) q \right] . \quad (4.29)$$

Diese Formel wurde ursprünglich von Delerue, Allan und Lannoo [107] hergeleitet. Das Ergebnis der Schichtdicken-Abhängigkeit ist in Abbildung 4.12 für Silizium mit der experimentellen dielektrischen Konstante von  $\varepsilon = 11,4$  dargestellt<sup>6</sup>.  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  ist antiproportional zur Schichtdicke und beträgt für eine Schicht aus zehn Lagen ungefähr 400 meV. Wie Abbildung 4.12 zu entnehmen ist, stimmt die Vorhersage des Modells ab ungefähr sieben Lagen besser als 100 meV mit verschiedenen *tight-binding*-Rechnungen [108], die bis zu drei nächste Nachbarn berücksichtigen, überein.

Um die Ursache für die Schichtdickenabhängigkeit zu verstehen, lohnt es sich die Wellenfunktion und das induzierte Potential für verschiedene Schichtdicken zu betrachten. Dies ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Wird die Schichtdicke verdoppelt, so verändert sich nicht nur die Wellenfunktion (die Wellenlänge wird größer und die Amplitude nimmt ab), sondern auch das durch das Elektron induzierte Potential (das Potential wird kleiner und wird für eine unendlich dicke Schicht in der Schichtmitte auf Null abfallen). Da die Änderung der Wellenfunktion bereits in Kapitel 4.1.1 herangezogen wurde, um die Schichtdicken-Abhängigkeit im DFT-LDA-Ansatz zu erklären, muss es zu einem großem Anteil die Änderung im induzierten Potential sein,

---

<sup>6</sup>Die theoretische dielektrische Konstante wird in der Literatur mit 10,63 [108, 109] angegeben. In dieser Arbeit wird mit den in Anhang D angegebenen Konvergenzparametern und der LDA für die theoretische (experimentelle) Gitterkonstante eine etwas höhere dielektrische Konstante von 12,02 (12,05) berechnet. Der Unterschied zwischen der in der Literatur dokumentierten theoretischen und der experimentellen dielektrischen Konstante von 11,4 beeinflusst das Ergebnis allerdings kaum [107], sodass in dieser Arbeit durchgehend die experimentelle dielektrische Konstante verwendet wird.

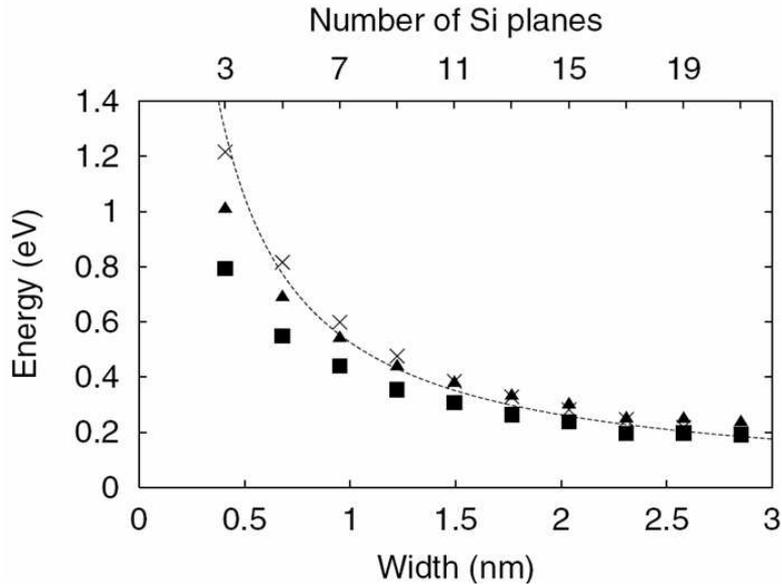


Abbildung 4.12: Abhängigkeit des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur einer isolierten Siliziumschicht von der Schichtdicke. Kreuze, Dreiecke und Quadrate entsprechen den Ergebnissen von verschiedenen *tight-binding* Rechnungen. Die gesamte Abbildung ist [107] entnommen.

die die Schichtdicken-Abhängigkeit in  $G_0W_0$  erklärt. Dies ist in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen physikalischen Ansätzen, die in DFT-LDA und  $G_0W_0$  beschrieben werden: In  $G_0W_0$  gibt es ein zusätzliches Elektron/Loch, welches ein von der Schichtdicke abhängiges Potential induziert.

#### 4.1.3.2 Betrachtung von periodisch fortgesetzten Schichten

Im Fall von periodisch fortgesetzten Schichten sind  $\Delta_{pc}^{QP}$  und  $\Delta_{pr}^{QP}$  von Null verschieden. Um diese Beiträge zu bestimmen, wird zunächst der Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur für eine periodisch fortgesetzte Schicht  $\Delta_s^{QP}(d_s, d_v)$  berechnet. Hierzu kann innerhalb des Modells der gleiche Formalismus wie im Fall der isolierten Schicht verwendet werden. Es ist bei der Berechnung des Potentials nur zu beachten, dass im Fall von periodisch fortgesetzten Schichten der Wert der höheren Spiegelladungen vom Verhältnis zwischen  $d_s$  und  $d_v$  abhängig ist (siehe Anhang C.3). Da sich die Spiegelladungen frühestens ab dem Index  $n = 3$  unterscheiden, ist Gleichung (4.26) auch für den periodisch fortgesetzten Fall gültig (natürlich muss  $q_n^{iso}$  durch  $q_n^{per}$  ersetzt werden). Allerdings kann die Summe nicht gemäß (4.28) analytisch

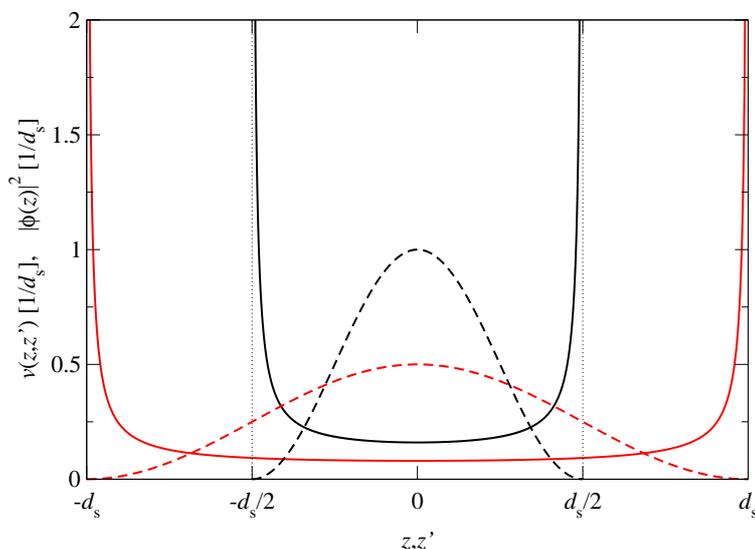


Abbildung 4.13: Das innerhalb einer isolierten Schicht induzierte Potential ( $z = z'$ ) bei Verdoppelung der Schichtdicke. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Potential, gestrichelt dargestellt sind die Quadrate der Modellwellenfunktion (4.1). Schwarze Linien entsprechen einer Schichtdicke  $d_s$ , rote Linien einer Schichtdicke  $2d_s$ .

ausgewertet und muss daher numerisch berechnet werden

$$\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v) = \frac{2q'}{\varepsilon d_s} \left[ 0, 218827 \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right) q + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q_n^{\text{per}}(d_s, d_v)}{n} \right]. \quad (4.30)$$

Damit ist der Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur im Fall von periodisch fortgesetzten Schichten vom Verhältnis von  $d_s$  und  $d_v$  abhängig. Die Parameterabhängigkeit von  $\Delta_s^{\text{QP}}$  ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Eine starke Abhängigkeit vom Vakuumabstand als auch von der Schichtdicke ist offensichtlich. Der absolute Wert der Vakuumabhängigkeit hängt parametrisch von der Schichtdicke ab, je kleiner  $d_s$ , desto größer der absolute Wert.

#### 4.1.3.3 Vergleich des Modells mit den *space-time* $G_0W_0$ *ab-initio*-Daten

Um die Güte des Modells zur Beschreibung des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur zu bestimmen, werden die Modelldaten mit  $G_0W_0$  *ab-initio*-Daten verglichen. Hierzu wird sowohl mit DFT-LDA als auch  $G_0W_0$  die direkte Bandlücke von Siliziumschichten mit den in Anhang G angegebenen Konvergenzparametern berechnet. Der Schichtbeitrag berechnet sich gemäß Gleichung (4.9) als

$$\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v) = E_{\text{gap}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) - E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}(d_s, d_v) - \Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}}. \quad (4.31)$$

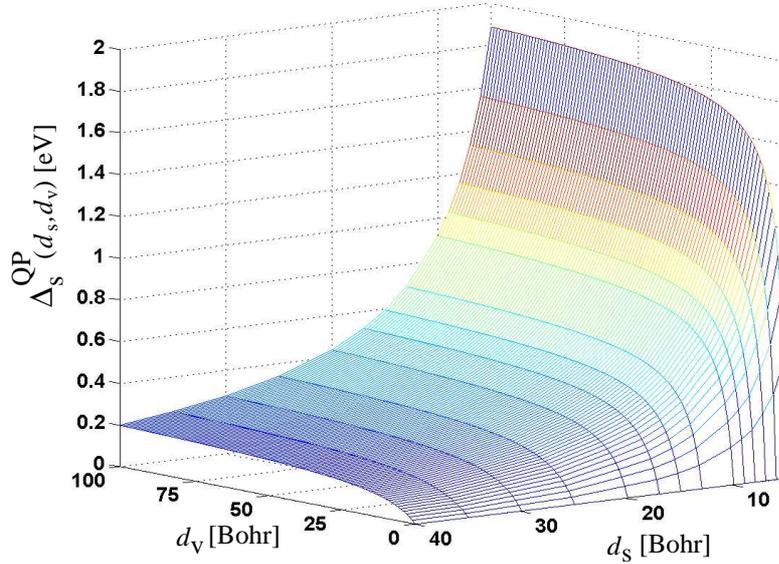


Abbildung 4.14: Abhängigkeit des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur einer periodisch fortgesetzten Siliziumschicht von der Schicht- und Vakuumdicke.

Die Quasiteilchen-Korrektur des Kristalls, d.h.  $\Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}} = 0,74$  eV wird mit den in Anhang D angegebenen Konvergenzparametern bestimmt. Der Vergleich zwischen dem Modell und den *ab-initio*-Resultaten ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, werden die freien Bindungen der Silizium-Atome mit Wasserstoff-Atomen abgesättigt. Dies macht es schwierig, die Schichtdicke genau zu definieren: Diese kann entweder als (a) der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen auf beiden Seiten, oder als (b) der Abstand zwischen den Silizium-Atomen auf beiden Seiten oder aber als (c) der Abstand zwischen der Mitte der Si-H-Bindungen definiert werden. Da der wichtigste Parameter für das Modell die Schichtdicke  $d_s$  ist, werden um Transparenz zu ermöglichen, alle drei Möglichkeiten dargestellt: Der grau dargestellte Bereich entspricht dem Unterschied zwischen den Definitionen (a) und (b), die durchgezogene Linie der Definition (c). Wie im Anhang C erläutert, wurde bei der Herleitung der Spiegelladungen die Annahme gemacht, dass der Vakuumabstand ein ganzzahliges Vielfaches der Schichtdicke sein muss. Um eine durchgezogene Linie für die Modelldaten darstellen zu können, werden die berechneten Modelldaten an die folgende Modellgleichung mit den Parametern  $a$  und  $b$  angepasst

$$\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v) \approx \frac{a d_v}{b d_v + 1} . \quad (4.32)$$

Diese Formel erfüllt die nötigen Grenzwerte, d.h. sie ist Null für  $d_v = 0$  und wird für  $d_v \rightarrow \infty$  konstant. Die Anpassung stimmt bis auf einige meV mit den berechneten Modelldaten überein und ist in Abbildung 4.15 als durchgezogene Linie dargestellt.

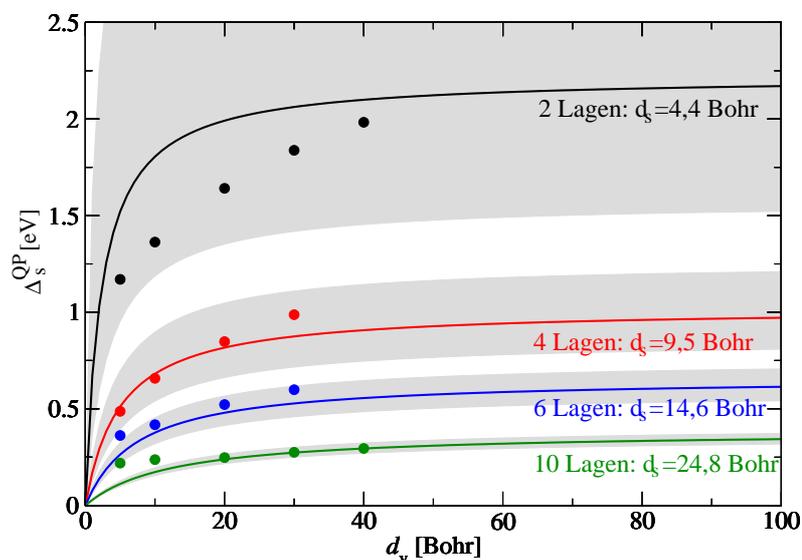


Abbildung 4.15: Vergleich des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur zwischen Modell- und *ab-initio*-Daten. Die Punkte sind die Ergebnisse einer  $G_0W_0$  *ab-initio*-Rechnung und die durchgezogene Linien entsprechen den Ergebnissen des Modells. Schwarz bedeutet zwei, rot vier, blau sechs und grün zehn Lagen Silizium Schichtdicke. Die Bedeutung des grau unterlegten Bereichs ist im Text erläutert.

Qualitativ stimmen die Ergebnisse des Modells mit den *ab-initio*-Daten für alle untersuchten Schichtdicken überein: 1.  $\Delta_s^{\text{QP}}$  hat eine positive Steigung als Funktion von  $d_v$ , 2.  $\Delta_s^{\text{QP}}$  konvergiert nur langsam mit dem Vakuumabstand und 3. die Vakuumabhängigkeit hängt parametrisch von der Schichtdicke ab, d.h. je kleiner  $d_s$ , desto größer ist diese. Dass eine quantitative Übereinstimmung nur für dicke Schichten (d.h. ab ungefähr sechs Lagen Silizium) vorliegt, ist nicht überraschend. Wie in Abbildung 4.2 gezeigt, stimmt die Modellwellenfunktion erst ab ungefähr sechs Lagen gut mit den Schichtwellenfunktionen überein. Darüber hinaus ist für sehr dünne Schichten die Annahme einer scharfen Schichtgrenze nicht gerechtfertigt. Die Abweichungen zwischen Modell und *ab-initio*-Daten für Vakuumdicken kleiner gleich 10 Bohr erklären sich durch den Überlapp von Wellenfunktionen, die im Modell nicht beschrieben werden. Siehe hierzu ebenfalls Abbildung 4.2.

#### 4.1.3.4 Bestimmung des Periodizitätsbeitrags

Für Kristall-Schichtsysteme ist die Bestimmung des Periodizitätsbeitrags  $\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}$  und des Restbeitrags  $\Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}$  gemäß Gleichung (4.21) nicht zwingend nötig. Da  $\Delta_s^{\text{QP}}$  sowohl für die isolierte als auch für die periodisch fortgesetzte Schicht mit einer Modell-Wellenfunktion ausgewertet werden kann, ist die Parameterabhängigkeit durch Gleichung

chung (4.9) vollständig beschrieben. Dies ist allerdings für Systeme mit Oberflächenzuständen nicht mehr der Fall. Hier stellt die Modell-Wellenfunktion eine zu drastische Näherung da. Da der Periodizitätsbeitrag unabhängig von der Wellenfunktion ist, lohnt es sich diesen nun für Kristallzustände mit Hilfe des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur für den Fall der isolierten und periodisch fortgesetzten Schicht zu bestimmen. Unter Berücksichtigung von (4.26, 4.27) und (4.30) wird für den Periodizitätsbeitrag erhalten

$$\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) = \underbrace{\Delta^{\text{QP}}(d_s, \infty)}_{\text{isoliert}} - \underbrace{\Delta^{\text{QP}}(d_s, d_v)}_{\text{periodisch}} - \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} &= \Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty) - \Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v) - \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) \\ &= \frac{2q'}{\varepsilon d_s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q_n^{\text{iso}} - q_n^{\text{per}}(d_s, d_v)}{n} - \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) . \end{aligned} \quad (4.34)$$

Der Restbeitrag  $\Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}$  sollte, da die DFT-LDA-Wellenfunktionen exponentiell ins Vakuum abfallen und da  $\Delta v_{\text{ind}}$  für einen kleinen Bereich im Vakuum nahe der Schicht weitgehend eine Konstante ist (vergleiche Abbildung 4.8), schnell mit der Vakuumdicke auf Null abfallen. Wird die Modellwellenfunktion (4.1) verwendet, so ist der Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur per Konstruktion Null. Somit wird der Periodizitätsbeitrag für Kristall-Zustände durch den ersten Term in Gleichung (4.34) beschrieben. Analysiert man den Unterschied zwischen einer isolierten und einer pe-

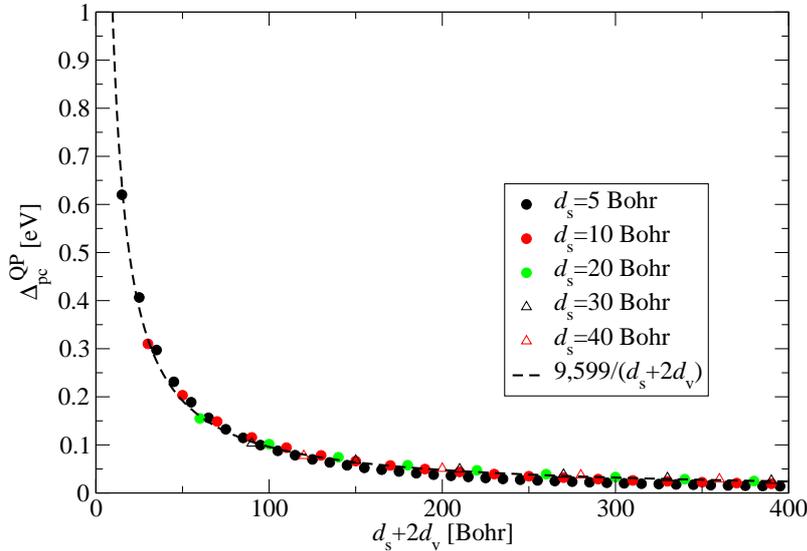


Abbildung 4.16: Darstellung des Periodizitätsbeitrags für verschiedene Schichtdicken als Funktion des Abstands übernächster Schichten ( $\varepsilon = 11, 4$ ). Die gestrichelte Linie entspricht einem Fit der numerischen Daten an die Funktion  $\frac{a}{d_s + 2d_v}$ .

riodisch fortgesetzten Schicht, so besteht der größte Unterschied darin, dass sich periodische Schichten im Abstand  $d_s + 2d_v$  befinden (vergleiche Abbildung 3.4). Der Periodizitätsbeitrag sollte deshalb eine Funktion vom Abstand übernächster Schichten sein. In Abbildung 4.16 ist  $\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}$  gegen den Abstand übernächster Schichten aufgetragen. So dargestellt ist der Periodizitätsbeitrag, mit einer Ungenauigkeit von nur einigen meV, eine Funktion der Summe aus Schicht- und Vakuumdicke ( $d_s + 2d_v$ ). Damit ist der Abstand übernächster Schichten eine entscheidende Größe. Der Periodizitätsbeitrag hat eine  $1/z$ -Abhängigkeit als Funktion des Abstands übernächster Schichten und für Silizium lässt sich numerisch ermitteln

$$\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) = \frac{9,599[\text{eV/Bohr}]}{d_s + 2d_v} - \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) . \quad (4.35)$$

Da der Periodizitätsbeitrag mit der Modellwellenfunktionen (4.1) bestimmt wurde, ist wie bereits erwähnt der Restbeitrag Null. Der Zähler in (4.35) hängt natürlich von der dielektrischen Konstante des Systems ab, sodass dieses numerische Ergebnis zunächst nur für Silizium gültig ist. Eine Verallgemeinerung auf andere Systeme ist allerdings möglich, indem in Gleichung (4.34) die mit einer anderen dielektrischen Konstanten generierten Spiegelladungen verwendet werden.

#### 4.1.4 Korrektur des Periodizitätsbeitrags

Da die Anzahl an  $\mathbf{G}$ -Vektoren und die Anzahl an unbesetzten Bändern proportional zur Summe aus Vakuum- und Schichtdicke sind, ist es für die praktische Durchführung von  $G_0W_0$ -Rechnungen unerlässlich,  $d_v$  so klein wie möglich zu halten. Es ist deshalb wünschenswert den Effekt der periodischen Fortsetzung in den *ab-initio*-Daten zu korrigieren. Dies bedeutet ausgehend von den numerischen Daten  $\Delta^{\text{QP,num}}(d_s, d_v)$  mit dem Periodizitätsbeitrag den Wert des isolierten Systems  $\Delta^{\text{QP,num}}(d_s, \infty)$  zu simulieren, um so auch mit einem kleinem Vakuumabstand ein konvergiertes Ergebnis bezüglich  $d_v$  zu bekommen. Um dies zu ermöglichen, wird Gleichung (4.33) umgestellt und die numerischen Daten der Quasiteilchen-Korrektur  $\Delta^{\text{QP,num}}(d_s, d_v)$  mit der in (4.35) bestimmten Form des Periodizitätsbeitrags korrigiert

$$\Delta^{\text{QP,num}}(d_s, \infty) = \Delta^{\text{QP,num}}(d_s, d_v) + \Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) + \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) . \quad (4.36)$$

Ziel der Korrektur ist es, schon mit einem kleinen Vakuumabstand den Modellwert der Quasiteilchen-Korrektur des isolierten Systems  $\Delta^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  zu reproduzieren und Konvergenz bezüglich der Vakuumdicke zu erreichen. Der Modellwert ist in Abbildung 4.17 als horizontale gestrichelte Linie zusammen mit den korrigierten und unkorrigierten numerischen Werten eingezeichnet. Da der Periodizitätsbeitrag nicht von der Wellenfunktion abhängt, sollte Gleichung (4.36) unabhängig von der Art

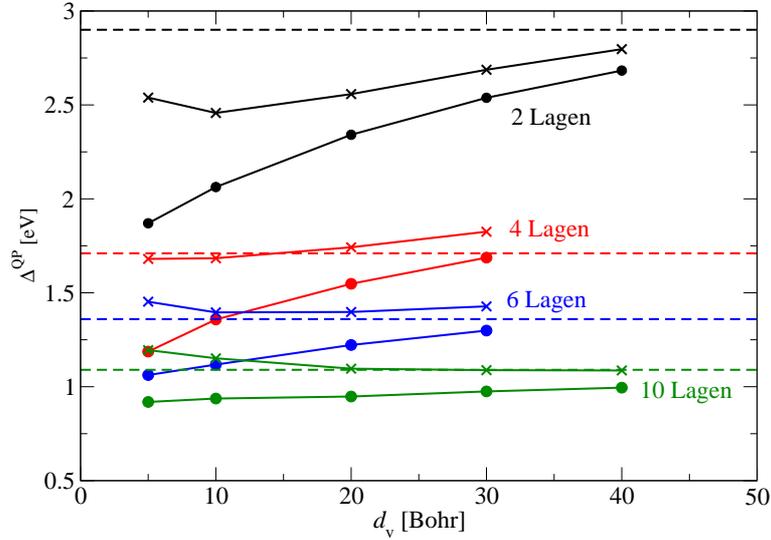


Abbildung 4.17: Korrektur der Vakuumabhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur mit Hilfe des Periodizitätsbeitrags (schwarz zwei, rot vier, blau sechs und grün zehn Lagen). Die Linien mit den gefüllten Kreisen stellen die unkorrigierten numerischen *ab-initio*-Daten aus Abbildung 4.15 dar, die Linien mit den Kreuzen entsprechen den korrigierten numerischen Daten. Die gestrichelten horizontalen Linien sind die mit Hilfe des Modells berechneten Quasiteilchen-Korrekturen der isolierten Schicht, d.h. für unendlich großen Vakuumabstand.

des Systems (Oberfläche, Schicht) gültig sein. Hier wird die Korrektur zunächst für Kristallzustände getestet. In Abschnitt 4.2.1 findet dann der Test für Oberflächenzustände statt. Es ist zu beachten, dass der Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur  $\Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}$  für alle realistischen Systeme nicht Null ist, weil die Wellenfunktion hier im Vakuum noch nicht vollständig abgefallen ist. Der Einfluss dieses Terms in den Ergebnissen ist zu diskutieren. Während die numerischen Daten  $\Delta^{\text{QP,num}}(d_s, d_v)$  für eine Schicht aus zwei und vier Lagen nicht mit dem Modell korrigiert werden können (für zwei Lagen wird die Konvergenz kaum beschleunigt und für vier Lagen wird der Wert der isolierten Schicht überschätzt), gibt es für eine Schicht aus sechs Lagen ab 10 Bohr Vakuum bereits eine passable Übereinstimmung. Allerdings wird der Wert des Modells leicht überschätzt. Für eine Schicht aus zehn Lagen ist die Übereinstimmung der korrigierten Daten mit dem Modellwert der isolierten Schicht ab einer Vakuumdicke von zehn Bohr gut und ab 20 Bohr exzellent. Im Bereich von zehn bis 20 Bohr Vakuum sind die unkorrigierten Werte noch bis zu 200 meV vom Wert der isolierten Schicht entfernt und konvergieren nur sehr langsam. Dies bedeutet, dass die Konvergenz von  $\Delta^{\text{QP,num}}(d_s, d_v)$  bezüglich der Vakuumdicke für hinreichend dicke Siliziumschichten, durch die Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags enorm beschleunigt werden kann. Die Überschätzung der korrigierten Werte für fünf und 10

Bohr Vakuum ist auf den Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur zurückzuführen. Dieser ist wie bereits besprochen ungleich Null, weil in den *ab-initio*-Rechnungen realistische Wellenfunktionen verwendet werden. Wie schon diskutiert, fällt dieser aber schnell gegen Null ab. Es handelt sich bei der Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags um eine nachträgliche Korrektur, wie z.B. auch die Makov-Payne-Korrektur [110] für die Gesamtenergie geladener Systeme.

### 4.1.5 Zusammenfassung Silizium-Kristallzustände

- $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  ist proportional zum Inversen der Schichtdicke:  $\sim 1/d_s$ .
- Während  $E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}(d_s, d_v)$  ab fünf bis 10 Bohr Vakuumdicke keine signifikante Abhängigkeit von  $d_v$  zeigt, ist diese für  $\Delta^{\text{QP}}(d_s, d_v)$  beträchtlich. Der Effekt ist vor allem für dünne Schichten groß und konvergiert nur sehr langsam mit  $d_v$ .
- Qualitativ lässt sich das Verhalten der *ab-initio* Quasiteilchen-Korrekturen  $\Delta^{\text{QP}}(d_s, d_v)$  für alle untersuchten Schichtdicken (zwei bis zehn Lagen) mit Hilfe eines elektrostatischen Modells erklären. Dieses wurde in [107] für isolierte Schichten hergeleitet und in dieser Arbeit auf periodisch fortgesetzte Schichten erweitert. Quantitativ stimmt das Modell mit den *ab-initio*-Daten ab einer Schichtdicke von ungefähr sechs Lagen überein. Durch diese Übereinstimmung mit den  $G_0W_0$  *ab-initio*-Daten, kann weiterhin gefolgert werden, dass das in [107] vorgeschlagene Modell für isolierte Schichten, welches bisher nur mit *tight-binding* Rechnungen verglichen wurde (siehe Abbildung 4.12), spätestens ab zehn Lagen quantitativ richtige Werte vorhersagt.
- Die Summe aus Periodizitätsbeitrag und Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur ist gleich dem Unterschied der Quasiteilchen-Korrektur zwischen einer isolierten und einer periodisch fortgesetzten Schicht. Der Periodizitätsbeitrag ist unabhängig von der Wellenfunktion des Systems und nur eine Funktion des Abstands übernächster Schichten ( $d_s + 2d_v$ ). Numerisch wird für Silizium

$$\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) = \frac{9,599[\text{eV/Bohr}]}{d_s + 2d_v} - \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) \quad (4.37)$$

erhalten. Der Restbeitrag fällt schnell mit der Vakuumdicke auf Null ab.

- Die Quasiteilchen-Bandlücke eines Kristall-Schichtsystems setzt sich aus den folgenden Beiträgen zusammen

$$E_{\text{gap}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) = E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}(d_s, d_v) + \Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}} + \Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty) - \Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) - \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) . \quad (4.38)$$

Hierin ist der erste Beitrag die DFT-LDA-Bandlücke, der zweite Term der Kristallbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur, der dritte Term der Oberflächenbeitrag zur Quasiteilchen-Korrektur einer isolierten Schicht, der vierte Term der nicht von der Wellenfunktion des Systems abhängende Periodizitätsbeitrag und der fünfte Term der Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur.

- Für eine Schicht aus zehn Lagen kann die Vakuumkonvergenz unter Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags beträchtlich beschleunigt werden. 10 Bohr Vakuumdicke sind ausreichend für eine Genauigkeit besser als 100 meV, mit 20 Bohr wird eine Genauigkeit besser als 20 meV erreicht. Der Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur verschwindet für eine Vakuumdicke zwischen 10 und 20 Bohr.

#### 4.1.6 Elektronische Eigenschaften von ultradünnen Siliziumschichten

Ultradünne mit Wasserstoff abgesättigte Siliziumschichten sind begrenzte, zweidimensionale Quantensysteme. Da sich durch Variation der Dicke die Bandlücke leicht

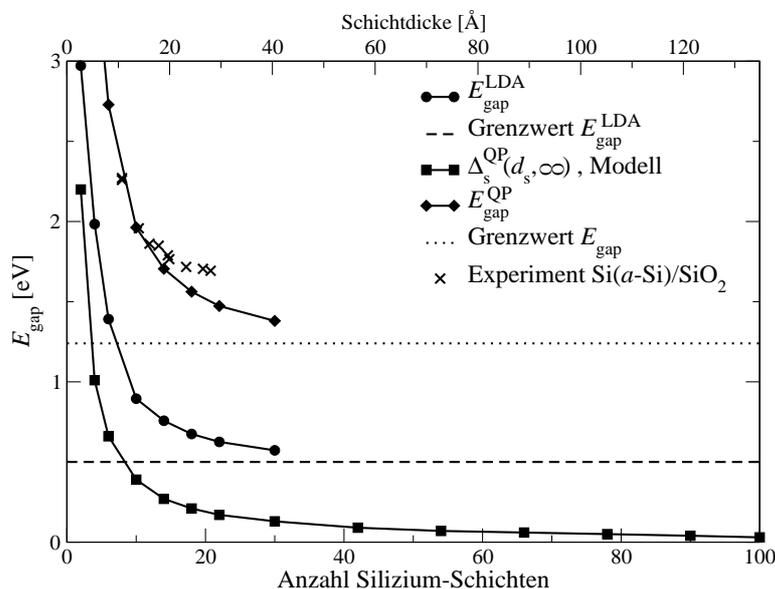


Abbildung 4.18: Direkte Bandlücke von ultradünnen mit Wasserstoff abgesättigten Siliziumschichten als Funktion der Schichtdicke. Ebenfalls dargestellt ist die Abhängigkeit der Beiträge  $E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}(d_s, \infty)$  und  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  von der Bandlücke. Die experimentellen Daten entsprechen Lumineszenz-Messungen an amorphen Si(a-Si)/SiO<sub>2</sub>-Supergittern von Lockwood, Lu und Baribeau [111].

variieren läßt, sind diese Systeme von potentiell technologischem Interesse. Trotzdem wurden die elektronischen Eigenschaften von mit Wasserstoff abgesättigten Schichten theoretisch bisher kaum untersucht. Die verfügbaren Studien wurden auf der Basis von *tight-binding* [112, 113] bzw. DFT-LDA [114, 115] durchgeführt. Alle Arbeiten ergeben übereinstimmend, dass die Bandlücke mit größer werdender Schichtdicke abnimmt. Unklar bleibt allerdings die genaue Form der Abhängigkeit von der Schichtdicke und die Größe des Effekts. Um aus den DFT-LDA Eigenwerten Quasiteilchenenergien zu konstruieren, wird in [114, 115] eine von der Schichtdicke unabhängige, konstante Quasiteilchen-Korrektur von 0,6 eV verwendet. Dass aber eine konstante Quasiteilchen-Korrektur keine korrekte Beschreibung liefern kann, ist aus dem Oberflächenanteil der Quasiteilchen-Korrektur der isolierten Siliziumschicht ersichtlich:  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  ist proportional zum Inversen der Schichtdicke (siehe Gleichung (4.29) und Abbildung 4.12). Bezüglich des Oberflächenanteils der Quasiteilchen-Korrektur wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass für hinreichend dicke Schichten die Ergebnisse mit *ab-initio*-Daten übereinstimmen. Somit ist es für eine isolierte Schicht möglich, durch Addition der DFT-LDA Bandlücke  $E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}(d_s, \infty)$ , der Quasiteilchen-Korrektur des Kristalls  $\Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}}$  und dem Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  die korrekte Schichtdicken-Abhängigkeit der Bandlücke zu berechnen. Natürlich ist zu berücksichtigen, dass das Modell erst ab einer Schichtdicke von 6 bis 10 Lagen Silizium gut ist. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Ein Vergleich der theoretischen Bandlücke mit experimentellen Daten ist schwierig, weil keine Messungen für kristalline Schichten vorliegen. Verglichen wird deshalb mit Lumineszenz-Messungen an auf Si(001) aufgewachsenen amorphen Si/SiO<sub>2</sub>-Supergittern [111]. Aus folgenden Gründen ist aber nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten zu erwarten: 1) Im Experiment werden amorphe und in der Theorie kristalline Schichten verwendet. 2) Im Experiment sind die Siliziumschichten von SiO<sub>2</sub> und in der Theorie von Vakuum umgeben. Trotz dieser Unterschiede zeigt  $E_{\text{gap}}^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  das erwartete gleiche qualitative Verhalten wie die experimentellen Daten.

## 4.2 Untersuchung von Oberflächenzuständen

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie gebundene und resonante Oberflächenzustände von den Parametern des Superzellenansatzes abhängen. Als Testsystem wird die aus asymmetrischen Dimeren bestehende Si(001)*p*(2×1)*a*-Oberfläche<sup>7</sup> verwendet, deren Bandstruktur zusammen mit der Definition der direkten und indirekten Bandlücke in Abbildung 4.19 dargestellt ist. Die Bandstruktur hat zwei Ober-

<sup>7</sup>Da auf der *p*(2×1)-Oberfläche auch symmetrische Dimere vorliegen können wird ein *a* angefügt um asymmetrische Dimere zu kennzeichnen. Die verschiedenen Rekonstruktionen sind in Anhang E dargestellt.

flächenbänder: das besetzte Band  $D_{\text{up}}$  und das unbesetzte Band  $D_{\text{down}}$ . Mit der indirekten Bandlücke verfügt dieses System über einen Übergang zwischen reinen Oberflächenzuständen. Dagegen liegt bezüglich der direkten Bandlücke der Ausgangszustand nicht in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls und befindet sich somit in Resonanz mit Kristallzuständen. Damit ist es möglich, an der  $\text{Si}(001)p(2\times 1)$ -Oberfläche sowohl gebundene als auch resonante Oberflächenzustände zu untersuchen. Alle Rechnungen werden mit den im Anhang H angegebenen Konvergenzparametern durchgeführt.

Bevor mit der Analyse der Rechnungen begonnen wird sollen die DFT-LDA-Wellenfunktionen diskutiert werden, mit denen die direkte und indirekte Bandlücke berechnet werden. Für eine Schichtdicke aus 10 und 30 Lagen sind diese für die indirekte (Abbildung 4.20 (a)-(b)) und direkte Bandlücke (Abbildung 4.20 (c)-(d)) dargestellt. Die Zustände der indirekten Bandlücke haben einen ausgeprägten Oberflächencharakter, und die Wellenfunktion fällt innerhalb von zehn Lagen vollständig ab. Daher unterscheidet sich das Wellenfunktionsquadrat einer Rechnung aus 10 und 30 Lagen praktisch nicht. Bezüglich der direkten Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt verhält sich nur der tiefste unbesetzte Zustand ähnlich wie die Zustände der indirekten Bandlücke. Beim tiefsten unbesetzten Zustand handelt es sich um einen Oberflächenzustand, der aber durch die energetische Nähe zu den Kristallbändern leicht mit

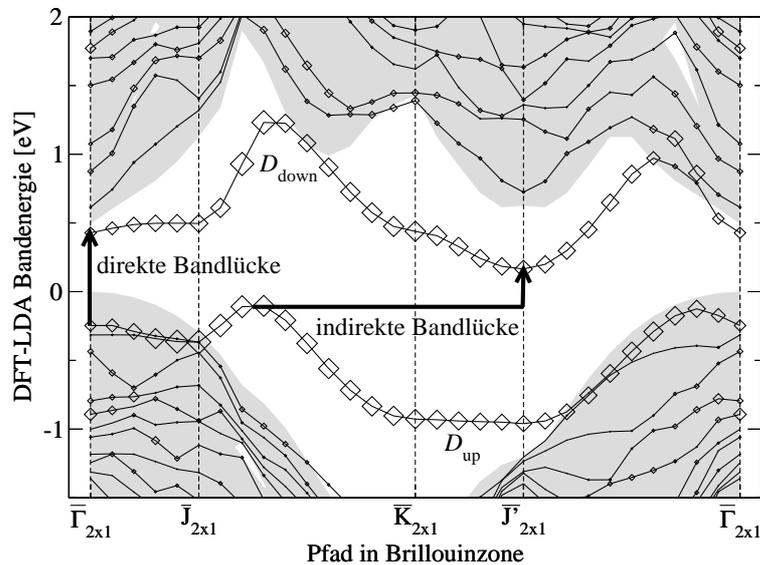


Abbildung 4.19: DFT-LDA-Bandstruktur der mit 10 Lagen Silizium, 10 Bohr Vakuumdücker und den in Anhang H angegebenen Konvergenzparametern berechneten  $\text{Si}(001)p(2\times 1)$ -Oberfläche. Ebenfalls angegeben ist die Definition der direkten- und indirekten Bandlücke. Die Rauten sind das Ergebnis der Projektion des jeweiligen Zustands auf die Pseudobatomorbitale der Oberflächen-Dimeratome (vergleiche Anhang I.3).

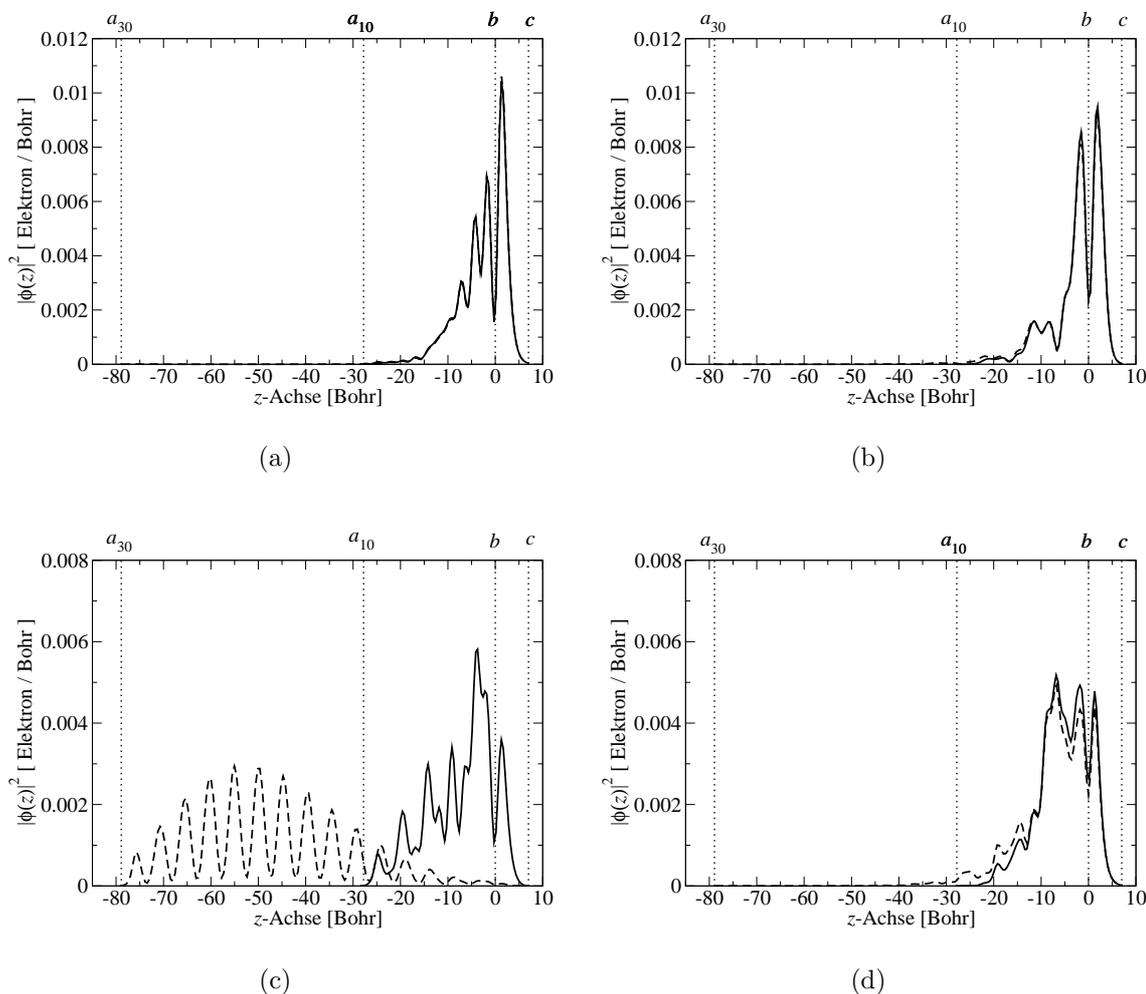


Abbildung 4.20: In  $xy$ -Ebene gemitteltes Wellenfunktionsquadrat entlang der  $z$ -Achse für (a) den höchsten besetzten Oberflächenzustand, (b) den tiefsten unbesetzten Oberflächenzustand, (c) den höchsten besetzten Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt und (d) den tiefsten unbesetzten Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht einer zehn-Lagen und die gestrichelte Linie einer 30-Lagen Schicht. Die vertikalen gepunkteten Linien bei  $a$  und  $c$  stellen die Grenzen der Superzelle dar ( $a_{10}$  entspricht der Grenze der 10-Lagen Superzelle,  $a_{30}$  der Grenze der 30-Lagen Superzelle). Die vertikale Linie bei  $b$  ist die Position des höchsten Atoms im Oberflächendimer.

diesen hybridisiert. Trotzdem fällt die Wellenfunktion auch hier innerhalb von zehn Lagen fast vollständig ab, und die Wellenfunktionsquadrate der 10- und 30-Lagen Rechnungen unterscheiden sich kaum. Ein vollständig anderes Verhalten wird beim

höchsten besetzten Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt beobachtet: wie schon angesprochen, liegt dieser Zustand energetisch im Bereich der Kristallbänder und ist deshalb kein Oberflächenzustand sondern eine Resonanz. Diese fällt nicht innerhalb von einigen Lagen innerhalb der Schicht ab, wie an dem völlig unterschiedlichen Wellenfunktionsquadrat für 10 und 30 Lagen deutlich wird.

Diese Ergebnisse werden nun im Zusammenhang mit den zu erwartenden Unterschieden der Parameterabhängigkeit zwischen Oberflächen- und Kristall-Zuständen diskutiert. Für die Bandlücke von Kristall-Schichtsystemen wurde in Abschnitt 4.1.3 Gleichung (4.22) hergeleitet, die hier der Übersicht halber noch einmal aufgeführt wird

$$E_{\text{gap}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) = E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}(d_s, d_v) + \Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}} + \Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty) - \Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) - \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}(d_s, d_v) \quad (4.39)$$

Zum ersten Term  $E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}(d_s, d_v)$ : Obwohl Oberflächenzustände an der Oberfläche lokalisiert sind (vergleiche Abbildung 4.20(a)), ist *a priori* nicht klar, ob diese weiter ins Vakuum hineinreichen als Kristallzustände<sup>8</sup> und es ist wichtig die Vakuumabhängigkeit zu untersuchen. Dagegen sollte aufgrund der Lokalisierung der Wellenfunktion die Schichtdicken-Abhängigkeit deutlich kleiner sein, als im Fall von Kristallzuständen. Zum dritten Term  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v)$ : Oberflächenzustände lassen sich nicht durch die Cosinus-Wellenfunktion eines Teilchens im eindimensionalen Kasten (4.1) nähern. Damit ist aufgrund der Singularitäten im induzierten Potential die Berechnung des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur, im Rahmen des in den letzten Abschnitten vorgestellten Modells, nicht möglich. In Abschnitt 4.1.3.1 wurde gezeigt, dass die Form des Potentials als Funktion der Schichtdicke neben der Form der Wellenfunktion einen entscheidenden Einfluss auf  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  hat. Da für Oberflächenzustände das induzierte Potential das gleiche ist wie für Kristallzustände, sollte sich ein ähnliches qualitatives Verhalten für die Quasiteilchen-Korrektur wie im Fall von Kristallzuständen ergeben, d.h.  $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$  wird mit größer werdender Schichtdicke kleiner. Zum vierten Term  $\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v)$ : In Abschnitt 4.1.3 wurde gezeigt, dass der Periodizitätsbeitrag unabhängig von der Wellenfunktion des Systems ist. Dieser, für Kristallzustände hergeleitete Beitrag, sollte sich auch auf Oberflächenzustände anwenden lassen. Dabei muss die Bedingung erfüllt werden, dass die Wellenfunktion in dem Bereich, in dem die Differenz der induzierten Potentiale keine Konstante mehr ist, bereits auf Null abgefallen ist. Dies ist gleichbedeutend damit, dass der Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur, und damit der fünfte Term, Null beträgt. Da aus den oben genannten Gründen nicht klar ist ob Oberflächenzustände weiter ins Vakuum hineinreichen als Kristallzustände, ist es wichtig die Vakuumabhängigkeit des Restbeitrags zu untersuchen.

---

<sup>8</sup>Z.B. reicht ein  $(p_x, p_y)$ -artiger Oberflächenzustand weniger weit ins Vakuum als ein  $s$ -artiger Kristallzustand.

### 4.2.1 Vakuumabhängigkeit

Um die Vakuumabhängigkeit zu untersuchen, werden die Werte der direkten und der indirekten Bandlücke als Funktion der Vakuumdicke für eine mit zehn Lagen simulierte  $p(2\times 1)$ a-Oberfläche berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Wie im Fall von Kristallzuständen ist der Wert der indirekten als auch der direkten Bandlücke im Rahmen von DFT-LDA mit 10 Bohr Vakuum vollständig konvergiert.

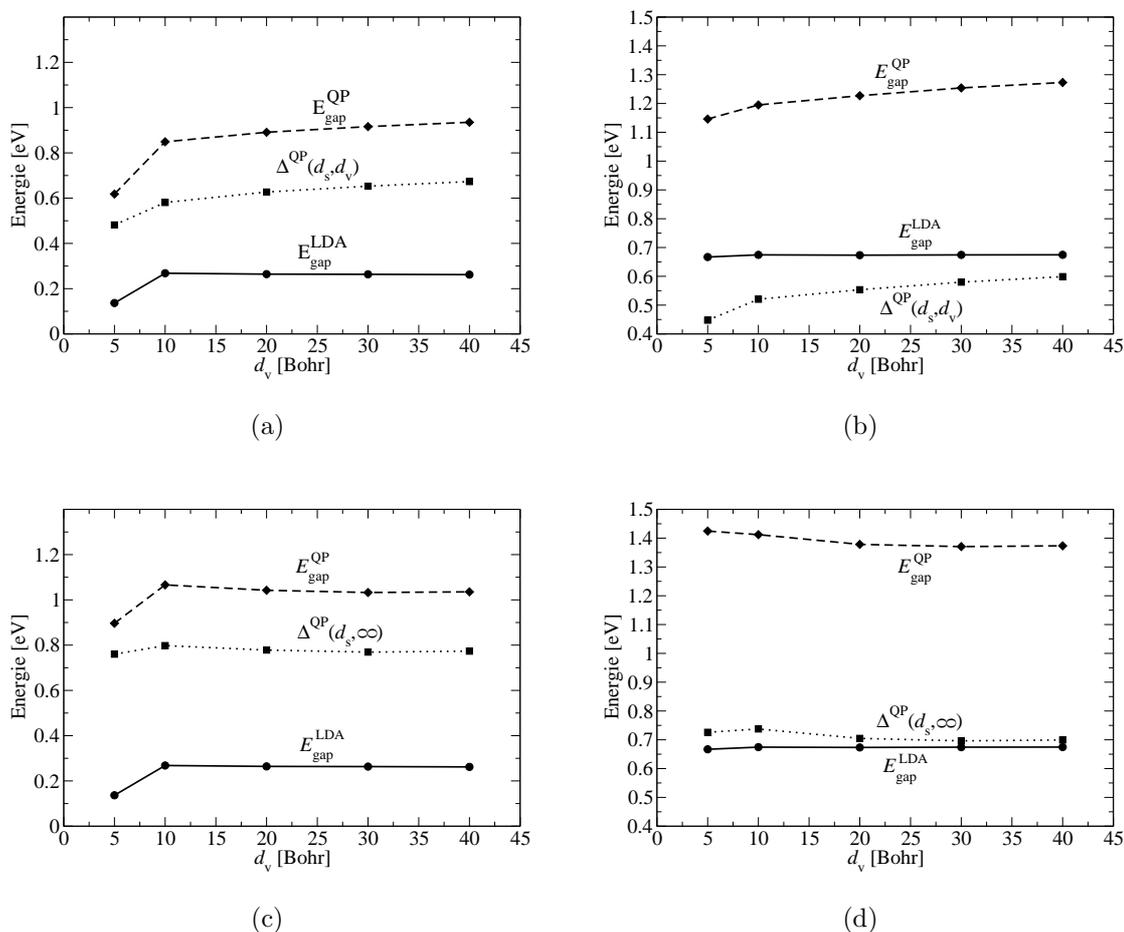


Abbildung 4.21: Bandlücke der  $\text{Si}(001)p(2\times 1)$ a-Oberfläche als Funktion der Vakuumdicke in der Superzelle (a) indirekte Bandlücke, (b) direkte Bandlücke, (c) indirekte Bandlücke nach Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags und (d) direkte Bandlücke nach Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags. Die Simulation wird mit zehn Lagen Silizium durchgeführt. Dargestellt ist der DFT-LDA-Beitrag, die Quasiteilchen-Korrektur und die Quasiteilchen-Energie der Bandlücke.

Damit ist die Vakuumkonvergenz von Oberflächenzuständen nicht langsamer als die von Kristallzuständen. Ein ähnliches Verhalten wie für Kristallzuständen wird auch für die Quasiteilchen-Korrektur und damit für die Quasiteilchen-Bandlücke beobachtet: Mit 10 Bohr Vakuum ist die Quasiteilchen-Bandlücke noch nicht konvergiert und hat eine Steigung von einigen Zehntel meV pro 10 Bohr Vakuum. Die Konvergenz ist sehr langsam und mit 40 Bohr Vakuum noch nicht erreicht. Da es sich physikalisch um die gleiche Wechselwirkung wie im Fall von Kristallzuständen handelt, wurde versucht unter Anwendung des Periodizitätsbeitrags die Konvergenz zu beschleunigen. Für eine Schicht aus zehn Lagen ( $d_s = 24,8$  Bohr) wird der Periodizitätsbeitrag mit Gleichung (4.35) berechnet und zur Quasiteilchen-Energie gemäß Gleichung (4.36) addiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.21(c)-(d) für eine Schicht aus zehn Lagen dargestellt. Deutlich ist, dass die mit dem Periodizitätsbeitrag korrigierte indirekte Quasiteilchen-Bandlücke mit 10 Bohr Vakuum bis auf einige meV konvergiert ist. Für die korrigierte indirekte Quasiteilchen-Bandlücke gilt dies ab 20 Bohr. Damit ergibt sich bezüglich des Restbeitrags kein Unterschied im Vergleich zu Kristallzuständen, der Restbetrag der Quasiteilchen-Korrektur ist mit 10 bis 20 Bohr Vakuumdicke auf Null abgefallen.

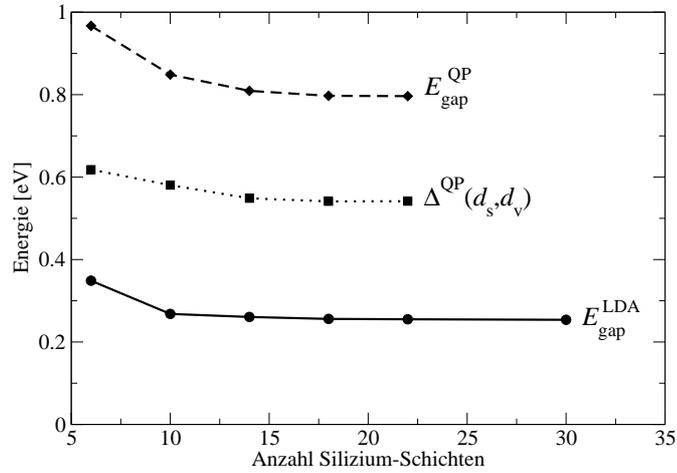
Damit ist gezeigt, dass sich die Vakuumkonvergenz von Oberflächen-Bandlücken durch Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags enorm beschleunigt lässt. Dies ist der numerische „Beweis“ dafür, dass der Periodizitätsbeitrag tatsächlich unabhängig von der Wellenfunktion des Systems ist.

Wie wichtig diese Berücksichtigung und vor allem das Verständnis des Periodizitätsbeitrags ist, zeigt sich in Abbildung 4.21(a). Würde man ohne Kenntnis des Periodizitätsbeitrags die Quasiteilchen-Bandlücke für 5, 10 und 20 Bohr Vakuumdicke berechnen, könnte man leicht, aufgrund der kleinen Differenz von 0,04 eV in  $\Delta^{\text{QP}}$  zwischen zehn und 20 Bohr, auf Konvergenz bezüglich  $d_v$  schließen. Für eine Vakuumdicke von 20 Bohr beträgt die Quasiteilchen-Bandlücke 0,89 eV. Diese ist aber noch 0,15 eV vom konvergierten Resultat in Abbildung 4.21(c) entfernt. Dadurch wird belegt, dass man hier äußerst vorsichtig in der Interpretation der numerischen Daten sein muss.

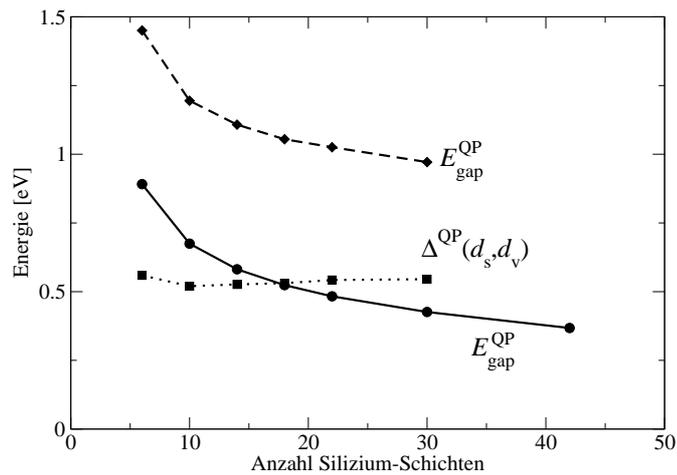
Die so berechneten und in Abbildung 4.21(c)-(d) dargestellten Bandlücken entsprechen aber noch nicht denen der Si(001) $p(2 \times 1)a$ -Oberfläche, sondern der Bandlücke einer Schicht aus zehn Lagen mit  $p(2 \times 1)a$ -Rekonstruktion auf einer Seite. Um die Bandlücke der Oberfläche zu erhalten, muss die Schichtdickenabhängigkeit konvergiert werden. Dies wird im folgenden Abschnitt durchgeführt.

## 4.2.2 Schichtdickenabhängigkeit

Um die Schichtdickenabhängigkeit zu untersuchen, wird die direkte und indirekte Bandlücke der  $p(2 \times 1)a$ -Oberfläche berechnet. Die Simulation wird mit  $d_v = 10$  Bohr durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.22 dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 4.22: Bandlücke der  $p(2 \times 1)a$ -Oberfläche als Funktion der Siliziumschichtdicke: (a) indirekte Bandlücke, (b) direkte Bandlücke. Die Simulation wird mit 10 Bohr Vakuum durchgeführt.

Die indirekte Bandlücke zeigt auf der Basis von DFT-LDA eine geringe Abhängigkeit von der Schichtdicke, ist aber ab zehn Lagen praktisch vollständig konvergiert. Dies kann innerhalb der DFT-LDA mit der Lokalisierung der Wellenfunktionen an der Oberfläche (vergleiche Abbildung 4.20(a)-(b)) erklärt werden. Dagegen zeigt die indirekte Quasiteilchen-Bandlücke eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der

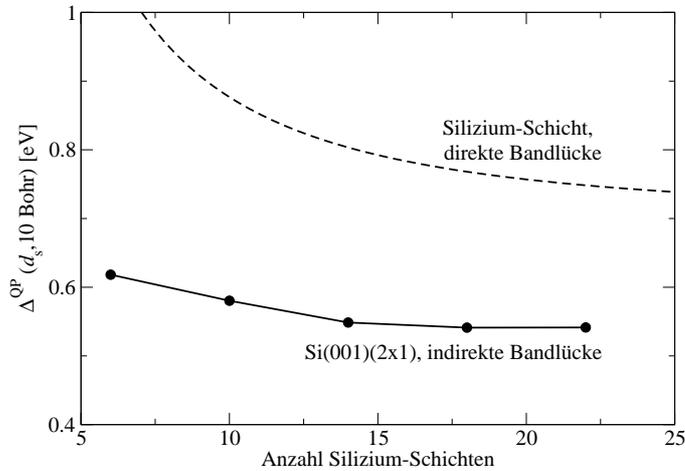


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur von der Schichtdicke einer mit  $d_s = 10$  Bohr simulierten Silizium-Schicht und  $\text{Si}(001)p(2 \times 1)$ -Oberfläche. Im Gegensatz zur direkten Bandlücke der Siliziumschicht, ist die indirekte Bandlücke der Oberfläche mit 22 Lagen vollständig konvergiert.

Schichtdicke, ist aber im Gegensatz zu Kristallzuständen mit 22 Lagen vollständig konvergiert (der Vergleich ist in Abbildung 4.23 dargestellt). Damit ergibt sich ein ähnliches qualitatives Verhalten wie im Fall der Quasiteilchen-Bandlücke von Kristallzuständen. Allerdings ist im Fall der indirekten Bandlücke der Schichtdicken-Effekt deutlich kleiner und wie bereits angesprochen mit 22 Lagen vollständig konvergiert. Die physikalische Ursache für die Schichtdicken-Abhängigkeit in  $G_0W_0$  ist die Ausbildung von Oberflächenpolarisations-Ladungen aufgrund der Begrenzung des Systems (vergleiche Abbildung 4.4). Im Fall von Kristallzuständen bildet sich die Polarisationsladung gleichmäßig auf beiden Seiten der Schicht. Im Gegensatz dazu bewirkt die Lokalisierung der Wellenfunktion im Fall von Oberflächen-Zuständen, dass sich die Polarisationsladung hauptsächlich auf dieser Oberflächenseite ausbildet und damit weniger von der Schichtdicke abhängt. Die Polarisationsladung auf der Rückseite der Schicht geht schnell mit steigender Schichtdicke gegen Null. Damit erklärt sich das unterschiedliche quantitative Verhalten im Vergleich zu reinen Kristallzuständen.

Was ist nun erreicht? Es konnte gezeigt werden, dass sich bezüglich der Parameterabhängigkeit die indirekte Bandlücke qualitativ genauso verhält wie die direkte Bandlücke des Siliziumschichtsystems. d.h. die Bandlücke wird kleiner wenn die Schichtdicke erhöht wird und größer, wenn die Vakuumdicke vergrößert wird (vergleiche 4.2.1).

Um den Wert der indirekten Bandlücke angeben zu können, ist nun noch zu verifizieren, ob der Wert, der mit 22 Lagen und 10 Bohr Vakuumdicke berechnet

$d_v$ [Bohr]	$E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}(d_s, d_v)$ [eV]	$\Delta^{\text{QP}}(d_s, d_v)$ [eV]	$\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v)$ [eV]
10	0,255	0,542	0,127
20	0,250	0,541	0,100

Tabelle 4.2: Abhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur der indirekten Bandlücke von der Vakuumdicke einer mit 22 Lagen simulierten Si(001) $p(2 \times 1)$ a-Oberfläche.

wurde, bezüglich der Vakuumdicke konvergiert ist. Hierzu wird die Quasiteilchen-Korrektur der indirekten Bandlücke für eine mit 22 Lagen berechnete Silizium-Oberfläche ( $d_s = 55,5$  Bohr) für zehn und 20 Bohr Vakuum bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Sowohl die DFT-LDA Bandlücke als auch die Quasiteilchen-Korrektur erscheint mit 10 Bohr Vakuumdicke konvergiert. Dass sich die Quasiteilchen-Korrektur zwischen 10 und 20 Bohr Vakuumdicke nicht mehr ändert ist zunächst überraschend, weil der Periodizitätsbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur für  $d_v = 20$  Bohr noch 100 meV beträgt. Um diesen scheinbaren Widerspruch zu erklären sei zunächst angemerkt, dass mehr als zwei Datenpunkte benötigt werden, um eine Konvergenz zu beurteilen. Aus numerischen Gründen ist die Berechnung mit einer Vakuumdicke von 30 Bohr und mehr aber leider nicht möglich. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass wie für Siliziumschichten und die  $p(2 \times 1)$ a-Oberfläche gezeigt, der Restbeitrag der Quasiteilchenkorrektur für eine Vakuumdicke von 10 Bohr noch bis zu 50 meV betragen kann. Damit ist der Periodizitätsbeitrag für 10 Bohr Vakuumdicke mit einer Ungenauigkeit von bis zu 50 meV behaftet. Erst bei einer Vakuumdicke von 20 Bohr verschwindet der Restbeitrag und der Periodizitätsbeitrag ist voll verwendbar. Daraus folgt, dass die numerischen Resultate mit 20 Bohr Vakuumdicke bezüglich  $d_v$  noch nicht konvergiert sind, und die scheinbare Übereinstimmen ein numerischer Zufall sein muss. Damit ergibt sich der bezüglich des Vakuums und der Schichtdicke konvergierte Wert aus der Rechnung mit 22 Lagen Silizium und 20 Bohr Vakuum plus 100 meV Periodizitätseffekt. Somit beträgt der Wert der indirekten Bandlücke für die Si(001) $p(2 \times 1)$ a-Oberfläche  $[0,89 \pm 0,05]$  eV<sup>9</sup>.

Die direkte Bandlücke zeigt ein vollständig anderes Verhalten als die Indirekte. Die DFT-LDA Bandlücke, die als Energiedifferenz aus dem höchsten besetzten und tiefstem unbesetzten Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt berechnet wird, weist eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Schichtdicke auf. Die direkte Bandlücke wird mit steigender Schichtdicke kleiner und ist selbst mit 42 Lagen noch nicht konvergiert. Hauptgrund hierfür ist, dass sich am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der  $D_{\text{up}}$ -Zustand stark in resonanz mit den Kristallzuständen befindet und der  $D_{\text{down}}$ -Zustand schwach mit den Kristallzuständen hybridisiert. Hierdurch verschiebt sich in diesem Bereich der Brillouinzone der  $D_{\text{down}}$ -

<sup>9</sup>Die Bestimmung des numerischen Fehlerbalkens ist Anhang A und H zu entnehmen.

Zustand sich zu immer niedrigeren und der  $D_{\text{up}}$ -Zustand zu immer höheren Energien. Aufgrund der unterschiedlichen Ausprägung der Resonanz ist diese Verschiebung für den  $D_{\text{up}}$ -Zustand deutlich stärker ausgeprägt als für den  $D_{\text{down}}$ -Zustand. Die Quasiteilchen-Korrektur zeigt keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Schichtdicke und ist im untersuchten Bereich praktisch konstant. Dies ist zunächst überraschend, findet seine Erklärung aber damit, dass der höchste besetzte Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt mit variierender Schichtdicke unterschiedlich stark mit den Kristallbändern in Resonanz tritt, d.h. es werden unterschiedliche Zustände miteinander verglichen. Bei der Untersuchung von reinen Kristallzuständen und reinen Oberflächenzuständen ist dies nicht der Fall.

### 4.2.3 Zusammenfassung Oberflächenzustände $\text{Si}(001)p(2\times 1)a$

- In DFT-LDA ist die direkte als auch indirekte Bandlücke mit 10 Bohr Vakuum vollständig konvergiert. Damit zeigen sowohl gebundene als resonante Oberflächenzustände die gleiche Abhängigkeit von der Vakuumdicke.
- Die direkte und indirekte Quasiteilchen-Bandlücke einer mit zehn Lagen simulierten Oberfläche konvergiert nur sehr langsam mit der Vakuumdicke. Konvergenz ist selbst mit 40 Bohr Vakuum noch nicht erreicht. Um Fehlinterpretationen in den numerischen Daten bezüglich der Konvergenz mit der Vakuumdicke zu vermeiden, ist es entscheidend den Periodizitätsbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur zu kennen und zu berücksichtigen. Die Vakuumkonvergenz kann durch Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags enorm beschleunigt werden. Die so erhaltene Bandlücke ist nicht die der  $\text{Si}(001)p(2\times 1)a$ -Oberfläche, sondern einer Schicht aus zehn Lagen mit  $p(2\times 1)a$ -Oberflächenrekonstruktion.
- Bei gleicher dielektrische Konstante ist der Periodizitätsbeitrag unabhängig vom gewählten System.
- Innerhalb von DFT-LDA ist die indirekte Oberflächen-Bandlücke mit zehn Lagen Silizium vollständig konvergiert. Die Abhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur von der Schichtdicke ist im Fall der indirekten Bandlücke deutlich kleiner als im Fall von Kristallzuständen und mit 22 Lagen vollständig konvergiert. Der Wert, der bezüglich der Schichtdicke konvergierten und mit 10 Bohr Vakuumdicke simulierten indirekten Bandlücke weist eine Vakuumabhängigkeit auf. Diese lässt sich mit Hilfe des Periodizitätsbeitrag beschreiben. Ein vollständig anderes Bild ergibt sich für die direkte Bandlücke: Dominierend ist hier ein DFT-LDA-Effekt, der durch die Hybridisierung des höchsten besetzten Zustands mit den Kristallbändern am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt erklärt wird.

#### 4.2.4 Diskussion des Werts der indirekten Oberflächen-Bandlücke

Der in der Literatur für die Si(001) $p(2\times 1)$ a-Oberfläche angegebene experimentelle Wert der indirekten Oberflächen-Bandlücke streut zwischen 0,44 und 0,9 eV und hängt stark von der verwendeten Methode ab:

- Tunnelspektroskopie: 0,9 eV [116]
- ARUPS: 0,44 eV [117], 0,7 eV [118]
- Photostrom-Spektroskopie<sup>10</sup>: 0,64 eV [119] .

Der in dieser Arbeit berechnete theoretische Wert der indirekten Quasiteilchen-Bandlücke wird mit  $[0,89\pm 0,05]$  eV angegeben. Damit liegt die berechnete indirekte Bandlücke nahe dem experimentellen Wert der Tunnelspektroskopie. Dies ist eine gute Übereinstimmung. Rohlfing *et al.* gibt den Wert der indirekten Bandlücke mit 0,7 eV an [101], also um etwa 0,2 eV niedriger. Allerdings ist anzumerken, dass diese Rechnung mit anderen Parametern, d.h. einer Vakuumdicke von 18 Bohr und einer Schichtdicke von acht Lagen ( $d_s \approx 19,6$  Bohr) durchgeführt wird. In der Arbeit von Rohlfing *et al.* wird kein Konvergenztest der Quasiteilchen-Energien mit der Vakuum- und Schichtdicke dargestellt. Darüber hinaus werden andere Pseudopotentiale verwendet, was schnell einen Energieunterschied von 0,1 eV begründen kann. Es ist äußerst schwierig und problematisch Rechnungen, die auf einer vollkommen unterschiedlichen Implementierung beruhen miteinander zu vergleichen. Bezüglich des numerischen Konzepts wird eine derartige Diskussion im nächsten Abschnitt durchgeführt.

### 4.3 Diskussion des numerischen Konzepts

Der im dritten Kapitel eingeführte makroskopische dielektrische Tensor beschreibt die richtungsabhängige, über den Raum gemittelte Reaktion des Systems auf eine äußere Störung. Des weiteren wurde in Abschnitt 3.2.4 für den gemittelten Fall ( $H'_M - 1$ ) und in Abschnitt 3.2.6.3 für den richtungsabhängigen Fall ( $H'(\vartheta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}) - 1$ ) gezeigt, dass das Inverse des makroskopischen dielektrischen Tensors für die Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung und für die Selbstenergie und damit letztendlich für die Quasiteilchen-Korrektur einen entscheidenden Einfluss hat. Wie im dritten Kapitel im Detail dargestellt, ist das in dieser Arbeit verwendete Verfahren numerisch sauber, kommt ohne Näherungen aus und berücksichtigt die Richtungsabhängigkeit des makroskopischen dielektrischen Tensors. Eine entscheidende Frage jedoch ist die, welchen Wert der makroskopische dielektrische Tensor einer

<sup>10</sup>In dieser Methode wird die Probe mit Licht bestrahlt. Die Bandlücke entspricht dann der Energie der Photonen, ab der ein elektrischer Strom in der Probe messbar ist.

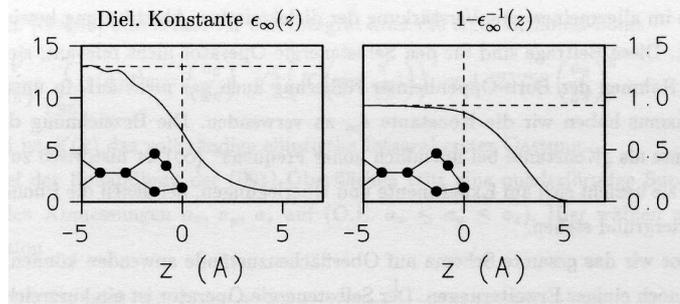


Abbildung 4.24:  $z$ -Abhängigkeit der makroskopischen Abschirmung an der Si(001)p(2×1)a-Oberfläche. (a) Der Volumenwert der dielektrischen Konstanten fällt im Vakuum auf 1 ab. (b) Die für die Berechnung der Selbstenergie relevante Größe  $1 - \epsilon_\infty^{-1}$  fällt im Vakuum hin auf null ab. Im Bereich des Oberflächendimers beträgt diese Größe 93% des Volumenwerts. Die gesamte Abbildung sowie deren Interpretation ist der Doktorarbeit von Rohlfing [101] entnommen.

Nanostruktur, z.B. einer dünnen Schicht, oder einer mit einer dünnen Schicht simulierten Oberfläche hat. Wie in Abschnitt 3.2.4 gezeigt, entspricht der in dieser Arbeit verwendete makroskopische dielektrische Tensor dem einer periodisch fortgesetzten Schicht im Superzellenansatz. Hierdurch wird das Ergebnis der Quasiteilchen-Rechnung natürlich von der Vakuumdicke im Superzellenansatz abhängen. Dies wurde im vierten Kapitel dieser Arbeit ausführlich untersucht und es wurde mit dem Periodizitätsbeitrag für hinreichend dicke Schichten (mehr als sechs Lagen) ein Verfahren entwickelt, die große und vor allem sehr langreichweitige Abhängigkeit von der Vakuumdicke im Nachhinein in einer Quasiteilchen-Rechnung zu berücksichtigen.

Ein physikalisch motiviertes Näherungsverfahren, dass diese nachträgliche Korrektur vermeidet, wurde in der Doktorarbeit von Rohlfing [101] zur Beschreibung von Oberflächenzuständen entwickelt. Bei der Berechnung der Selbstenergie und damit auch für die Bestimmung der abgeschirmten Wechselwirkung wird wie in dieser Arbeit die makroskopische Konstante des Systems benötigt. Die Grundlage für das Näherungsverfahren ist in Abbildung 4.24 dargestellt. In (a) ist die makroskopische Abschirmung  $\epsilon_\infty(z)$ <sup>11</sup> und in (b) die für die Berechnung der Selbstenergie relevante Größe  $1 - \epsilon_\infty^{-1}(z)$  als Funktion der  $z$ -Koordinate aufgetragen. In der Arbeit von Rohlfing sind nur die Oberflächenzustände physikalisch von Interesse, die bei  $z = 0$  lokalisiert sind. Da hier  $1 - \epsilon_\infty^{-1}(z)$  93% des Volumenwerts beträgt, wird ausschließlich dieser festgehaltene Wert in der Quasiteilchen-Rechnung verwendet und die Quasiteilchen-Korrektur sollte nun nur eine geringe Abhängigkeit von der Vakuumdicke zeigen. Dieses Verfahren ist physikalisch motiviert und liefert, sieht man vom Einfluss der anderen unterschiedlichen Parameter ab, ein auf 200 meV vergleichbares

<sup>11</sup> $\infty$  bedeutet unendlich große Frequenz

Ergebnis für die indirekte Bandlücke der Si(001) $p(2\times 1)$ a-Oberfläche (vergleiche vorangegangener Abschnitt). Das Verfahren von Rohlfing hat jedoch zwei entscheidende Nachteile. Erstens kann die Richtungsabhängigkeit des makroskopischen dielektrischen Tensors nicht berücksichtigt werden und zweitens kann man Nanostrukturen wie ultradünne Schichten, Quantendrähte und Nanoröhren nicht beschreiben, weil es hier keine dielektrische Konstante des Kristalls gibt an der man sich orientieren kann.

Es wäre nun wünschenswert die Vorteile der beiden Verfahren miteinander zu verknüpfen. Um Anregungen für Folgearbeiten zu geben, sollen hier in einem Ausblick Strategien zur Entkopplung von Zellen im Superzellenansatz besprochen werden. Ein naheliegender Ansatz, die Zellen zu trennen, ist die Verhinderung der Kopplung über das Coulomb-Potential.

Die einfachste Modifikation besteht darin, das Coulomb-Potential  $v$  isotrop bei dem Radius  $R_{\max}$  abzuschneiden

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Theta(R_{\max} - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) . \quad (4.40)$$

Um die  $G_0W_0$ -Näherung numerisch effizient zu formulieren, ist es vorteilhaft, im reziproken Raum zu arbeiten und das Coulomb-Potential in diagonalen Form zu verwenden (vergleiche Abschnitt 3.2.1). Die fouriertransformierte Form des abgeschnittenen Coulomb-Potentials lautet

$$v(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} [1 - \cos(|\mathbf{G}| R_{\max})] \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \quad (4.41)$$

und erfüllt also die genannten Forderungen. Dieses Verfahren wurde mit Erfolg in einer  $G_0W_0$ -Rechnung für den  $\text{Na}_4$ -Cluster [22] angewendet. Liegt kein Cluster, sondern ein anisotropes System vor (z.B. Quantendraht, dünne Schicht, Oberfläche), so ist es nötig, das Coulomb-Potential anisotrop abzuschneiden. Für einen in  $z$ -Richtung liegenden Quantendraht wurde dies in einer  $G_0W_0$ -Rechnung [23] erfolgreich durchgeführt. Zur Beschreibung einer Oberfläche oder Schicht ist es nötig, das Coulomb-Potential entlang der Schicht-Normalen abzuschneiden. Auch für diesen Fall lässt sich eine Formel für das Coulomb-Potential im reziproken Raum gewinnen, die diagonal ist. Um keine Wechselwirkungen innerhalb der Schicht zu verlieren, muss der Abschneideradius immer größer als die Schichtdicke sein:  $R_{\max} > d_s$ . Da somit für die Vakuumdicke  $d_v \gg R_{\max}$  gilt, ist damit nicht zu erwarten, dass dieses Verfahren in der Praxis erfolgreich ist.

Daher ist es sinnvoll wie in den DFT-Rechnungen von Payne *et al.* [120] ein modifiziertes Coulomb-Potential

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} & \text{wenn } z, z' \text{ in der gleichen Superzelle} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.42)$$

zu verwenden. Diese Vorgehensweise hat allerdings den großen Nachteil, dass das Coulomb-Potential im reziproken Raum nicht mehr diagonal ist.

Eine interessante Alternative zu den oben vorgeschlagenen Konzepten wäre, anstatt mit einer Basis aus ebenen Wellen mit einer lokalisierten, z.B. mit einer Gauss-Basis zu arbeiten. Da in  $z$ -Richtung die Orbitale nur eine begrenzte Reichweite haben, sollte sich hierdurch eine automatische Dämpfung des Coulomb-Potentials zwischen verschiedenen Zellen ergeben.

# Kapitel 5

## Geometrie und Bandstruktur der Si(001)-Oberfläche

Die Si(001)-Oberfläche gilt als die am besten untersuchte und umfangreichste theoretische als auch experimentelle Material liegt hierzu vor [1]. Die Oberfläche besteht, da hierdurch die Anzahl an freien halbbesetzten Orbitalen reduziert wird, aus Dimeren. Die einfachsten Rekonstruktionen sind die aus symmetrischen Dimeren bestehende  $p(2\times 1)s$ -Struktur, die aus gekippten Dimeren bestehende  $p(2\times 1)a$ -Struktur, die aus in einer Reihe alternierender Dimere bestehende  $p(2\times 2)$ -Struktur und die aus in einer Reihe alternierender Dimere bestehende und zwischen den Reihen versetzt angeordnete  $c(4\times 2)$ -Struktur. Einzelheiten sind Anhang E zu entnehmen.

Es ist heute weitgehend akzeptiert, dass die Si(001)-Oberfläche aus gekippten Dimeren besteht. Der gekippte Dimer besteht aus einem  $sp^2$ -ähnlich gebundenen unteren „down“-Atom, welches in die Ebene der nächsten Nachbarn hineinrückt und aus einem oberen „up“-Atom, welches aus dieser Ebene herausrückt. Aufgrund der Ausbildung des gekippten Dimers kommt es zu einem Ladungstransfer von dem unterem zum oberen Atom. Die Struktur mit der geringsten Grundzustandsenergie ist die  $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion, die in Abbildung 5.1 dargestellt ist.

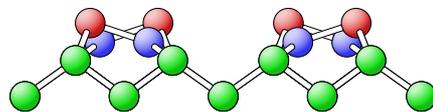


Abbildung 5.1: Die  $c(4\times 2)$ -Struktur

Dieser Befund wird von einer ganzen Reihe von *ab-initio*-Berechnungen [11, 121, 122, 123, 124, 125] unterstützt. Es ist allerdings anzumerken, dass, wie in [121] gezeigt, der berechnete Gesamtenergieunterschied zwischen der  $p(2\times 2)$  und  $c(4\times 2)$ -Struktur mit 3 meV pro Dimer so klein ist, dass diese beiden Strukturen im Rahmen

des numerischen Fehlers bisher nicht unterscheidbar sind. Daher wird im ersten Teil dieses Kapitels der Gesamtenergieunterschied erneut untersucht.

Experimentell wird im LEED-Experiment bei Temperaturen über 200 K die  $p(2\times 1)$ a-Struktur und bei Temperaturen darunter die Grundzustandsgeometrie, d.h.  $c(4\times 2)$  beobachtet [126]. In der STM wird bei tiefen Temperaturen von 120 bzw. 144 K sowohl die  $p(2\times 2)$ - als auch die  $c(4\times 2)$ -Struktur beobachtet [127, 128]. Wie bereits angesprochen ist der energetische Unterschied zwischen der  $p(2\times 2)$ - und  $c(4\times 2)$ -Struktur sehr klein, so dass die Messbedingungen in der STM das Ergebnis beeinflussen, dies wurde für tiefe Temperaturen von 4 K kürzlich diskutiert [129].

Aufgrund der gekippten Dimere ist die Si(001)-Oberfläche ein Halbleiter [11, 12, 130]. Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, verfügt damit die  $p(2\times 1)$ a-Struktur (mit einem Dimer in der Einheitszelle) über ein besetztes Oberflächen-Valenzband  $D_{\text{up}}$  und ein unbesetztes Oberflächen-Leitungsband  $D_{\text{down}}$ . Dagegen hat die im Grundzustand vorliegende  $c(4\times 2)$ -Struktur, aufgrund der doppelt so großen Einheitszelle (zwei Dimere) und der dadurch kleineren Brillouinzone und Rückfaltung, zwei besetzte ( $D_{\text{up}}$  und  $D'_{\text{up}}$ ) und zwei unbesetzte ( $D_{\text{down}}$  und  $D'_{\text{down}}$ ) Oberflächenbänder. Die elektronische Bandstruktur der in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls lokalisierten Oberflächen-Valenzbänder, sowohl der  $p(2\times 1)$ a-Struktur [12] als auch der  $c(4\times 2)$ -Struktur [11] ist ausreichend durch die Kombination von Theorie (DFT+ $G_0W_0$ ) und Experiment (winkelaufgelöste Photoemissions-Spektroskopie ARPES) [131, 132] verstanden. Dagegen waren verlässliche experimentelle Daten für die Oberflächen-Leitungsbander und die nicht in der Bandlücke des Kristalls lokalisierten Oberflächen-Valenzbänder bisher kaum verfügbar. Diese Lücke wurde für die  $c(4\times 2)$ -Struktur durch winkelaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemissions (2PPE) Spektroskopie von Weinelt *et al.* [25, 26] für einen kleinen Bereich in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts vor Kurzem geschlossen. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt, wird für das in der fundamentalen Bandlücke lokalisierte Oberflächen-Leitungsband  $D_{\text{down}}$  eine beeindruckende Übereinstimmung zwischen Theorie (DFT+ $G_0W_0$ ) und Experiment erreicht. Wie schon in Kapitel 4 erläutert, liegt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt das besetzte Oberflächenband  $D_{\text{up}}$  der  $p(2\times 1)$ a-Struktur energetisch nicht in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls und bildet eine Resonanz mit den Kristallzuständen. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Oberflächenvalenzbänder der  $c(4\times 2)$ -Struktur, wobei hier zwei besetzte Oberflächenbänder ( $D_{\text{up}}$  und  $D'_{\text{up}}$ ) mit den Kristallzuständen in Resonanz stehen. In [25, 26], siehe auch Abbildung 5.2, können im Bereich des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts zwei besetzte Bänder im Valenzbereich lokalisiert werden. Allerdings stimmt die Dispersion der experimentellen Bänder nicht mit den in [25, 26] angegebenen Theoretischen überein. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu analysieren, ist Gegenstand des zweiten Teils dieses Kapitels.

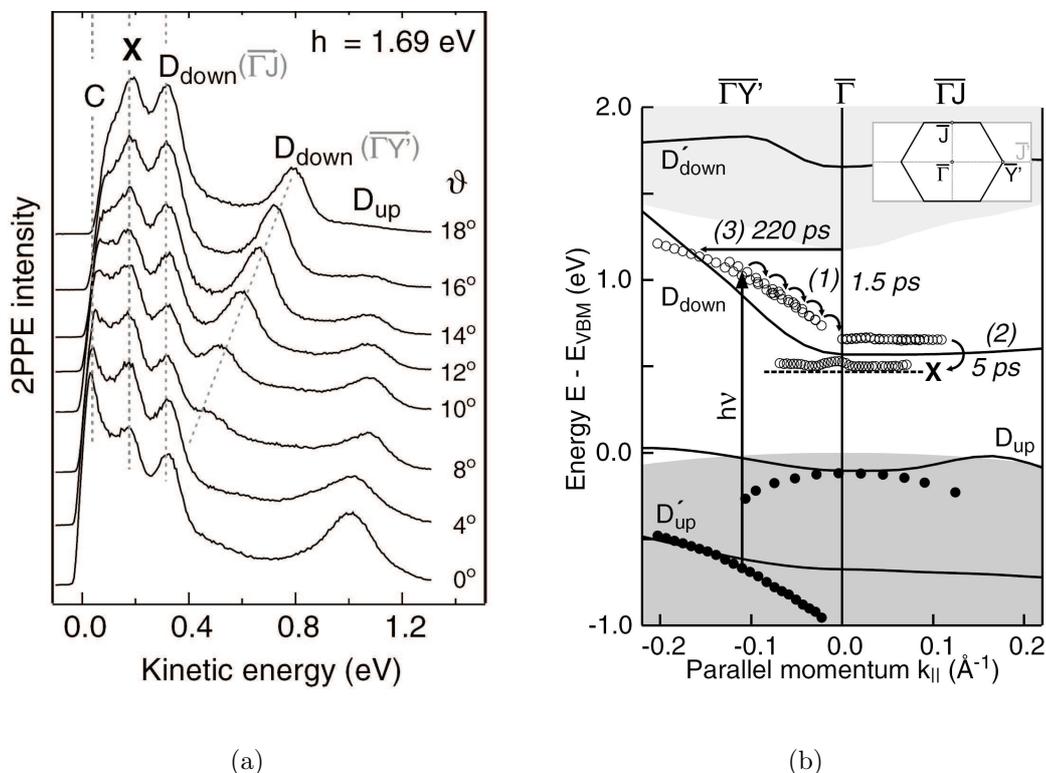


Abbildung 5.2: (a) Winkelaufgelöste 2PPE-Spektren der Si(001) $c(4\times 2)$ -Oberfläche und (b) vergleich der skalierten experimentellen Daten (gefüllte und offene Kreise) mit der theoretischen Quasiteilchen-Bandstruktur (DFT+ $G_0W_0$ ). Die Spektren in (a) werden in  $\overline{\Gamma Y'}$ - und  $\overline{\Gamma J}$ -Richtung gleichzeitig aufgenommen. Die Zuordnung der Peaks an das  $D_{\text{down}}$ -Band ist möglich, da dieses in  $\overline{\Gamma Y'}$ -Richtung stark dispersiv dagegen flach in  $\overline{\Gamma J}$ -Richtung ist. Die Abbildungen sind [25] entnommen.

## 5.1 Geometrie und Bildungsenergie der Si(001)-Oberfläche

Wie bereits erwähnt, sind die bisherigen theoretischen Untersuchungen aufgrund des numerischen Fehlers nicht in der Lage den feinen Gesamtenergieunterschied zwischen der  $p(2\times 2)$ - und der  $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion aufzulösen. In diesem Abschnitt wird versucht durch neue Rechnungen eine eindeutige Aussage bezüglich des Gesamtenergieunterschieds zu ermöglichen. Abweichend zu den Bandstruktur-Rechnungen wird die Geometrie und die Gesamtenergie der in Anhang E dargestellten Rekonstruktionen mit dem fhi98md- und nicht mit dem SFHIngX-Programm berechnet. Soweit nicht anders angegeben werden sieben Lagen Silizium, 15 Bohr Vakuum und

die in Anhang H aufgelisteten Konvergenzparameter verwendet.

### 5.1.1 Geometrie

Die berechnete Geometrie des Oberflächendimers in den verschiedenen Rekonstruktionen ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Die Bindungslänge des Dimers variiert nicht

	$p(2 \times 1)_s$	$p(2 \times 1)_a$	$p(2 \times 2)$	$c(4 \times 2)$
$L$ [Å]	2,28	2,28	2,33	2,32
$\theta$ [°]	0	18,18	19,00	19,04

Tabelle 5.1: Die Bindungslänge  $L$  und der Kippwinkel  $\theta$  des Oberflächendimers für verschiedene Rekonstruktionen der Si(001)-Oberfläche. Mit den verwendeten Konvergenzparametern, beträgt der numerische Fehler für den Kippwinkel  $\pm 0,1^\circ$  und für die Dimerlänge  $\pm 0,01$  Å.

signifikant und beträgt zwischen 2,28 und 2,33 Å. Der Bindungswinkel der verschiedenen gekippten Dimere beträgt zwischen 18,18 und 19,04°, der Unterschied ist ebenfalls kaum signifikant. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Ramstad, Brocks und Kelly [121], die einen Bindungswinkel zwischen 18,3 und 19,3° und eine Bindungslänge zwischen 2,23 und 2,29 Å erhalten.

### 5.1.2 Bildungsenergie

Die Bildungsenergie entspricht hier dem Gesamtenergieunterschied zwischen den verschiedenen Rekonstruktionen pro Dimer. Die Untersuchung von Bildungsenergien der Rekonstruktionen der Si(001)-Oberfläche soll als Ergänzung und Fortsetzung von [121] verstanden werden. Hierin wurden die Bildungsenergien zwischen den Rekonstruktionen mit DFT innerhalb der LDA-Näherung untersucht. Diese Arbeit ist wegweisend, weil sie als erste und bisher einzige eine konsequente systematische Untersuchung der Gesamtenergieunterschiede durchgeführt hat und darüber hinaus die in jeder numerischen Untersuchung immer auftretenden Ungenauigkeiten und Konvergenzprobleme kritisch analysiert. Bevor die Motivation darstellt wird, die Bildungsenergien erneut zu untersuchen, seien zunächst die in [121] berechneten Bildungsenergien zusammengefasst

$$p(1 \times 1) \xrightarrow{1,8 \pm 0,1} p(2 \times 1)_s \xrightarrow{0,12 \pm 0,01} p(2 \times 1)_a \xrightarrow{0,048 \pm 0,018} p(2 \times 2) \xrightarrow{0,003 \pm 0,013} c(4 \times 2) .$$

Die angegebenen Bildungsenergien in eV sind bezogen auf einen Oberflächendimer. Aufgrund der Bildungsenergie ist eine eindeutige energetische Ordnung bis zur

$p(2 \times 2)$ -Struktur möglich. Hingegen kann die  $p(2 \times 2)$  von der  $c(4 \times 2)$ -Struktur energetisch nicht unterschieden werden, weil der Gesamtenergieunterschied mit 3 meV sehr gering und darüber hinaus mehr als viermal kleiner ist als der berechnete numerische Fehler. Damit ist vom Standpunkt der berechneten Bildungsenergie nicht entscheidbar, welche der beiden Rekonstruktion energetisch stabiler ist. Als Hauptgründe für den numerischen Fehler werden in [121] genannt:

- Die Oberflächengeometrie wird mit einer Abschneideenergie von 16 Ry und 4  $\mathbf{k}$ -Punkten (bezogen auf den reduzierten Teil der  $p(2 \times 2)$  Brillouinzone) berechnet.
- $\mathbf{k}$ -Punktabtastung und Abschneideenergie werden mit dieser konstanten Oberflächengeometrie optimiert.

Um den numerischen Fehler zu verkleinern, werden in den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen immer eine volle Strukturoptimierung durchgeführt, sowie höhere Parameter für die  $\mathbf{k}$ -Punktabtastung (d.h. feinere Abtastung) und Abschneideenergie (d.h. größerer Wert) verwendet. Bezüglich der Gesamtenergieminimierung und Strukturoptimierung wird eine Konvergenz besser als  $\pm 1$  meV erreicht. Diese Genauigkeit zu erreichen ist numerisch äußerst aufwändig. Die Bildungsenergie als Funktion der Abschneideenergie ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Konvergenz bezüglich der Abschneideenergie auf  $\pm 1$  meV ist ab 20 Ry erreicht. Hiermit wird eine Bildungsenergie zwischen der  $c(4 \times 2)$  und der  $p(2 \times 2)$ -Struktur von 8 meV berechnet. Allerdings ist dieser Wert noch nicht vollständig bezüglich des  $\mathbf{k}$ -Punktsatzes konvergiert. Ein Vergleich zwischen einem einfachen und doppelten  $\mathbf{k}$ -Punktsatz ist in

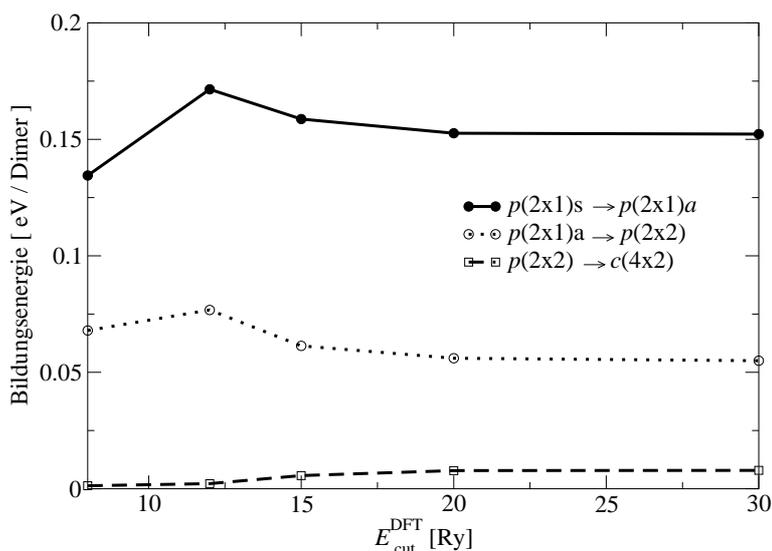


Abbildung 5.3: Bildungsenergie pro Dimer als Funktion der Abschneideenergie.

	$p(2 \times 1)_s \rightarrow p(2 \times 1)_a$	$p(2 \times 1)_a \rightarrow p(2 \times 2)$	$p(2 \times 2) \rightarrow c(4 \times 2)$
einfach	0,1526	0,0561	0,0078
doppelt	0,1552	0,0574	0,0025

Tabelle 5.2: Bildungsenergie pro Dimer für einfachen und doppelten  $\mathbf{k}$ -Punktssatz in eV. Doppelter  $\mathbf{k}$ -Punktssatz bedeutet, dass die in Anhang H angegebenen Faltungskoeffizienten in  $x$ - und  $y$ -Richtung verdoppelt werden. Es wird eine konstante Abschneideenergie von 20 Ry verwendet.

Tabelle 5.2 dargestellt. Die Bildungsenergie der  $c(4 \times 2)$ -Struktur verringert sich dabei von 8 auf 3 meV. Es ist numerisch extrem aufwändig, den  $\mathbf{k}$ -Punktssatz noch weiter zu erhöhen. Daher wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet. Obwohl im Gegensatz zur Abschneideenergie die  $\mathbf{k}$ -Punktconvergenz nicht dem Variationsprinzip gehorcht, findet man bei numerischen Rechnungen auf der Si(001)-Oberfläche doch stets ein monotonen Verhalten. 5 meV werden demzufolge als maximaler Fehler angesetzt, der in einer Rechnung mit einem doppeltem  $\mathbf{k}$ -Punktssatz bezüglich der  $\mathbf{k}$ -Punktconvergenz gemacht wird. Nimmt man die Unsicherheit aus der Strukturoptimierung und Konvergenz der Abschneideenergie von jeweils  $\pm 1$  meV hinzu, so kann der mögliche Gesamtfehler mit  $\pm 7$  meV abgeschätzt werden. Das Ergebnis für die so berechneten Bildungsenergien lautet

$$p(2 \times 1)_s \xrightarrow{0,155 \pm 0,007} p(2 \times 1)_a \xrightarrow{0,057 \pm 0,007} p(2 \times 2) \xrightarrow{0,003 \pm 0,007} c(4 \times 2) .$$

Im Vergleich zur Ramstad, Brocks und Kelly [121] kann damit der numerische Fehler nahezu halbiert werden. Dies reicht aber leider immer noch nicht aus um in DFT-LDA energetisch die  $p(2 \times 2)$  von der  $c(4 \times 2)$ -Struktur eindeutig zu ordnen. Die beiden Strukturen unterscheiden sich in DFT-LDA bezüglich der Bildungsenergie kaum. Würde die Konfigurations- und Schwingungsentropie allerdings in den Rechnungen berücksichtigt, wäre anzunehmen, dass die  $c(4 \times 2)$ -Struktur eindeutig favorisiert wird.

## 5.2 Elektronische Struktur im Bereich des $\bar{\Gamma}$ -Punkts

Wie bereits erwähnt ist die elektronische Bandstruktur der in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls lokalisierten Oberflächen-Valenzbänder, sowohl der  $p(2 \times 1)_a$ -Struktur [12] als auch der  $c(4 \times 2)$ -Struktur [11] ausreichend durch die Kombination von Theorie (DFT+ $G_0W_0$ ) und Experiment (winkelaufgelöste Photoemissions-Spektroskopie ARPES) verstanden. Dagegen waren verlässliche experimentelle Daten für die Oberflächen-Leitungsbänder und die nicht in der Bandlücke des Kristalls lokalisierten Oberflächen-Valenzbänder bisher kaum verfügbar. Diese Lücke wurde

für die  $c(4\times 2)$ -Struktur durch Zwei-Photonen-Photoemissions (2PPE) Spektroskopie [25, 26] für einen kleinen Bereich in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts vor Kurzem geschlossen. In diesem Bereich befinden sich die Oberflächen-Valenzbänder nicht in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls und stehen somit in Resonanz mit den Kristallzuständen. In [25] werden zwei Bänder im Valenzbereich lokalisiert. Allerdings zeigt die Dispersion eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment, die es zu verstehen gilt.

Bevor auf diese Diskrepanz im Detail eingegangen wird, soll das Experiment vorgestellt werden: Die Oberfläche wird mit 2PPE-Spektroskopie untersucht, d.h. ein Infrarot- (IR,  $h\nu=1,69$  eV) und ein frequenzverdreifachter Ultraviolett- (UV,  $3h\nu=5,07$  eV) Laserpuls (Titan-Saphir-Laser) werden kombiniert, um Elektronen über das Vakuumniveau  $E_{\text{vac}}$  hinaus anzuregen. Um die energetische Lage von Valenzzuständen zu bestimmen, werden Elektronen mit einem IR- und UV-Puls ohne Zeitverzögerung ins Vakuum emittiert (Einschritt-Prozess). Informationen über unbesetzte Zustände sind zugänglich, indem zuerst mit dem IR-Puls ein Elektron aus einem Valenzzustand in einen unbesetzten Zustand angeregt wird. Danach erfolgt zeitverzögert (wenige ps) die Anregung mit einem UV-Puls über das Vakuumniveau hinaus (Zweischritt-Prozess). Unter Berücksichtigung der gemessenen Ionisierungsenergie<sup>1</sup> von  $(5,40\pm 0,06)$  eV kann aus dem winkelaufgelösten Spektrum (Abbildung 5.2a) die energetische Lage der experimentellen Werte im Vergleich zum Maximum des Valenzbandes bestimmt werden. Die Zuordnung der experimentellen Werte wird durch Vergleich mit einer innerhalb der  $G_0W_0$ -Näherung berechneten Quasiteilchen-Bandstruktur durchgeführt. Das Ergebnis der experimentellen Messung zusammen mit der  $G_0W_0$ -Bandstruktur von Rohlfing und der Interpretation ist in Abbildung 5.2(b) dargestellt. Die  $c(4\times 2)$ -Struktur hat zwei Dimere in der Einheitszelle. Wie zu erwarten liefert die Theorie damit zwei Oberflächenvalenzbänder ( $D_{\text{up}}, D'_{\text{up}}$ ) und zwei Oberflächenleitungsbänder ( $D_{\text{down}}, D'_{\text{down}}$ ). In [25, 26] werden die gemessenen Daten im Valenzbereich den Oberflächenzuständen  $D_{\text{up}}$  und  $D'_{\text{up}}$  zugeordnet. Die teilweise stark dispersiven experimentellen Daten in der Bandlücke des Kristalls werden als Oberflächenzustand  $D_{\text{down}}$  interpretiert. Im Experiment wird darüber hinaus ein praktisch nicht dispersiver Zustand  $X$  beobachtet. Dieser wird mit Hilfe der theoretisch berechneten Bindungsenergie eines Exzitons der Si(111)- $(2\times 1)$ -Oberfläche [133] als Exziton identifiziert.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im Bereich des unbesetzten Bandes  $D_{\text{down}}$  und des Exzitons ist beeindruckend und die Interpretation überzeugend, sowohl die energetische Lage als auch die Dispersion der experimentellen Daten stimmen gut mit den theoretischen Werten überein. Dagegen zeigen die experimentellen Daten, die den besetzten Oberflächenzuständen zugeordnet werden, deutliche Abweichungen von der Quasiteilchen-Bandstruktur: Die Dispersion

---

<sup>1</sup>Definiert als Unterschied zwischen dem höchsten Kristall-Valenzband und der Vakuumenergie.

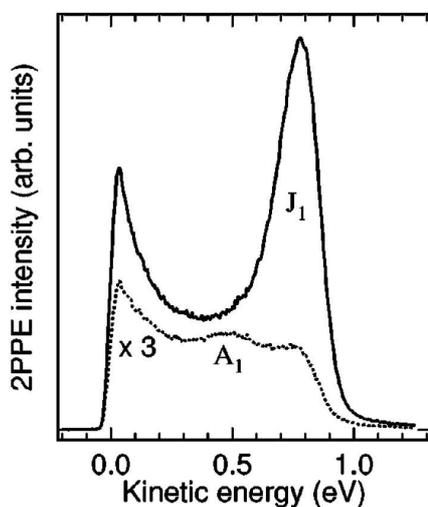
des  $D_{\text{up}}$ -Zustands hat eine andere Krümmung als die 2PPE-Daten, und die energetische Lage stimmt nur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt überein. Die dem zweiten Oberflächenband  $D'_{\text{up}}$  zugeordneten experimentellen Daten zeigen ebenfalls eine starke Diskrepanz zu den  $G_0W_0$ -Ergebnissen, vor allem in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Um diese Abweichungen zu erklären, verweisen die Autoren [25, 26, 27] darauf, dass die besetzten Oberflächenbänder in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts nicht in die fundamentale Bandlücke des Kristalls fallen, es deshalb zu Hybridisierung der Kristall- und Oberflächenzustände kommt und somit eine Resonanz vorliegt. Die Autoren erläutern weiter, dass diese Hybridisierung es schwer macht, die Zustände  $D_{\text{up}}$  und  $D'_{\text{up}}$  sowohl experimentell als auch in der Theorie zu identifizieren. Diese Aussage mag teilweise richtig sein, dennoch werden in Abbildung 5.2(b), die der Veröffentlichung [25] entnommen ist, sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Ergebnisse als energetisch scharf zu interpretierende Größen eingezeichnet, obwohl ein Oberflächenzustand, der mit Kristallbändern in Resonanz tritt, eine gewisse Energieunschärfe aufweist. Da in [25] weder experimentell noch theoretisch die durch die Hybridisierung verursachte Verbreiterung der Peaks diskutiert wird, bleibt unklar was im Experiment im Valenzbereich tatsächlich gemessen wurde. Sind es Oberflächenresonanzen oder reine Kristallzustände? Diese Diskrepanz ist nicht verstanden und Gegenstand der aktuellen Diskussion. Es wird aus der Antrittsvorlesung von Herrn Weinelt an der Freien Universität im April 2005 zitiert: „...es gibt im Valenzbereich eine Abweichung zwischen Theorie und Experiment, die Herrn Scheffler schon seit langem stört .. da muss wohl die Theorie<sup>2</sup> falsch sein“ [28]. Somit ist ausreichend motiviert die Bandstruktur erneut theoretisch zu untersuchen.

Um die oben genannten Fragen zu beantworten und um zu klären, was in der Theorie unzureichend beschrieben sein könnte, werden zunächst alle experimentellen Ergebnisse in den Arbeiten [25, 26, 27] bezüglich der Messungen im Valenzbereich kritisch analysiert. In einem zweiten Schritt wird die Literatur theoretischer Arbeiten bezüglich der elektronischen Struktur der Si(001)-Oberfläche mit dem Fokus auf die Verhältnisse am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zusammengefasst. In einem dritten Schritt werden dann die in den ersten beiden Schritten gesammelten Ergebnisse in Bezug zu neuen Quasiteilchen-Rechnungen gesetzt. Die Bedeutung dieser Rechnungen besteht darin

- festzustellen was sich aus der Bandstruktur über die elektronische Struktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt lernen lässt,
- zu analysieren wie sich die Bandstruktur mit der Schichtdicke (deren Bedeutung bereits in Abschnitt 4.2.2 diskutiert wurde) ändert und
- mit der Berechnung der lokalen projizierten Zustandsdichte (PDOS) und des Anregungsspektrums eine neue Interpretation zu ermöglichen.

---

<sup>2</sup>Es wird angemerkt, dass diese Aussage natürlich für die in der Arbeit von Weinelt vorgestellten Theorie gilt.



(a)

$\Delta$	$E$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{xz}$	$C_2$	
$\Delta_1$	1	1	1	1	$z$
$\Delta_2$	1	-1	-1	1	
$\Delta_3$	1	-1	1	-1	$x$
$\Delta_4$	1	1	-1	-1	$y$

(b)

Abbildung 5.4: (a) Abhängigkeit des dem  $D_{\text{up}}$ -Zustands am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zugeordneten 2PPE-Spektrums ( $h\nu$  und  $3h\nu$  ohne Zeitverzögerung, d.h. Einschritt-Prozess, direkte Emission ins Vakuum) von der Polarisation des Laserpulses. Die durchgezogene Linie entspricht  $p$ -Polarisation (d.h. der elektrischer Feldvektor hat parallele und vertikale Komponenten bezüglich der Oberfläche) und die gepunktete Linie entspricht  $s$ -Polarisation (d.h. es liegt nur die parallele Komponente des elektrischen Feldvektors bezüglich der Oberfläche vor). Die Abbildung ist [27] entnommen. (b) Charaktertafel der Punktgruppe  $C_{2v}$ .

### 5.2.1 Experimentelle Informationen über Valenzzustände

Um ein vollständiges Bild über die experimentellen Daten im Valenzbereich zu bekommen, ist es nötig, auch eine ältere Veröffentlichung [27] aus der gleichen Gruppe zu berücksichtigen. In dieser Arbeit wird ebenfalls die Si(001)-Oberfläche mit 2PPE-Spektroskopie untersucht, allerdings wird das Spektrum nicht winkelaufgelöst aufgenommen. Es lassen sich hieraus demzufolge nur Informationen über die elektronischen Zustände am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt entnehmen. Darüber hinaus wird eine andere Photonenenergie (1,57 eV anstatt von 1,69 eV) verwendet. Trotz dieses Unterschieds im Experiment sind die Ergebnisse am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt vergleichbar und lassen sich in einer Liste zusammenfassen:

- **Abhängigkeit von der Polarisation des Laserpulses**

Die  $c(4 \times 2)$ -Struktur gehört zur Punktgruppe  $C_{2v}$ . Die Charaktertafel ist zusammen mit dem Peak, der dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand zugeordnet wird (d.h.  $J_1$ ), für  $s$ - und  $p$ -polarisiertes Licht in Abbildung 5.4 dargestellt. Sobald die zur Oberfläche vertikale Komponente des elektrischen Feldvektors fehlt, verliert der Peak einen Großteil

seiner Intensität. Die vertikale Komponente transformiert wie der  $z$ -Basisvektor und damit wie die totalsymmetrische Darstellung  $\Delta_1$ , wie sich der Charaktertafel in Abbildung 5.4(b) entnehmen lässt. Im Rahmen der Dipolnäherung muss damit das Übergangsdipolmoment  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  ebenfalls wie die totalsymmetrische Darstellung  $\Delta_1$  transformieren. Hierin ist  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential des Laserfeldes und  $\mathbf{p}$  das Dipolmoment. Die emittierten Elektronen, die dem in Abbildung 5.4(a) dargestellten Peak zugeordnet werden, sind in einem Prozess ins Vakuum angeregt worden (d.h. keine Zeitverzögerung zwischen dem ersten und dem zweiten Puls, Einschritt-Prozess). Der Endzustand von freien Elektronen, die am Detektor mit  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{0}$  gemessen werden (d.h. Detektion senkrecht zur Oberfläche) transformiert ebenfalls wie die totalsymmetrische Darstellung  $\Delta_1$ . Damit ein Übergang erlaubt ist, muss das Übergangsmoment

$$\langle \phi_{\text{Anfang}}(\mathbf{r}) | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_{\text{End}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.1)$$

ungleich Null sein. Dies ist gleichbedeutend damit, dass das direkte Produkt der einzelnen Darstellungen wie die totalsymmetrische Darstellung transformieren muss. Nun transformieren die  $z$ -Komponente des Übergangsdipolmoment und der Endzustand bereits wie die totalsymmetrische Darstellung. Damit das direkte Produkt wie die totalsymmetrische Darstellung transformiert muss der Anfangszustand und damit der Peak der dem  $D_{\text{up}}$ -Band zugeordnet wird nun ebenfalls wie die totalsymmetrische Darstellung  $\Delta_1$  transformieren. Dies bedeutet, dass die Wellenfunktion des  $D_{\text{up}}$ -Zustands invariant gegenüber der Drehung und der sich zueinander orthogonal befindenden Spiegelebenen ist.

- **Absättigung von Oberflächenzuständen**

Das Verschwinden eines Peaks nach Adsorption von oberflächenaktiven Gasen (z.B. Sauerstoff) ist ein unterstützendes Argument für einen Oberflächenzustand. In [27] wird allerdings darauf hingewiesen, dass auch Peaks, die einer Anregung aus Kristallzuständen entsprechen, durch die Adsorption beeinflusst werden. Der Grund hierfür ist, dass auch diese Elektronen die Adsorbatschicht durchdringen müssen. Das Verschwinden eines Peaks nach Absättigung mit Gasen ist also kein eindeutiges Kriterium, um einen Oberflächen- von einem Kristallzustand zu unterscheiden. Dennoch wird in [27] die Sensitivität auf oberflächenaktive Gase als ein unterstützendes Argument verwendet, um den Peak  $J_1$  (Einschritt-Prozess) in Abbildung 5.4(a) einem Oberflächenzustand zuzuordnen. Letzendlich bleibt diese Schlussfolgerung aber aus den oben genannten Gründen unsicher.

- **Oberflächensensitivität der Photoemissionspektroskopie**

Die Oberflächensensitivität bei der Anregung von Valenzelektronen wird von der Eindringtiefe der Photonen und der mittleren freien Weglänge der angeregten Elektronen

bestimmt. Der erste Puls hat eine Energie von 1,69 eV (Wellenlänge:  $0,73\mu\text{m}$ ). Damit haben die Photonen eine Eindringtiefe<sup>3</sup> von ungefähr  $10^5 \text{ \AA}$  [134]. Dies entspricht ungefähr 74000 atomaren Siliziumlagen<sup>4</sup>. Die Eindringtiefe nimmt mit der Energie des eingestrahnten Lichts ab. Die universelle Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen [135] hat ein Minimum bei einer kinetischen Energie von 50 eV und beträgt dort ungefähr 5  $\text{\AA}$ . Für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 1,69 bis 6,76 eV ( $4h\nu$ ) ist die mittlere freie Weglänge deutlich größer und beträgt um die 100  $\text{\AA}$  (73 atomare Lagen). Damit ist die Photoemissionsspektroskopie bei Anregungen aus dem Valenzbereich im gewählten Energiebereich der Photonen aufgrund der mittleren freien Weglänge der Elektronen bedingt oberflächensensitiv. Wird allerdings wie in der 2PPE das Elektron zunächst in das  $D_{\text{down}}$ -Band angeregt (Zweischritt-Prozess), so ist die zweite Anregung ins Vakuum aufgrund der Lokalisierung des  $D_{\text{down}}$ -Zustands in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls voll oberflächensensitiv.

- **Zusammenfassung**

Wie durch die Abhängigkeit von der Polarisation des Laserpulses gezeigt wurde, transformiert der dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand zugeordnete Peak wie die totalsymmetrische Darstellung  $\Delta_1$ . Die Photoemissionsspektroskopie ist bei der Anregung von Valenzzuständen mit der gewählten Energie des Laserlichts bedingt oberflächensensitiv. Der zweite Schritt der 2PPE, d.h. die Anregung aus dem  $D_{\text{down}}$ -Band ist aufgrund der Lokalisierung des Zustands in der fundamentalen Bandlücke voll oberflächensensitiv.

### 5.2.2 Literatur zur elektronischen Struktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt

Hier sollen bereits bekannte theoretischen Resultate über den  $D_{\text{up}}$ -Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zusammengestellt werden. Bis auf die älteren Arbeiten von Chadi und Ihm [136, 137], bei denen tight-binding-Rechnungen durchgeführt wurden, sind alle anderen Arbeiten DFT-Rechnungen. Die Rechnungen von Northrup [11] und Rohlfing, Krüger und Pollmann [12] beinhalten darüber hinaus  $G_0W_0$ -Rechnungen. Der Schwerpunkt der hier durchgeführten Untersuchungen liegt darauf, wie die Si(001)-Oberfläche simuliert wird. Hierzu wurden zwei verschiedene Ansätze gefunden: Den auch in dieser Arbeit verwendeten Superzellenansatz und einen auf Green-Funktionen basierenden Störungsansatz.

- **Störungsansatz:** Die Kohn-Sham Gleichungen werden hierbei für ein halb-unendliches System selbstkonsistent gelöst, indem die Oberfläche als zweidimensionale Störung des Kristalls betrachtet wird. In diesen Rechnungen ist die

---

<sup>3</sup>Die Eindringtiefe ist definiert als die Strecke, die das Licht zurücklegt, bevor die Intensität auf 36% abgefallen ist [134].

<sup>4</sup>Vier atomare Lagen entsprechen der Gitterkonstante von Silizium. Diese beträgt 5,43  $\text{\AA}$  (vergleiche Anhang D).

Autoren	# Si-Lagen	Resonanz	keine Aussage
Chadi [136]	?	X	
Ihm, Cohen und Chadi <i>et al.</i> [137]	10	X	
Dabrowski und Scheffler [138]	10	X	
Pehlke und Scheffler [139]	8	X	
Northrup [11]	12		X
Ramstad, Brocks und Kelly [121]	12	X	
Rohlfing, Krüger und Pollmann [12]	8	X	
Tütüncü, Jenkins und Srivastava [140]	8	X	
Asahi, Mannstadt und Freeman [141]	8	X	
Stekolnikov <i>et al.</i> [142]	bis 24		X

Tabelle 5.3: Angaben in der Literatur über den  $D_{\text{up}}$ -Zustand im Superzellenansatz.

Anzahl der Lagen kein Parameter. Hier sind vor allem die Arbeiten von Krüger und Pollmann [13, 143, 144] zu erwähnen, in denen das  $D_{\text{up}}$ -Band am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Oberflächenresonanz identifiziert wird. Diese liegt energetisch im Bereich des Kristall-Valenzbandmaximums. Es wird keine Angaben über die durch die Resonanz ausgelöste Breite gemacht.

- **Superzellenansatz:** Wie bereits erwähnt befindet sich am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der  $D_{\text{up}}$ -Zustand in Resonanz mit den Kristallzuständen. Man kann nun analysieren, ob in Publikationen, in denen Bandstrukturrechnung innerhalb des Superzellenansatzes durchgeführt werden, der  $D_{\text{up}}$ -Zustand im Bereich des projizierten Kristalls eingezeichnet wird (und damit identifiziert wird als Schwerpunkt einer Resonanz) oder nicht. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.3 dargestellt. Auffällig ist, dass mit dem Superzellenansatz nur solche Arbeiten eine Resonanz identifizieren, die mit wenigen Lagen rechnen, wobei die Grenze bei etwa 12 Lagen liegt.

## 5.3 Rechnungen

Hier werden eigene Rechnungen zur Bestimmung der elektronischen Struktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt vorgestellt. Die Ergebnisse und Interpretationen sind in zwei Abschnitte gegliedert: Im ersten Teil wird gezeigt, dass sich die Bandstruktur der Valenzzustände fortlaufend ändert, wenn die Anzahl an Silizium-Lagen erhöht wird. Somit ist die Zuordnung der 2PPE-Daten an den  $D_{\text{up}}$ -Zustand mit Hilfe der berechneten Bandstruktur in [25] problematisch. Es wird gezeigt, dass die Berechnung der lokalen projizierten Zustandsdichte eine bessere Vergleichsbasis für die 2PPE-Daten ermöglicht.

Im zweiten Abschnitt werden Anregungsspektren mit Hilfe Fermis Goldener Regel berechnet. Es wird gezeigt, dass das Anregungsspektrum in den untersten unbesetzten Zustand  $D_{\text{down}}$  mit 10 Lagen Silizium weitgehend konvergiert ist und der Peak mit der höchsten Intensität zwischen drei und vier eV liegt. Damit ist die Interpretation in [25] bezüglich der Anregung aus dem  $D'_{\text{up}}$ -Oberflächenband in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand problematisch.

### 5.3.1 Bandstrukturen

#### 5.3.1.1 $c(4 \times 2)$ , 10 Lagen

Zunächst wird gezeigt, dass die Simulation der  $c(4 \times 2)$ -Oberfläche mit 10 Lagen Silizium die gleiche Interpretation wie in [25] zulässt. Hierfür wird die Quasiteilchen-Bandstruktur (DFT+ $G_0W_0$ ) mit den in Anhang H angegebenen Konvergenzpara-

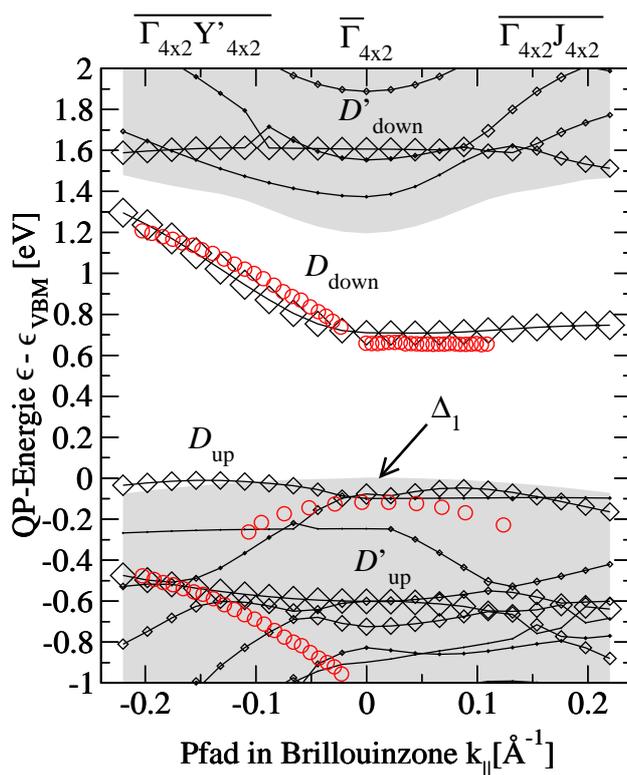


Abbildung 5.5: Quasiteilchen-Bandstruktur der mit 10 Lagen Silizium simulierten  $\text{Si}(001)c(4 \times 2)$ -Oberfläche für einen kleinen Bereich in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Die schwarzen Rauten geben die Projektion auf die Pseudo-Atomorbitale der Dimere wieder (siehe Anhang I.3) und die roten Kreise die experimentellen Daten, die [25] entnommen wurden. Die Bestimmung der Symmetrie wird in Anhang I.2 erläutert.

metern und 10 Bohr Vakuum berechnet. Die Quasiteilchen-Bandstruktur ist zusammen mit den experimentellen 2PPE-Daten in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Quasiteilchen-Korrektur der Bandlücke beträgt  $\Delta^{\text{QP}} = 0,57$  eV. Durch Projektion auf die Pseudo-Atomorbitale der Dimeratome können die Bänder mit dem größtem Oberflächencharakter identifiziert werden. Zunächst soll eine Gegenüberstellung mit der in [25] angegebenen Quasiteilchen-Bandstruktur durchgeführt werden, die mit 8 Lagen Silizium berechnet wurde [145] und daher mit der Rechnung mit 10 Lagen vergleichbar sein sollte. Die in Abbildung 5.5 dargestellte Quasiteilchen-Bandstruktur stimmt sehr gut mit der von Rohlfing berechneten in Abbildung 5.2(b), die [25] entnommen wurde, überein. Der einzige Unterschied, der allerdings für die Interpretation des Experiments nicht signifikant ist, besteht in dem Oberflächenband  $D'_{\text{down}}$ . Hierzu sei angemerkt, dass nicht angegeben ist, wie Rohlfing die Oberflächenbänder identifiziert. Vergleicht man in Abbildung 5.5 die Quasiteilchen-Bandstruktur mit den experimentellen Daten, so ist die gleiche Interpretation wie in [25], d.h. die Zuordnung der experimentellen Daten im Valenzbereich an  $D_{\text{up}}$  und  $D'_{\text{up}}$ , möglich. Insbesondere zeigt der  $D_{\text{up}}$ -Zustand (der sich am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei  $-0,1$  eV befindet) das richtige Symmetrieverhalten und transformiert wie die totalsymmetrische Darstellung  $\Delta_1$ . Es muss darauf hingewiesen werden, dass der in Kapitel 4 eingeführte Periodizitätsbeitrag in Abbildung 5.5 nicht berücksichtigt ist. Für eine mit  $d_v = 10$  Bohr und  $d_s = 10$  Lagen simulierte Rechnung wird der Fehler bezüglich der Quasiteilchen-Bandlücke mit ungefähr 200 meV abgeschätzt (vergleiche Abschnitt 4.1.5). Unter der Annahme, dass sich der Fehler gleichmäßig auf die Valenz- und Leitungsbänder verteilt, beträgt damit der abgeschätzte Fehler pro Band ungefähr 100 meV.

### 5.3.1.2 $p(2\times 1)a$ , 10 und 22 Lagen

Es lässt sich zeigen, dass sich die Bandstruktur der Valenzzustände am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt fortlaufend ändert, wenn die Anzahl an Silizium-Lagen erhöht wird. Bereits in Abschnitt 4.2.2 wurde festgestellt, dass die direkte Quasiteilchen-Bandlücke der  $p(2\times 1)a$ -Struktur als Funktion der Anzahl an Silizium-Lagen nur sehr langsam konvergiert. Der Effekt ist hauptsächlich auf die Valenzzustände begrenzt und im wesentlichen ein DFT-LDA-Effekt. Die weitere Diskussion wird deshalb zunächst auf der Grundlage von DFT-LDA geführt. Um an die Überlegungen in Abschnitt 4.2.2 anzuschließen, wird die Bandstruktur zunächst für die  $p(2\times 1)a$ -Struktur untersucht. Die Ergebnisse werden später auf die  $c(4\times 2)$ -Struktur erweitert.

Die Bandstruktur der  $p(2\times 1)a$ -Struktur ist für 10 und 22 Lagen in Abbildung 5.6 dargestellt. Der Pfad in der Brillouinzone entspricht dem der  $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion in Abbildung 5.5. In einer Rechnung mit 10 Lagen lassen sich durch die Projektion auf die Dimeratome (schwarze Rauten) die Oberflächenbänder  $D_{\text{up}}$  und  $D_{\text{down}}$  eindeutig zuordnen. Dagegen ist bemerkenswert, dass das Oberflächenband  $D_{\text{up}}$  im Bereich des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts in der 22 Lagen-Rechnung zu verschwinden scheint. Die Pro-

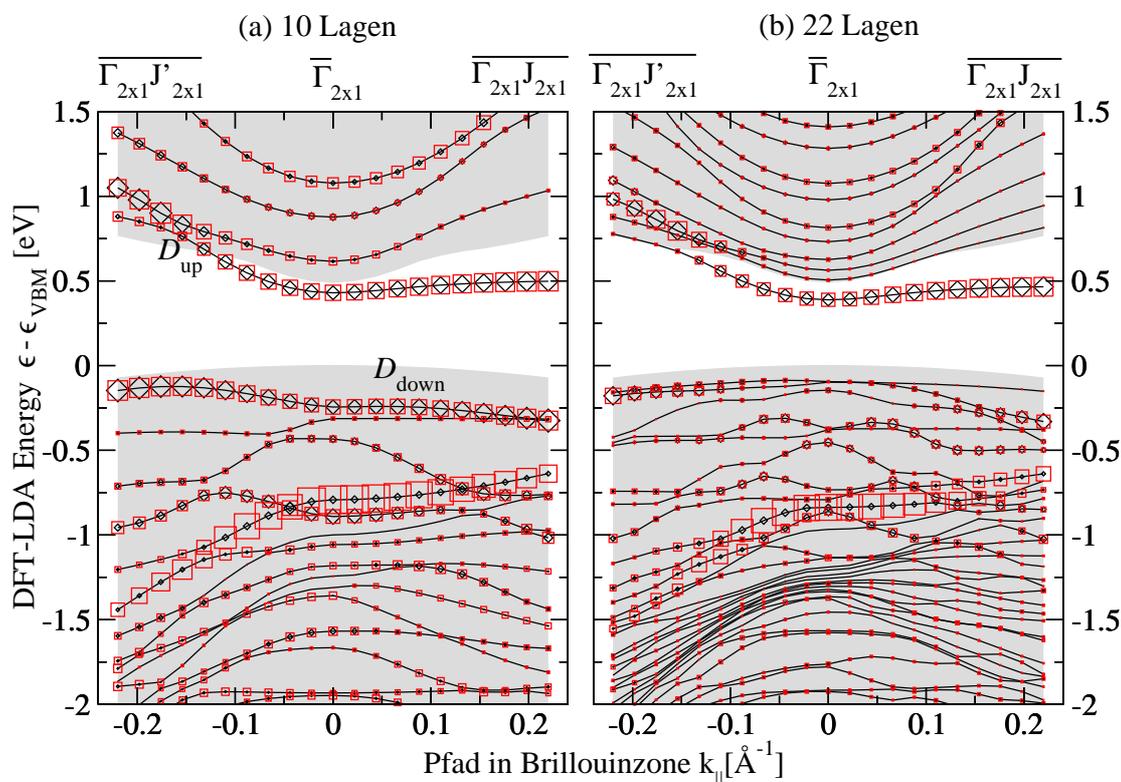


Abbildung 5.6: DFT-LDA Bandstruktur der Si(001)p(2×1)a-Oberfläche für (a) 10 und (b) 22 Lagen Silizium für einen kleinen Bereich der Bandstruktur in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Die schwarzen Rauten entsprechen der Projektion auf die Dimeratome (siehe Anhang I.3), die roten Quadrate dem Oberflächenanteil (siehe Anhang I.5).

jektion ergibt keine eindeutige Zuordnung mehr. Bänder mit einem nennenswerten Projektions-Beitrag sind über einen Energiebereich von einem eV verschmiert. Um dies zu analysieren, soll zunächst auf ein mögliches Problem der Projektionsmethode eingegangen werden: Die Pseudo-Atomorbitale auf die projiziert wird haben eine räumliche Ausdehnung. Um sicherzustellen, dass das Ergebnis der Projektion trotzdem repräsentativ für einen Oberflächenzustand ist, wird die Projektionsmethode mit der Berechnung des Oberflächenanteils (siehe Anhang I.5) verglichen. In Abbildung 5.6 führt diese Analyse der Zustände mit der Projektion (schwarzen Rauten) und dem Oberflächenanteil (rote Quadrate) zum gleichen Ergebnis. Nur das Band, welches sich zwischen -1,4 und -0,8 eV befindet, hat einen großen Oberflächenanteil, aber keinen Projektionsbeitrag. Hierbei handelt es sich um einen Zustand, der auf der Bindung zwischen der zweiten Lage und dem Dimeratom lokalisiert ist und dessen Wellenfunktion nur einen geringen Anteil von den Dimeratomen hat. Dieser Zustand wird in der Literatur als ein *backbonded state* bezeichnet [13]. Zusammen-

fassend zeigt der Vergleich demnach, dass die Projektionsmethode repräsentativ für einen Oberflächenzustand ist.

Im folgenden werden die Details der Bandstrukturrechnung in Abbildung 5.6 diskutiert. Ab ca.  $\pm 0,15 \text{ \AA}^{-1}$  verschwindet der  $D_{\text{up}}$ -Zustand in der Rechnung mit 22 Lagen. Der Grund hierfür ist die Hybridisierung des  $D_{\text{up}}$ -Zustands mit Kristallzuständen. Dagegen sind in einer Rechnung mit 10 Lagen noch nicht genug Kristallzustände vorhanden, um mit dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand ausreichend zu hybridisieren. Damit ist die scheinbare Existenz eines energetisch scharfen  $D_{\text{up}}$ -Zustands in der Bandstruktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ein Artefakt einer Simulation mit 10 Lagen Silizium.

Um nun trotzdem etwas über die resonanten Zustände am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu lernen, wird die projizierte Zustandsdichte (PDOS) (vergleiche Anhang I.4) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt sowohl des Kristalls  $n_{\text{bulk}}(\epsilon)$  als auch der Oberfläche  $n_{\text{surface}}(\epsilon)$  mit DFT-LDA Wellenfunktionen und Energien berechnet. Bei Berechnung der PDOS der Oberfläche wird auf die höchsten drei Atomlagen projiziert, bei der des Kristalls auf alle Atome in der Einheitszelle, und dabei wird eine dichte  $\mathbf{k}$ -Punkt-Abtastung in  $k_{\perp}$  verwendet. Unter Berücksichtigung, dass  $n(\epsilon)$  normiert, d.h. dass  $\int_{-\infty}^0 n(\epsilon) = 1$  gilt, beschreibt die lokale projizierte Zustandsdichte, also die Differenz

$$n_{\text{surface}}(\epsilon) - n_{\text{bulk}}(\epsilon) \quad , \quad (5.2)$$

die Energiebereiche in denen sich Oberflächen- bzw. Kristallzustände befinden. Die

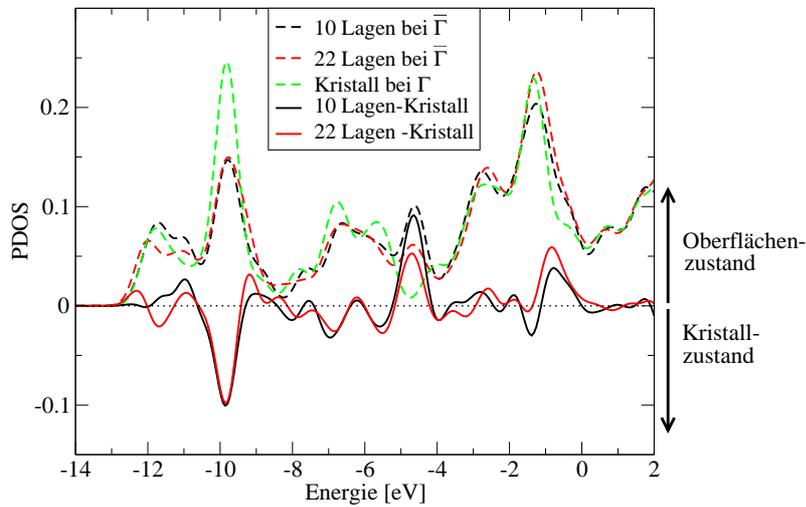


Abbildung 5.7: Auf die drei höchsten Atomlagen der  $p(2 \times 1)a$ -Oberfläche und mit DFT-LDA Wellenfunktionen und Energien berechnete projizierte Zustandsdichte (PDOS) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt für 10 und 22 Lagen. Ebenfalls dargestellt ist die Zustandsdichte am  $\Gamma$ -Punkt des Kristalls in der  $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle. Die Differenz der Zustandsdichte der Oberfläche und des Kristalls (lokale projizierte Zustandsdichte) ist ein Maß dafür, in welchem Energiebereich sich Oberflächen- bzw. Kristallzustände befinden.

PDOS der Oberfläche und des Kristalls ist zusammen mit der lokalen PDOS in Abbildung 5.7 dargestellt. Obwohl sich die Bandstruktur zwischen einer Rechnung mit 10 und 22 Lagen stark ändert, unterscheidet sich die lokale projizierte Zustandsdichte nur in Details. Aus dieser erkennt man, dass es eine Oberflächenresonanz bei  $-0,75$  eV gibt, die in der Rechnung mit 22 Lagen leicht verbreitert wird, dass es eine sehr lokalisierte Oberflächenresonanz bei  $-4,5$  eV gibt, und dass sich die Kristallzustände hauptsächlich bei ungefähr  $-10$  eV befinden.

Zum Vergleich ist noch einmal die Bandstruktur der  $p(2\times 1)$ a-Struktur entlang der Hochsymmetriepfade für einen größeren Energiebereich und einer Simulation mit 10 und 22 Lagen in Abbildung 5.8 dargestellt. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Rechnung mit 22 Lagen erkennt man deutlich die hohe Dichte von Kristallbändern bei ungefähr  $-10$  eV und die Oberflächenzustände bei  $-4,5$  eV und im Bereich von  $-0,75$  eV. Zusammenfassung lässt sich feststellen, dass die lokale projizierte Zustandsdichte geeignet ist, um die Oberflächenresonanzen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu analysieren. Um nun allerdings die Ergebnisse der lokale PDOS mit experimentellen Werten zu vergleichen und eine Aussage über die Position und Breite der  $D_{\text{up}}$ -Resonanz zu treffen, ist die Verwendung von  $G_0W_0$

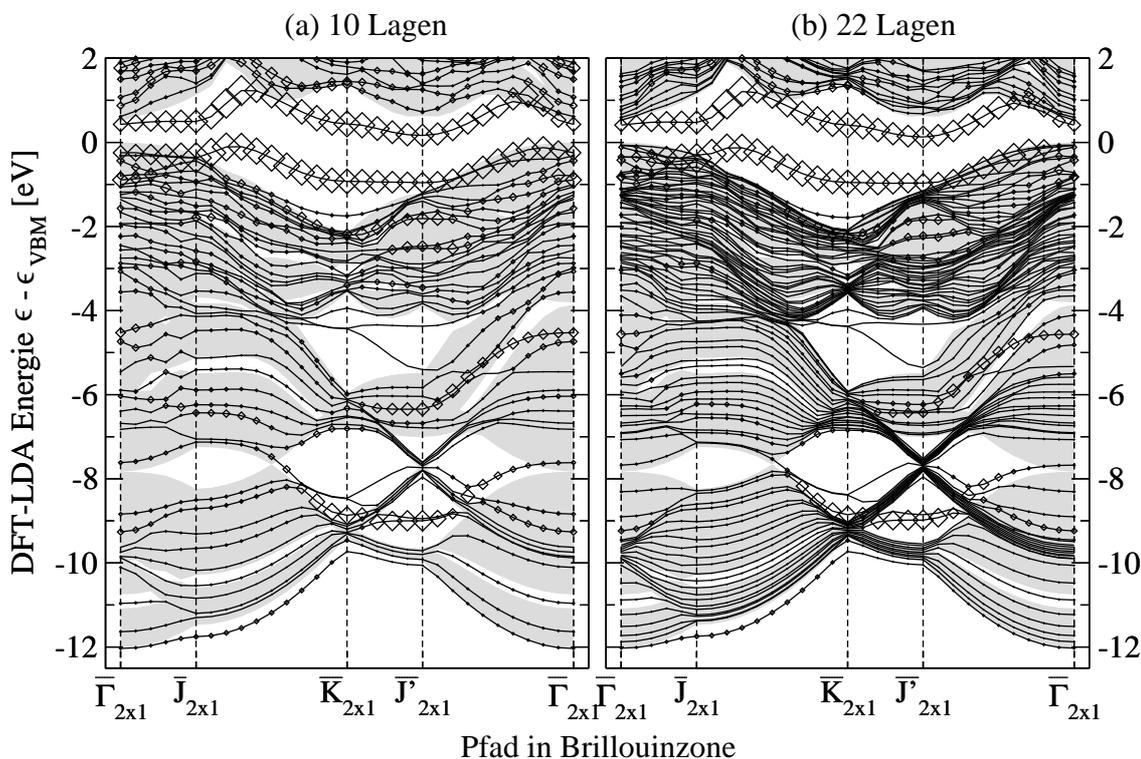


Abbildung 5.8: DFT-LDA Bandstruktur der Si(001) $p(2\times 1)$ a-Oberfläche für (a) 10 und (b) 22 Lagen Silizium. Die Rauten entsprechen der Projektion auf die Dimeratome.

Wellenfunktionen und Energien bei Berechnung der projizierten Zustandsdichten nötig. Dies konnte in dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

### 5.3.1.3 $c(4 \times 2)$ , 10 und 22 Lagen

Die Ergebnisse der  $p(2 \times 1)$ a-Struktur sollen nun mit denen der  $c(4 \times 2)$ -Struktur verglichen werden. Hierfür ist in Abbildung 5.9 die Bandstruktur der  $c(4 \times 2)$ -Struktur für 10 und 22 Lagen dargestellt.

Wie bereits am Anfang dieses Abschnitts erläutert, hat die  $c(4 \times 2)$ -Struktur zwei besetzte und zwei unbesetzte Oberflächenzustände. Für die Zustände  $D'_{\text{up}}$ ,  $D_{\text{down}}$  und  $D'_{\text{down}}$  ergeben sich zwischen einer Rechnung von 10 und 22 Lagen nur kleine

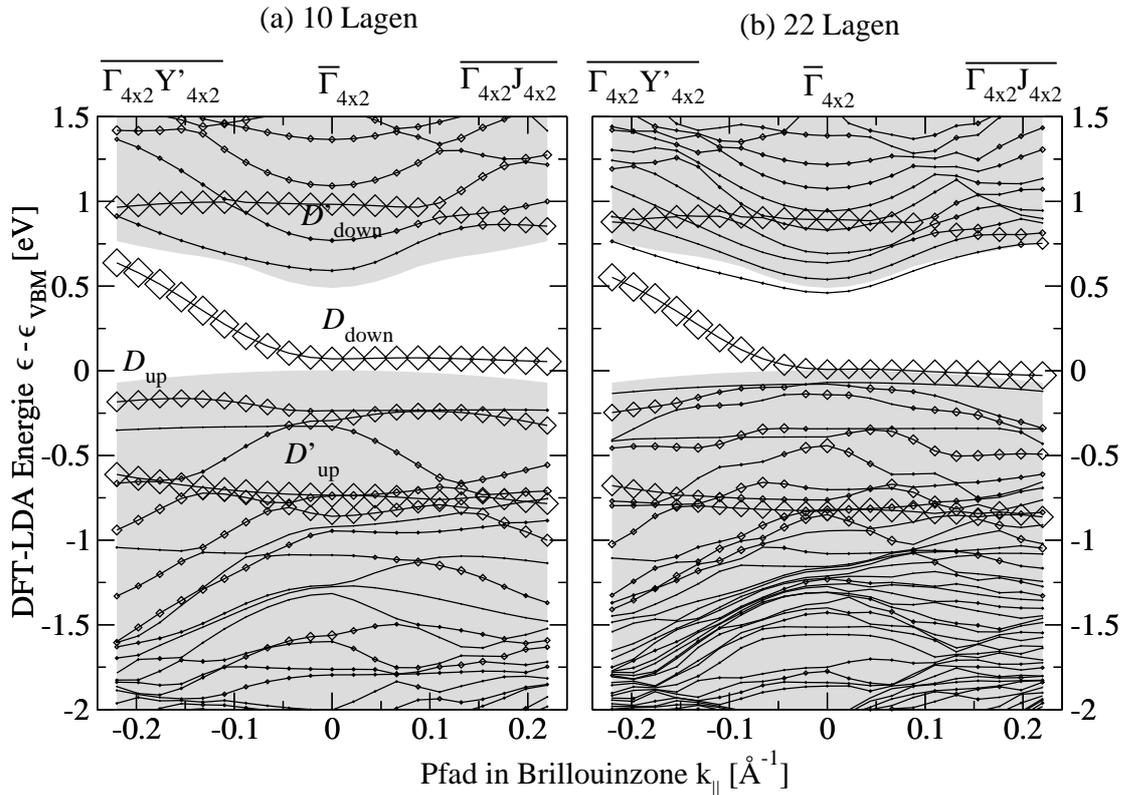


Abbildung 5.9: DFT-LDA Bandstruktur der Si(001) $c(4 \times 2)$ -Oberfläche für (a) 10 und (b) 22 Lagen Silizium für einen kleinen Bereich der Bandstruktur in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Die schwarzen Rauten entsprechen der Projektion auf die Dimeratome (siehe Anhang I.3). Da die Bandstruktur der mit 22 Lagen simulierten Oberfläche praktisch metallisch ist, ist die Durchführung einer  $G_0W_0$ -Rechnung mit der in Kapitel 3 angegebenen Implementierung nicht möglich.

Unterschiede (geringer als 0,1 eV). Dagegen zeigt der Zustand  $D_{\text{up}}$  das gleiche Verhalten wie in der  $p(2\times 1)$ -Struktur: Nur in einer Rechnung mit 10 Lagen lässt sich der Zustand identifizieren, in einer Rechnung aus 22 Lagen ist der Zustand über einen Energiebereich von einem eV verschmiert. Daher ist die scheinbare Existenz eines energetisch scharfen  $D_{\text{up}}$ -Zustands am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt auch in der Bandstruktur der  $c(4\times 2)$ -Struktur ein Artefakt.

Damit wird nun erneut der Vergleich zwischen der Quasiteilchen-Bandstruktur und den 2PPE-Daten in Abbildung 5.5 diskutiert: Wie eben gezeigt, sind die Bänder der Zustände  $D'_{\text{up}}$ ,  $D_{\text{down}}$  und  $D'_{\text{down}}$  in DFT-LDA mit 10 Lagen weitgehend konvergiert. Da bezüglich der direkten Bandlücke die Quasiteilchen-Korrektur auch mit 10 Lagen weitgehend konvergiert ist [vergleiche Abschnitt 4.2.2, Abbildung 4.22(b)], gilt dies auch für die Quasiteilchen-Energien der Zustände  $D'_{\text{up}}$ ,  $D_{\text{down}}$  und  $D'_{\text{down}}$ . Bestehen bleibt damit zunächst die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bezüglich des Zustands  $D'_{\text{up}}$  am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Da aber ein energetisch scharfes  $D_{\text{up}}$ -Band ein Artefakt einer Rechnung mit 10 Lagen Silizium ist, muss festgestellt werden, dass der Vergleich zwischen Theorie und Experiment in [25] für dieses Band problematisch ist. Aus der Bandstruktur allein kann über den Zustand  $D_{\text{up}}$  am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt keine direkte Aussage getroffen werden.

Um nun etwas über den  $D_{\text{up}}$ -Zustand zu lernen wird mit DFT-LDA Wellenfunktionen und Energien die lokale projizierte Zustandsdichte für die  $c(4\times 2)$ -Oberfläche berechnet. Diese ist für den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt und  $\bar{\Gamma}Y'$   $-0,11\text{\AA}^{-1}$  in Abbildung 5.10 dargestellt. In diesem Bereich der Brillouinzone wurden die experimentellen Daten in Abbildung

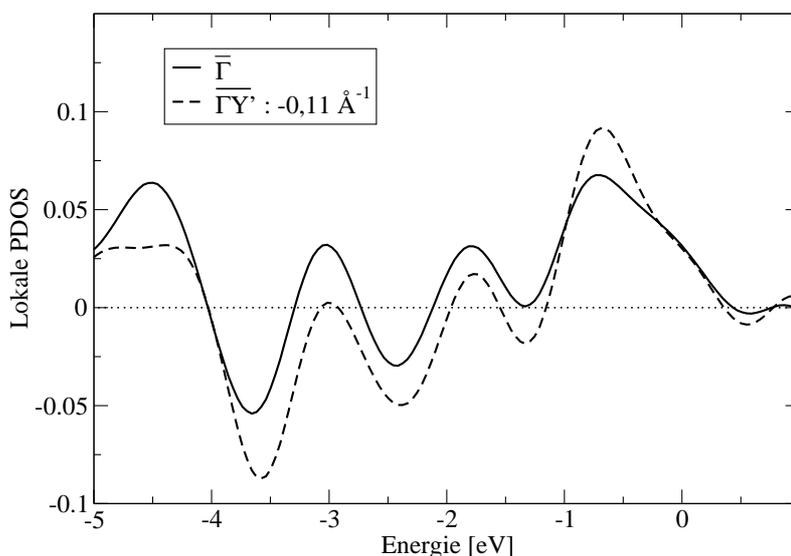


Abbildung 5.10: Lokale projizierte Zustandsdichte für eine mit 10 Lagen simulierte  $c(4\times 2)$ -Oberfläche.

5.2(b) dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand zugeordnet. Im Energiebereich von -1,0 bis 0,0 eV wird ein Peak bei ungefähr -0,75 eV beobachtet, der dem  $D'_{\text{up}}$ -Zustand entspricht und eine langsam abfallende Schulter, die der  $D_{\text{up}}$ -Resonanz zugeordnet wird. Da die Schulter sich an den beiden  $\mathbf{k}$ -Punkten kaum unterscheidet, deutet dies auf eine nicht dispersive  $D_{\text{up}}$ -Resonanz im entsprechenden Bereich der Brillouinzone hin. Um eine genauere Aussage zu treffen, ist aber wie bereits angesprochen, die Berechnung der lokalen PDOS mit  $G_0W_0$  Wellenfunktionen und Energien nötig. Dies konnte in dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

### 5.3.2 Anregungsspektren

Im letzten Abschnitt wurde die Limitierung und Diskrepanz bei der Zuordnung der 2PPE-Daten an den  $D_{\text{up}}$ -Zustand im Valenzbereich erläutert. Im nun folgenden Abschnitt wird die Diskrepanz bezüglich des  $D'_{\text{up}}$ -Zustands analysiert. Zu beschreiben ist der folgende Übergang:

- $D'_{\text{up}} \rightarrow D_{\text{down}}$ : optischer Übergang.

Mit Fermis Goldener Regel kann die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen berechnet werden (Anhang I.1). Der in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls lokalisierte  $D_{\text{down}}$ -Zustand (und damit der Endzustand des optischen Übergangs) ist gut definiert. Anregungen aus dem  $D'_{\text{up}}$ -Zustand oder allgemein aus den Valenzbändern in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand können also im Superzellenansatz, und damit in dieser Arbeit, untersucht werden. Für die Auswertung der Matrixelemente in Gleichung (I.1) werden ausschließlich DFT-LDA Wellenfunktionen und Energien verwendet. Das Anregungsspektrum aus dem Valenzbereich berechnet sich als Summe über die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten

$$\bar{W}_{f\mathbf{k}}(\omega) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} W_{if\mathbf{k}}(\omega) \quad . \quad (5.3)$$

Hierbei entspricht  $W_{if\mathbf{k}}$  der für einen  $\mathbf{k}$ -Punkt im Rahmen der Dipolnäherung berechneten Übergangswahrscheinlichkeit zwischen einem Anfangszustand mit Index  $i$  und einem Endzustand mit Index  $f$  (vergleiche Anhang I.1). Um ein realistischeres Spektrum zu erhalten, wird dieses, sofern angemerkt, um die Quasiteilchen-Korrektur der Bandlücke zu höheren Energien verschoben. Da unabhängig vom  $\mathbf{k}$ -Punkt die gleiche Quasiteilchen-Korrektur verwendet wird, setzt dies die Gültigkeit der „scissor“-Näherung voraus, d.h. die Quasiteilchen-Korrektur für ein Band ist unabhängig vom  $\mathbf{k}$ -Punkt. Für die Silizium-Oberfläche ist dies gut erfüllt, wie z.B. in Abbildung 3 in [12] zu sehen ist. Aus einem anderen Grund darf dieser Ansatz aber nicht unkritisch betrachtet werden: Durch die Anregung eines Elektrons in das Leitungsband

kommt es zur Bildung eines Exzitons, welches im Einteilchen-Bild nicht beschrieben werden kann. Für eine realistischere Beschreibung ist die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung [93] nötig. Aus der Berechnung des Absorptionsspektren für den Siliziumkristall [146] ist bekannt, dass der Hauptpeak eines im Einteilchen-Bild berechneten Spektrums um bis zu einem eV vom experimentellen Wert entfernt sein kann. Darüber hinaus sind Gitterverzerrungen, die durch Exzitonen hervorgerufen werden können nicht berücksichtigt. Die aufgezählten Ungenauigkeiten müssen bei der Diskussion der in dieser Arbeit berechneten Anregungsspektren berücksichtigt werden.

Das Anregungsspektrum der  $c(4 \times 2)$ -Struktur wird zunächst nicht am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, sondern für  $k_{\parallel} = -0,22 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe Abbildung 5.9) berechnet<sup>5</sup>. Das Spektrum aus den Valenzbändern in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand als Funktion der Schichtdicke ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Im Gegensatz zur Bandstruktur ist das Anregungsspektrum mit 10 Lagen weitgehend konvergiert. Der Peak mit der höchsten Übergangswahrscheinlichkeit befindet sich bei 3,2 eV. Dies ist ein erstaunliches Resultat: Für  $k_{\parallel} = -0,22 \text{ \AA}^{-1}$  ist sowohl für 10 als auch 22 Lagen das  $D_{\text{up}}$ - als auch  $D'_{\text{up}}$ -Band in der Bandstruktur identifizierbar und die Anregungsenergien in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand liegen bei 0,8 bzw.

<sup>5</sup>Der Grund hierfür ist, dass in DFT-LDA am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt die Bandlücke für große Schichtdicken metallisch wird. Dies verfälscht das Ergebnis.

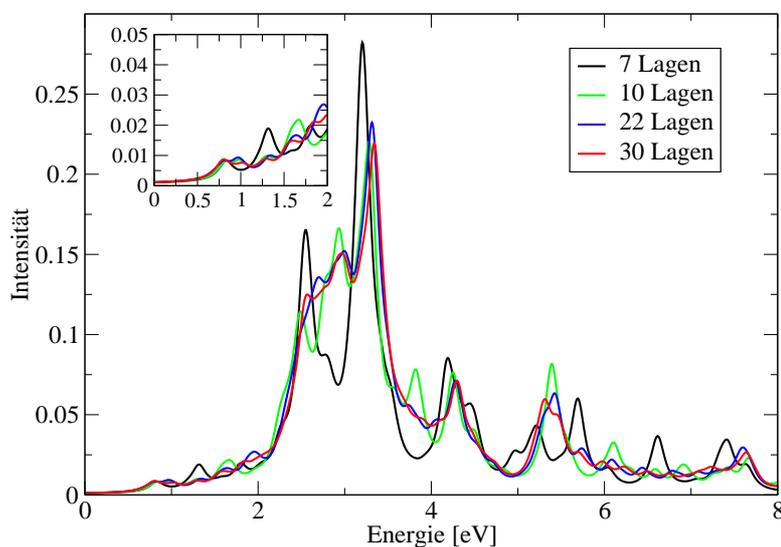


Abbildung 5.11: Mit DFT-LDA Wellenfunktionen und Energien berechnetes Anregungsspektrum (summiert über die Raumrichtungen) in den untersten unbesetzten Zustand  $D_{\text{down}}$  der  $c(4 \times 2)$ -Struktur als Funktion der Schichtdicke. Die vertikale Anregung wird für  $\bar{\Gamma}_{4 \times 2} Y'_{4 \times 2}$   $k_{\parallel} = -0,22 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe Abbildung 5.9) berechnet. Im Ausschnitt ist der Energiebereich von Null bis zwei eV vergrößert dargestellt.

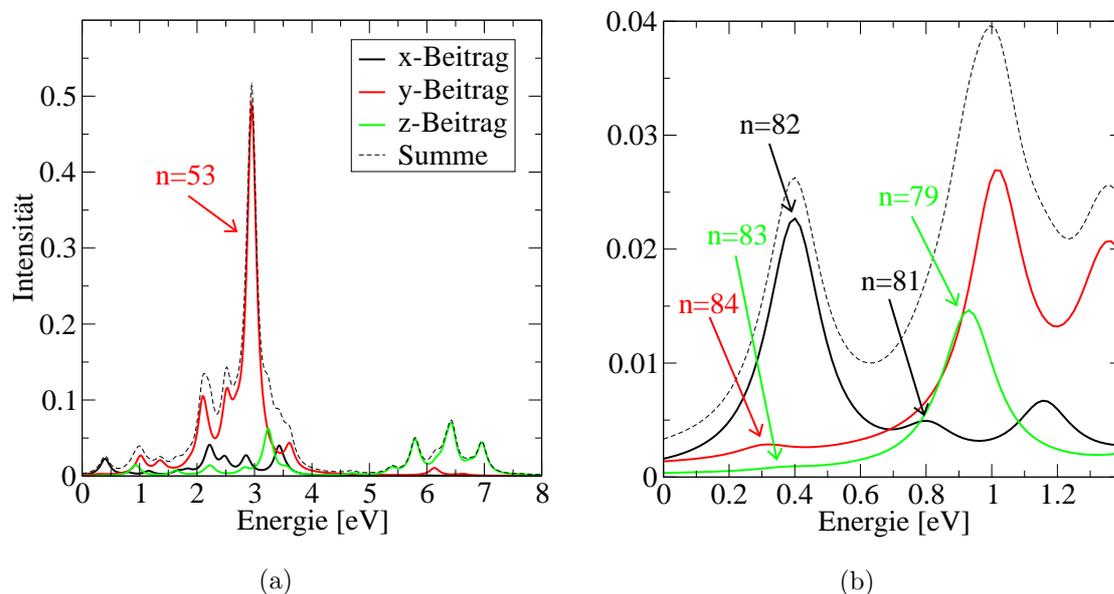


Abbildung 5.12: In  $x$ ,  $y$ - und  $z$ -Komponente aufgeschlüsseltes Anregungsspektrum der  $c(4 \times 2)$ -Struktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in den untersten unbesetzten Zustand  $D_{\text{down}}$ . Berechnet mit DFT-LDA, sowie 10 Lagen Silizium. (a) volles Spektrum, (b) Ausschnitt kleine Energien.

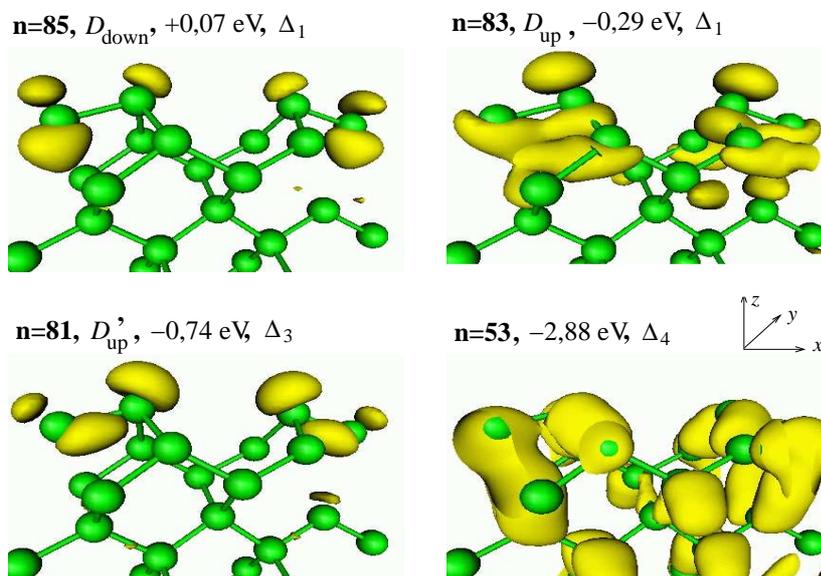


Abbildung 5.13: Konturflächen des Wellenfunktionsquadrats am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt für ausgesuchte Bänder zusammen dargestellt mit den fünf höchsten Atomlagen der  $c(4 \times 2)$ -Oberfläche, der Energie und der Symmetrie des Zustands.  $d_s = 10$  Lagen Silizium.

1,2 eV (vergleiche Abbildung 5.9). Trotzdem hat das Anregungsspektrum für diesen Energiebereich keine ausgeprägte Struktur und eine um bis zu zehn mal geringere Intensität als der Hauptpeak. Das bedeutet, dass es nur kleine Übergangswahrscheinlichkeiten für Anregungen aus den  $D_{\text{up}}$ -Zuständen in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand gibt. Um dieses Ergebnis weiter zu analysieren, ist das Anregungsspektrum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in Abbildung 5.12 in die Polarisationsrichtungen aufgeschlüsselt dargestellt. Die Peakposition ist im Vergleich zu  $k_{\parallel} = -0,22$  eV leicht zu tieferer Energie verschoben. Eine mit 10 Lagen simulierte  $c(4 \times 2)$ -Struktur hat 84 besetzte Bänder, d.h. der  $D_{\text{down}}$ -Zustand entspricht dem 85. Band, der  $D_{\text{up}}$ -Zustand entspricht dem 83. Band und der  $D'_{\text{up}}$  dem 81. Band. Wie schon erläutert haben Anregungen aus dem 83. und 81. Band keine große Übergangswahrscheinlichkeit. Dagegen zeigt die Anregungen aus dem 53. Band eine große Übergangswahrscheinlichkeit und liefert den entscheidenden Beitrag für den Hauptpeak bei 2,95 eV. Die Konturflächen des Wellenfunktionsquadrats der oben besprochenen Zustände ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Das Wellenfunktionsquadrat des  $D_{\text{down}}$ -Zustands ist hauptsächlich am unteren Dimeratom lokalisiert. Dagegen zeigt der  $D_{\text{up}}$ -Zustand und der  $D'_{\text{up}}$ -Zustand die größte Lokalisierung des Wellenfunktionsquadrats am oberen Dimeratom.

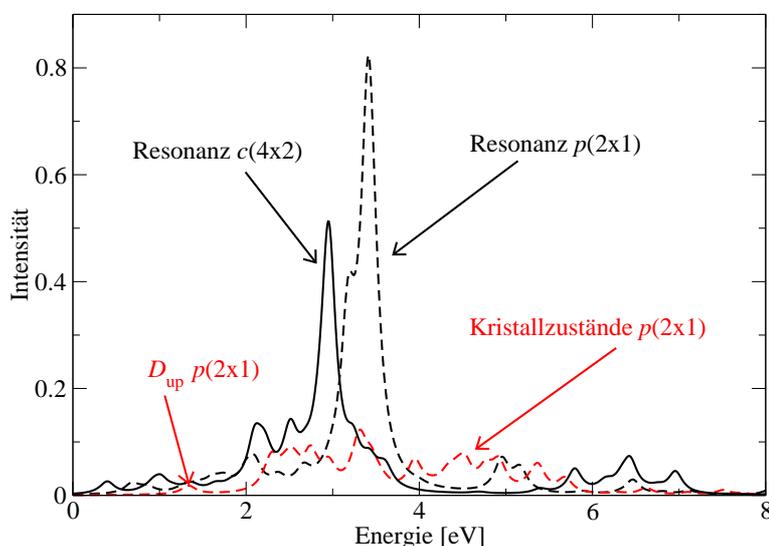


Abbildung 5.14: Mit DFT-LDA-Wellenfunktionen und -Energien berechnetes Anregungsspektrum (summiert über die Raumrichtungen) in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand der  $p(2 \times 1)$ a- und  $c(4 \times 2)$ -Struktur. Die Rechnung wurde mit 10 Lagen durchgeführt. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der  $c(4 \times 2)$ -Struktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, die schwarze gestrichelte Linie der  $p(2 \times 1)$ a-Struktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt und die rot eingezeichnete Linie der  $p(2 \times 1)$ a-Struktur am Maximum zwischen  $\bar{J}_{2 \times 1}$  und  $\bar{K}_{2 \times 1}$  des  $D_{\text{up}}$ -Bands in Abbildung 5.8(a).

Dagegen hat z.B. das 53. Band eine über die gesamte Schicht von 10 Lagen delokalisierte Wellenfunktion mit einem besonders ausgeprägtem Wellenfunktionsquadrat im Bereich des unteren Dimeratoms.

Bevor das Anregungsspektrum in das  $D_{\text{down}}$ -Band der  $c(4 \times 2)$ -Struktur über einen größeren Bereich der Brillouinzone untersucht wird, soll der Hauptpeak bei 2,95 eV zugeordnet werden. Hierzu wird das Anregungsspektrum sowohl der  $p(2 \times 1)$  als auch  $c(4 \times 2)$ -Struktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Das Anregungsspektrum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt unterscheidet sich von dem der  $p(2 \times 1)$ a-Struktur (schwarze gestrichelte Linie) qualitativ nicht. Der Hauptpeak liegt bei 3,4 eV. Die Energieverschiebung des Peaks kann durch die kleinere Bandlücke der  $c(4 \times 2)$ -Struktur [vergleiche Abbildung 5.6(a) und 5.9(a)] erklärt werden. Das Maximum des  $D_{\text{up}}$ -Bands zwischen  $\bar{J}_{2 \times 1}$  und  $\bar{K}_{2 \times 1}$  der in Abbildung 5.8(a) dargestellten Bandstruktur der  $p(2 \times 1)$ a-Struktur liegt in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls. Das Anregungsspektrum für diesen  $\mathbf{k}$ -Punkt (rote gestrichelte Linie in Abbildung 5.14) hat bei 1,3 eV einen vom Restspektrum eindeutig unterscheidbaren Peak geringer Intensität, der dem in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls lokalisierten  $D_{\text{up}}$ -Zustand entspricht. Der breite und verschmierte Peak zwischen zwei und sechs eV entspricht dem Übergang aus Kristallzuständen. Das Anregungsspektrum der  $p(2 \times 1)$ a-Struktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt unterscheidet sich damit vollständig von der am Maximum zwischen  $\bar{J}_{2 \times 1}$  und  $\bar{K}_{2 \times 1}$ : Im Spektrum gibt es keinen dem Übergang aus dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand zuordnungsbaaren Peak und (wie bereits erwähnt) einen weitgehend scharfen Peak mit hoher Intensität bei 3,4 eV. Da dieser Peak am Maximum zwischen  $\bar{J}_{2 \times 1}$  und  $\bar{K}_{2 \times 1}$  nicht vorhanden ist, kann es sich hierbei nur um einen Resonanzpeak handeln. Damit handelt es sich auch bei dem Peak bei 2,95 eV der  $c(4 \times 2)$ -Struktur um eine Resonanz. Qualitativ unterscheiden sich die Resonanzen der  $p(2 \times 1)$ a- und  $c(4 \times 2)$ -Struktur nicht.

Nach dieser Analyse des Spektrums der  $c(4 \times 2)$ -Struktur für  $k_{\parallel} = -0,22 \text{ \AA}^{-1}$  und den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, wird nun das Anregungsspektrum zwischen  $k_{\parallel} = -0,22 \text{ \AA}^{-1}$  und  $+0,22 \text{ \AA}^{-1}$  berechnet. Für keinen  $\mathbf{k}$ -Punkt läßt sich ein ausgeprägter Peak finden, der dem Übergang aus dem  $D_{\text{up}}$ - bzw.  $D'_{\text{up}}$ -Zustand zugeordnet werden kann. Dagegen ist der ausgeprägte Resonanzpeak stets vorhanden. Um ein realistischeres Spektrum zu erhalten, werden alle Peakposition um die Quasiteilchen-Korrektur der Bandlücke von 0,57 eV zu höheren Energien verschoben. Die Lage der Resonanz wird dann in die Bandstruktur aus Abbildung 5.5 eingetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15 zusammen mit den experimentellen 2PPE-Daten aus [25] und der Quasiteilchen-Bandstruktur der  $D_{\text{down}}$ - und  $D'_{\text{up}}$ -Zustände dargestellt. Die Resonanz, die für den Hauptpeak des Übergangs in das  $D_{\text{down}}$ -Band verantwortlich ist, befindet sich zwischen -2,5 und -3,0 eV und zeigt keine nennenswerte Dispersion.

Nun sollen diese Ergebnisse in Bezug zu der Quasiteilchen-Bandstruktur des  $D'_{\text{up}}$ -Zustands und den 2PPE-Resultaten gesetzt werden. Es ergeben sich folgende Fest-

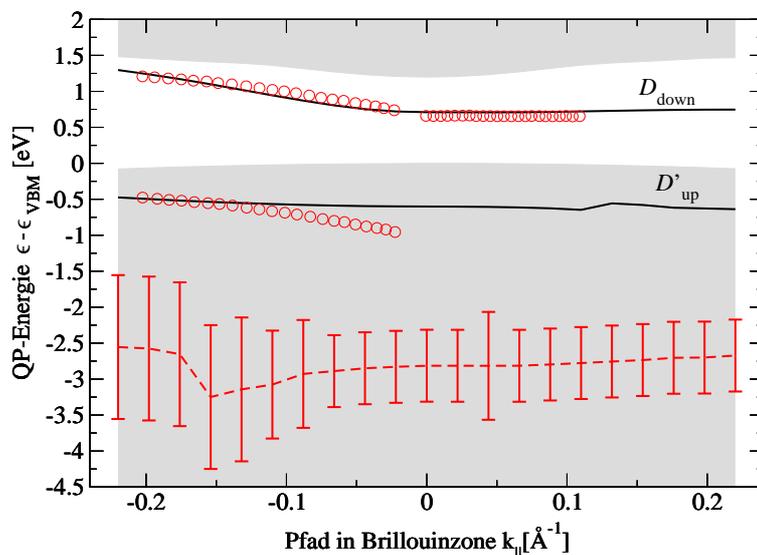


Abbildung 5.15: Quasiteilchen-Bandstruktur des  $D_{\text{down}}$ - und  $D'_{\text{up}}$ -Zustands sowie des projizierten Kristalls, zusammen mit den 2PPE-Daten aus [25] (rote Kreise) und der energetischen Lage der Resonanz (rote gestrichelte Linie). Aus Abbildung 5.2(b) wird die Breite der experimentellen Werte mit 0,1 bis 0,2 eV abgeschätzt. Die vertikalen roten Balken entsprechen der Halbwertsbreite der Peaks.

stellungen:

- Im Anregungsspektren gibt es keinen signifikanten Peak, der dem Übergang aus dem  $D'_{\text{up}}$ -Zustand in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand zugeordnet werden kann.
- Die Resonanz liegt um mehr als zwei eV sowohl vom berechneten  $D'_{\text{up}}$  als auch von den dem  $D'_{\text{up}}$ -Zustand zugeordneten 2PPE-Daten entfernt. Aufgrund der Größe des Unterschieds handelt es sich, obwohl exzitonische Effekte in der Theorie nicht berücksichtigt werden, um einen signifikanten Effekt.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es unplausibel, dass, wie in [25] behauptet, im ersten Schritt des 2PPE-Prozesses Elektronen aus dem  $D'_{\text{up}}$ - in das  $D_{\text{down}}$ -Band angeregt werden. Die eingezeichneten experimentellen Daten im Bereich des  $D'_{\text{up}}$ -Bands ergeben sich ausschließlich aus der Messbedingung (konstante Anregungsenergie von 1,69 eV) und sind parallel zu den experimentellen Werten des  $D_{\text{down}}$ -Bands. Dies wird untermauert mit der Feststellung, dass das 2PPE-Experiment mit der verwendeten Photonen-Energie nur bedingt oberflächensensitiv ist. Die Elektronen, die eine große Übergangswahrscheinlichkeit in das  $D_{\text{down}}$ -Band zeigen, stammen aus einer Resonanz, die sich mindestens ein eV vom  $D'_{\text{up}}$ -Band entfernt befindet.

## 5.4 Zusammenfassung elektronische Struktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt

- Aus der im Superzellenansatz berechneten Bandstruktur kann über den  $D_{\text{up}}$ -Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt keine direkte Aussage getroffen werden. Ein identifizierbarer, an der Oberfläche lokalisierter  $D_{\text{up}}$ -Zustand ist ein Artefakt einer Rechnung mit 10 Lagen. Diese Bandstruktur-Rechnung ist bezüglich der Lagendicke in keiner Weise konvergiert.
- Mit Hilfe der lokalen projizierten Zustandsdichte kann über den  $D_{\text{up}}$ -Zustand am  $\bar{\Gamma}$  etwas gelernt werden. Um allerdings die Ergebnisse der lokalen PDOS mit experimentellen Werten zu vergleichen und eine Aussage über die Position und Breite  $D_{\text{up}}$ -Resonanz zu treffen, ist die Verwendung von  $G_0W_0$  Wellenfunktionen und Energien bei der Berechnung nötig.
- Auf der Grundlage des mit Fermis Goldener Regel berechneten optischen Spektrums erscheint es äußerst unplausibel, dass im ersten Schritt des 2PPE-Prozesses Elektronen aus dem  $D'_{\text{up}}$ - in das  $D_{\text{down}}$ -Band angeregt werden. Die experimentell bestimmten Werte ergeben sich ausschließlich aus der Messbedingung und der konstanten Anregungsenergie und sind somit parallel zum  $D_{\text{down}}$ -Band. Die Elektronen, die eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit in das  $D_{\text{down}}$ -Band zeigen stammen aus einer Resonanz, die sich mindestens ein eV vom  $D'_{\text{up}}$ -Band entfernt befindet.
- Um eine quantitative Aussage über die Anregung in das  $D_{\text{down}}$ -Band zu treffen, ist es nötig, bei der Berechnung des optischen Spektrums exzitonische Effekte zu berücksichtigen.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit wurde die Quasiteilchen-Bandstruktur von Siliziumschichten unterschiedlicher Dicke sowie der Si(001)-Oberfläche berechnet und analysiert. Hierbei lag das Hauptinteresse in der Bestimmung der Lage von Oberflächenzuständen und Resonanzen sowie der Bandlücke.

Um die Quasiteilchen-Bandstruktur, die der Anregungsenergie in einem Photoprozess entspricht, zu bestimmen, ist die Berechnung der Selbstenergie innerhalb der  $G_0W_0$ -Näherung nötig. Hierfür wird ausgehend von den Kohn-Sham-Eigenwerten und Wellenfunktionen die nicht wechselwirkende Green-Funktion  $G_0$ , die Polarisierbarkeit  $P_0$ , die dielektrische Matrix  $\varepsilon$ , deren Inverses, die abgeschirmte Wechselwirkung  $W_0$  und hieraus innerhalb der  $G_0W_0$ -Näherung die Selbstenergie bestimmt. Somit erhält man die Quasiteilchen-Korrektur für die Kohn-Sham-Eigenwerte und damit die Quasiteilchen-Energie. Die Details wurden in Kapitel 2 dargestellt und ausführlich diskutiert.

Um innerhalb der  $G_0W_0$ -Näherung numerisch verlässliche Daten für die Quasiteilchen-Korrektur zu erhalten, wurde in Kapitel 3 zunächst das zur Verfügung stehende Programm zur Lösung der Quasiteilchen-Gleichung (der *space-time*-Code) im Detail untersucht. Es stellte sich heraus, dass der für kubische Systeme entwickelte Algorithmus für Oberflächen und Schichten im Superzellenansatz nicht anwendbar ist. Der Grund hierfür liegt darin, dass der makroskopische dielektrische Tensor im Allgemeinen von der Richtung des angelegten Felds abhängt. In der vorgefundenen Implementierung wurde im reziproken Raum über die Raumrichtungen des dielektrischen Tensors gemittelt, was aber nur für kubische Systeme richtig ist. Anhand einer einfachen Illustration durch Schaltkreise mit Kondensatoren und durch Vergleich mit *ab-initio*-Daten, konnte in Abschnitt 3.2.6.2 gezeigt werden, dass der makroskopische dielektrische Tensor für Schichten im Superzellenansatz stark anisotrop ist. Somit ist

insbesondere für Oberflächen und Schichten die Richtungsabhängigkeit des dielektrischen Tensors von großer Bedeutung. Um solche Systeme korrekt zu beschreiben, wurde in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, welches die Richtungsabhängigkeit vollständig berücksichtigt. Dieses ist in Kapitel 3.2.6.3 dargestellt. Hierbei wird die Richtungsabhängigkeit des makroskopischen dielektrischen Tensors bis zur Berechnung der abgeschirmten Wechselwirkung im reziproken Raum analytisch behandelt und bei der Fouriertransformation in den Ortsraum numerisch sauber berücksichtigt. Die Richtungsabhängigkeit wird in Kugelflächenfunktionen entwickelt. Als einziger Parameter ist die Kugelflächenfunktion mit dem maximalen  $l$ -Wert ( $l_{\max}$ ) zu bestimmen. Das Verfahren konvergiert schnell und für alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist  $l_{\max} = 4$  ausreichend. Damit wurde zum ersten Mal ein Algorithmus entwickelt, der ohne Näherungen bezüglich des makroskopischen dielektrischen Tensors auskommt und die Richtungsabhängigkeit auf transparente Weise berücksichtigt.

Ebenfalls zum ersten Mal wurde in Kapitel 4 der Einfluss der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials bei der Beschreibung von Schichten und Oberflächen im Superzellenansatz im Detail und systematisch untersucht. Hierfür wurde die Parameterabhängigkeit der Bandlücke, d.h. die Abhängigkeit von der Schicht- und Vakuumdicke im Superzellenansatz, berechnet und analysiert. Da im Gegensatz zu DFT-LDA in  $G_0W_0$  ein geladenes System vorliegt, wurde die Parameterabhängigkeit in den beiden Theorien getrennt voneinander bestimmt. Für dünne und auf beiden Seiten mit Wasserstoff abgesättigte Silizium-Schichten, d.h. für Kristallzustände, ist in DFT-LDA aufgrund des exponentiellen Abfalls der Wellenfunktion außerhalb der Schicht die Bandlücke mit 10 Bohr Vakuumdicke konvergiert. Im Gegensatz dazu zeigt die Quasiteilchen-Korrektur eine ausgeprägte Abhängigkeit sowohl von der Schicht- als auch von der Vakuumdicke. Der Effekt ist vor allem für dünne Schichten groß und konvergiert nur langsam mit der Vakuumdicke. Qualitativ lässt sich dieses Verhalten der *ab-initio*-Quasiteilchen-Korrekturen für alle untersuchten Schichtdicken mit Hilfe eines in dieser Arbeit auf periodisch fortgesetzte Zellen erweiterten, elektrostatischen Modells erklären. Quantitativ stimmt das Modell mit den *ab-initio*-Daten ab einer Schichtdicke von ungefähr sechs Lagen überein. Gemäß dem Modell und den *ab-initio*-Daten ist die Quasiteilchen-Korrektur proportional zum inversen der Schichtdicke. Aus dem Modell lässt sich der Periodizitätsbeitrag isolieren, der den Unterschied der Quasiteilchen-Korrektur zwischen einer isolierten und einer periodisch fortgesetzten Schicht beschreibt. Bei gleicher dielektrischer Konstanten ist dieser Beitrag unabhängig von der Wellenfunktion des Systems (Oberflächen- oder Kristallzustand) und nur eine Funktion des Abstands übernächster Schichten. Für Silizium wurde eine einfache Formel für den Periodizitätsbeitrag abgeleitet. Die Vakuumkonvergenz kann durch die Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags enorm beschleunigt werden: 10 bis 20 Bohr sind dann ausreichend. Um die Parameterabhängigkeit von Oberflächenzuständen zu analysieren wurde die indirekte Bandlücke der  $\text{Si}(001)p(2\times 1)a$ -Oberfläche berechnet und untersucht. Bezüglich

der Abhängigkeit von der Vakuumdicke wurde das gleiche Verhalten wie im Fall von Kristallzuständen gefunden. Insbesondere lässt sich der Periodizitätsbeitrag wieder zur Beschleunigung der Vakuumkonvergenz heranziehen. Die Abhängigkeit von der Schichtdicke ist aufgrund der Lokalisierung der Wellenfunktion im Fall von Oberflächenzuständen deutlich kleiner als im Fall von Kristallzuständen. Die im Rahmen dieser Arbeit vollständig konvergierte indirekte Bandlücke der  $p(2\times 1)$ -Struktur ist mit  $[0,89\pm 0,05]$  eV um etwa 0,2 eV größer als die in der Literatur dokumentierte  $G_0W_0$ -Rechnung. Damit kann als Hauptergebnis des vierten Kapitels formuliert werden:

- Der Einfluss der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials im Superzellenansatz kann qualitativ verstanden werden.
- Für Schichten ab 6 Lagen wurde ein quantitatives Verständnis erreicht.
- Die Kenntnis des Periodizitätsbeitrags ist zusammen mit der transparenten Numerik in Kapitel drei wichtig, um im Superzellenansatz verlässliche und vor allem die richtige Quasiteilchen-Bandlücken für dünne Schichten und Oberflächen zu berechnen.

In Kapitel 5 wurde diskutiert, warum in der Arbeit von Weinelt *et al.* die Dispersion der Oberflächenvalenzbänder der  $\text{Si}(001)c(4\times 2)$ -Struktur am  $\Gamma$ -Punkt zwischen Theorie und Experiment nicht übereinstimmt. Für den  $D_{\text{up}}$ -Zustand wurde gezeigt, dass sich aus der im Superzellenansatz berechneten Bandstruktur keine diesbezügliche Aussage ableiten lässt. Ein energetisch scharfes  $D_{\text{up}}$ -Band ist ein Artefakt einer Rechnung mit weniger als 10 Lagen. Dagegen lässt sich aus der lokalen projizierten Zustandsdichte etwas über die  $D_{\text{up}}$ -Resonanz lernen. Das  $D'_{\text{up}}$ -Band lässt sich in der im Superzellenansatz berechneten Bandstruktur eindeutig identifizieren. Dennoch macht der Vergleich mit einem auf der Grundlage von Fermis Goldener Regel bestimmte optischen Spektrums es äußerst unplausibel, dass, im ersten Schritt des 2PPE-Prozesses, Elektronen aus dem  $D'_{\text{up}}$ - in das  $D_{\text{down}}$ -Band angeregt werden. Die experimentell bestimmten Werte ergeben sich dieser Arbeit nach ausschließlich aus der Messbedingung, d.h. der konstanten Anregungsenergie und sind somit parallel zum  $D_{\text{down}}$ -Band.

## 6.2 Ausblick

Diese Arbeit bietet ein äußerst solides und verlässliches Fundament für weiteren Schicht- und Oberflächenrechnungen im Superzellenansatz. Um allerdings bezüglich des Periodizitätsbeitrags nicht auf das Modell angewiesen zu sein, ist es wünschenswert zu einer reinen *ab-initio*-Beschreibung zurückzukehren. Hierfür ist es nötig, wie in Abschnitt 4.3 gezeigt, das Coulomb-Potential in einer geeigneten Art und Weise in

$z$ -Richtung auf eine Zelle zu beschränken. Dies ist insbesondere für dünne Schichten (kleiner als sechs Lagen) von Bedeutung, für die das Modell nicht zufriedenstellend funktioniert. Interessant wäre auch die Weiterentwicklung von Einbettungsansätzen, die bisher nur für Schichten aus homogenem Elektronengas angewendet wurden.

Nichtsdestotrotz ist das in dieser Arbeit erweiterte Modell äusserst flexibel: Ist man an einem anderem Material als Silizium, d.h. an einem System mit einer anderen dielektrischen Konstante interessiert, so lässt sich das Modell auf einfache Art übertragen. Es müssen nur mit der neuen dielektrischen Konstanten die Spiegelladungen zur Bestimmung des induzierten Potentials berechnet werden. Aus den Daten des periodisch fortgesetzten und isolierten Systems wird sich auf gleiche Weise wie in dieser Arbeit ein Ausdruck für den Periodizitätsbeitrag gewinnen lassen. Auch für technologisch interessante dünne aufgewachsene Schichten oder allgemein Heterostrukturen lässt sich das Modell erweitern.

Bezüglich der experimentellen Daten von Weinelt *et al.* ergeben sich auf der theoretischen Seite eine Reihe von Herausforderungen. Um die dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand zugeordneten experimentellen Daten zu interpretieren, ist es nötig die lokale projizierte Zustandsdichte mit  $G_0W_0$  Wellenfunktionen und Energien zu berechnen und darüber hinaus den auf der Oberfläche stattfindenden Photoprozess zu simulieren. Um das optische Spektrum der Anregungen in das  $D_{\text{down}}$ -Band auf eine theoretisch solidere Basis zu stellen, ist zudem die Berücksichtigung von exzitonischen Effekten nötig. Hierfür ist allerdings neben der Quasiteilchen-Gleichung auch die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung erforderlich.

# Anhang A

## Konventionen und Variablen

### A.1 Konventionen

- In dieser Arbeit werden durchgehend atomare Einheiten verwenden, d.h. die Plancksche Konstante  $\hbar$ , die Masse des Elektrons  $m_e$  als auch  $e^2/(4\pi\epsilon_0)$  mit  $e$  der Ladung des Elektrons und  $\epsilon_0$  der Vakkumdielektrizitätskonstanten hat den Wert 1. Damit ergibt sich für die Länge

$$\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 1 \text{ Bohr} \quad (\text{A.1})$$

und die Energie

$$\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = 1 \text{ Ha} \quad (\text{A.2})$$

- Sofern in den Rechnungen die numerische Unsicherheit bezüglich der Konvergenz eines Parameters größer als 4 meV ist, wird der abgeschätzte numerische Fehler in den Ergebnissen in eckigen Klammern angegeben.
- In dieser Arbeit wird durchgehend die LDA-Näherung verwendet.

## A.2 Deklaration der Variablen und Operatoren

$A$	Fläche
$C$	Kapazität
$E_{\text{cut}}^{\text{DFT}}$	Ebene-Wellen-Abschneideenergie DFT
$E_{\text{cut}}^{\text{GW}}$	Ebene-Wellen-Abschneideenergie $G_0W_0$
$E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}}$	Band-Abschneideenergie $G_0W_0$
$E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}$	Bandlücke im Rahmen von DFT
$E_{\text{gap}}^{\text{QP}}$	Quasiteilchen-Bandlücke, d.h. nach $G_0W_0$ -Korrektur
$E_{\text{tot}}$	Gesamtenergie
$\mathbf{G}$	reziproker Gittervektor
$H$	zeitunabhängiger, nichtrelativistischer Hamilton-Operator
$N_e$	Anzahl der Elektronen im System
$N_K$	Anzahl der Atomkerne im System
$\mathbf{R}$	Gittervektor im Ortsraum
$\mathbf{R}_A$	Ortsvektor des $A$ -ten Atomkerns
$V$	Volumen der konventionellen Einheitszelle
$a_g$	Gitterkonstante
$a_z$	Länge der Superzelle in $z$ -Richtung ( $d_s + d_v$ )
$\mathbf{a}_i$	primitiver Basisvektor
$\mathbf{b}_i$	primitiver reziproker Basisvektor
$d_s$	Schichtdicke
$d_v$	Dicke des Vakuums im Superzellenansatz
$\mathbf{k}$	Wellenvektor im reziproken Raum
$n(\mathbf{r})$	Elektronendichte
$n$	Bandindex
$q$	Ladung
$\mathbf{r}_i$	Ortsvektor des $i$ -ten Elektrons
$v$	Potential
$\mathbf{x}_i$	zusammengefasste Spin- und Ortsvariable des $i$ -ten Elektrons
$\Delta^{\text{QP}}$	Quasiteilchen-Korrektur im Rahmen der $G_0W_0$ -Näherung
$\Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}}$	Kristallbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur
$\Delta_{\text{s}}^{\text{QP}}$	Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur
$\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}$	Periodizitätsbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur
$\Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}$	Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur
$\Sigma$	Selbstenergie
$\hat{T}$	Zeitordnungsoperator
$\Psi(\dots)$	Mehrelektronen-Wellenfunktion
$\Omega$	Volumen der primitiven Einheitszelle

$\epsilon$	Eigenwert der Einelektronen-Schrödingergleichung
$\epsilon^{\text{KS}}$	Kohn-Sham Einteilchen-Energien
$\epsilon^{\text{QP}}$	Quasiteilchen-Einteilchen-Energien
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante und dielektrische Funktion
$\tilde{\epsilon}$	symmetrisierte dielektrische Matrix
$\sigma_i$	Spinvariable des $i$ -ten Elektrons
$\tau$	relatives Zeitargument ( $\tau = t - t'$ )
$\phi$	Einelektronen-Wellenfunktion
$\phi_v$	Einelektronen-Wellenfunktion des Valenzbands
$\phi_c$	Einelektronen-Wellenfunktion des Leitungsbands
$\phi^{\text{KS}}$	Einelektronen-Kohn-Sham-Wellenfunktion
$\phi^{\text{QP}}$	Einelektronen-Quasiteilchen-Wellenfunktion
$\psi$	Vernichtungsoperator
$\psi^\dagger$	Erzeugungsoperator

### A.3 Abkürzungen

BZ	erste Brillouin Zone
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DOS	Density Of States, entspricht Zustandsdichte
FFT	Fast Fourier Transformation
$G_0W_0$	Produkt aus nicht wechselwirkender Green-Funktion und abgeschirmter Wechselwirkung
GLI	Gauss-Legendre Integration
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, höchstes besetztes Orbital
HOS	Highest Occupied State, entspricht Maximum des Valenzbands
IC	Interaction Cell
IBZ	Irreducible part of the Brioullin Zone
LDA	Local-Density-Approximation
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LUS	Lowest Unoccupied State, entspricht Minimum des Leitungsbands
PDOS	Projected Density Of States, entspricht projizierte Zustandsdichte
STM	Sanning Tunnel Microscopy
UC	Unit Cell
QP	QuasiParticle
VBM	Valence Band Maximum
XC	eXchange Correlation
#	Anzahl
all	alle Zustände
occ	occupied states
unocc	unoccupied states



## Anhang B

# Normierungen und Definitionen im $G_0W_0$ *space-time*-Programm

Die Fourierkoeffizienten des gitterperiodischen Teils der Wellenfunktion sind bezüglich der Summation über alle  $\mathbf{G}$ -Vektoren normiert

$$\sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{G})c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = 1 \quad . \quad (\text{B.1})$$

Damit ist der gitterperiodische Teil der Wellenfunktion bezüglich der Integration über eine Einheitszelle (UC) mit Volumen  $\Omega$  orthonormiert

$$\int_{\text{UC}} d^3r u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})u_{n'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{N_{\mathbf{r}}} \sum_{\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})u_{n'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \delta_{nn'} \quad , \quad (\text{B.2})$$

wenn für die Hin- und Rückwärtstransformation gilt

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{B.3})$$

und

$$c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int d^3r u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \frac{\sqrt{\Omega}}{N_{\mathbf{r}}} \sum_{\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad . \quad (\text{B.4})$$

Hierin ist  $N_{\mathbf{r}}$  die Anzahl an Ortsraum-Diskretisierungspunkten in der Einheitszelle. Fouriertransformationen in den gemischten Raum (*mixed space*) sind definiert als

$$F_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d^3k = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad , \quad (\text{B.5})$$

$$F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{IC}} F_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d^3R = \sum_{\mathbf{R}} F_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad . \quad (\text{B.6})$$

Hierin geht das erste Integral über die erste Brillouinzone (BZ) und  $N_{\mathbf{k}}$  ist die Anzahl der Diskretisierungspunkte. Im zweiten Integral wird über die von den  $\mathbf{R}$ -Vektoren aufgespannte Wechselwirkungszelle (IC) integriert. Die Formeln für die Fouriertransformation nichtlokaler Funktionen vom Ortsraum in den reziproken Raum und umgekehrt lauten

$$\begin{aligned}
 F_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') &= \frac{1}{\Omega} \int_{\text{UC}} \int_{\text{UC}} F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r} + i\mathbf{G}'\mathbf{r}' - i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d^3r' d^3r & (\text{B.7}) \\
 &= \frac{\Omega}{N_{\mathbf{r}}^2} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r} + i\mathbf{G}'\mathbf{r}' - i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} ,
 \end{aligned}$$

$$F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} F_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}\mathbf{r} - i\mathbf{G}'\mathbf{r}' + i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} . \quad (\text{B.8})$$

Fouriertransformationen auf der imaginären Frequenz- und Zeitachse sind definiert als

$$F(i\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(i\omega) e^{i\omega\tau} , \quad (\text{B.9})$$

$$F(i\omega) = -i \int_{-\infty}^{\infty} d\tau F(i\tau) e^{-i\omega\tau} . \quad (\text{B.10})$$

# Anhang C

## Methode der Spiegelladungen

Hier soll dargestellt werden, wie die Spiegelladungen zur Beschreibung eines durch eine Punktladung  $q$  erzeugten Potentials für eine einzelne und eine periodisch fortgesetzten Schicht bestimmt werden. In Abschnitt C.1 werden die benötigten Formeln zunächst für den Fall einer Grenzfläche hergeleitet. In Abschnitt C.2 werden diese dann auf den Fall einer einzelnen Schicht, d.h. zwei Grenzflächen erweitert. In Abschnitt C.3 werden die Gleichungen schließlich für den Fall einer periodisch fortgesetzten Schicht, d.h. unendlich viele Grenzflächen hergeleitet.

### C.1 Potential an der Grenzfläche zweier Halbräume mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten und zwei unterschiedlichen Punktladungen

Man betrachte ein System, welches für  $z < 0$  aus einem Halbraum (Index  $l = 0$ ) mit der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon^{(l=0)}$  besteht, in dem sich eine Ladung (Index  $n = 0$ ) an der Position  $z_{n=0}$  und dem Wert  $q_{n=0}^{(l=0)}$  befindet (siehe Abbildung C.1). Der in Klammern angegebene obere Index<sup>1</sup>  $l$  bestimmt den Raumbereich in dem das Potential berechnet werden soll, und der untere Index  $n$  bestimmt die Position der Spiegelladungen. Des weiteren enthält das System für  $z > 0$  einen Halbraum mit dem Index  $l = 1$  mit der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon^{(1)}$ , in dem sich eine Ladung  $q_1^{(1)}$  an der Position  $z_1$  befindet (es gilt  $|z_0| = z_1$ ). In Zylinderkoordinaten ergibt sich das Potential im Halbraum  $l = 0$  aus der Ladung  $q_0^{(0)}$  und einer Spiegelladung  $q_1^{(0)}$  an der Position  $z_1$  unter der Voraussetzung, dass der gesamte Raum mit einem

---

<sup>1</sup>Dieser Index wird in Klammern gesetzt um jede Verwechslung mit der Potenz vorzubeugen.

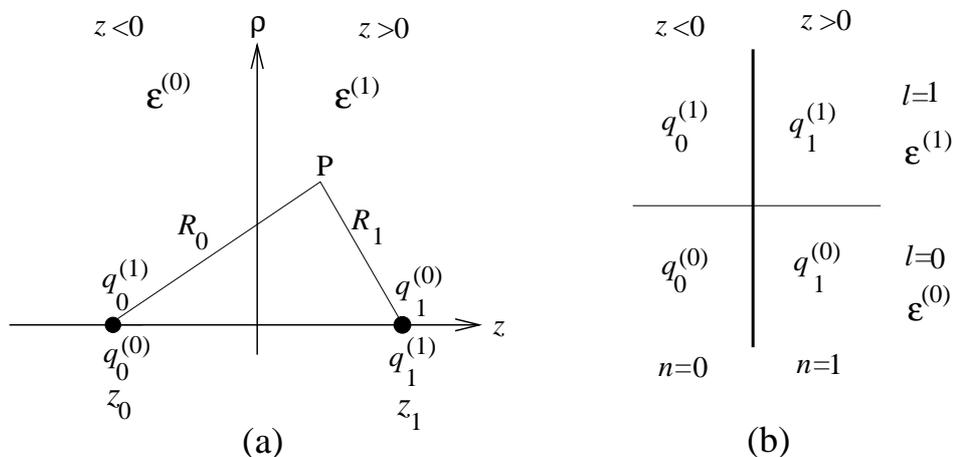


Abbildung C.1: (a) Schematische Darstellung von zwei Halbräumen mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten und zwei unterschiedlichen Punktladungen  $q_0^{(0)}$  und  $q_1^{(1)}$ . (b) Matrixschema zur Berechnung der Spiegelladungen  $q_1^{(0)}$  und  $q_0^{(1)}$ .

Dielektrikum  $\epsilon^{(0)}$  ausgefüllt ist<sup>2</sup>

$$v^{(0)}(\rho, \phi, z) = v^{(0)}(\rho, z) = \frac{1}{\epsilon^{(0)}} \left( \frac{q_0^{(0)}}{R_0} + \frac{q_1^{(0)}}{R_1} \right) . \quad (\text{C.1})$$

Hierin ist  $R_0 = \sqrt{\rho^2 + (z - z_0)^2}$  und  $R_1 = \sqrt{\rho^2 + (z_1 - z)^2}$ . Das Potential im Halbraum  $l = 1$  ergibt sich entsprechend als

$$v^{(1)}(\rho, z) = \frac{1}{\epsilon^{(1)}} \left( \frac{q_1^{(1)}}{R_1} + \frac{q_0^{(1)}}{R_0} \right) . \quad (\text{C.2})$$

Um nun die Potentiale konstruieren zu können, müssen die Spiegelladungen  $q_0^{(1)}$  und  $q_1^{(0)}$  bestimmt werden. Hierzu wird ausgenutzt, dass die Feldstärke  $\mathbf{E}$  der negative Gradient des Potentials ist, und die Tangentialkomponente von  $\mathbf{E}$  und die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung  $\mathbf{D}$  an der Grenzfläche stetig ineinander übergehen müssen

$$\lim_{z \rightarrow 0^-} \begin{pmatrix} E_\rho \\ \epsilon^{(0)} E_z \end{pmatrix} = \lim_{z \rightarrow 0^+} \begin{pmatrix} E_\rho \\ \epsilon^{(1)} E_z \end{pmatrix} . \quad (\text{C.3})$$

<sup>2</sup>Das Problem ist rotationssymmetrisch bezüglich der  $z$ -Achse, daher fällt die Winkelkoordinate  $\phi$  weg.

Man erhält zwei Gleichungen, aus denen sich die Werte der Spiegelladungen bestimmen lassen

$$q_0^{(1)} = \frac{2\varepsilon^{(1)}(q_0^{(0)} + q_1^{(1)})}{\varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}} - q_1^{(1)}, \tag{C.4}$$

$$q_1^{(0)} = \frac{2\varepsilon^{(0)}q_1^{(1)} + (\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)})q_0^{(0)}}{\varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}}. \tag{C.5}$$

Ist die Ladung  $q_1^{(1)}$  gleich Null ist, so vereinfachen sich die Formeln auf das Standardproblem einer Ladung an der Grenzfläche zweier dielektrischer Halbräume (z.B. Jackson [97]).

## C.2 Potential im Bereich einer einzelnen Schicht

Das induzierte Potential innerhalb und außerhalb einer einzelnen Schicht kann durch Bildladungen beschrieben werden. Zunächst wird das Potential betrachtet, das durch eine Punktladung  $q$  innerhalb der Schicht induziert wird, d.h.  $q$  befindet sich in Abbildung C.2 an der Stelle  $z_0$ . Auch der Ort  $z'$ , auf den das Potential wirkt, befindet sich innerhalb der Schicht. Im Vergleich zum Potential an der Grenzfläche zweier Halbräume müssen nun die Stetigkeitsbedingungen an zwei Grenzflächen erfüllt werden. Zur Erläuterung betrachte man eine Schicht der Dicke  $d_s$ , in der sich die Ladung  $q$  z.B. an der Position  $z_0 = -\frac{d_s}{4}$  befindet. Um an der linken Grenzfläche die Stetigkeitsbedingungen bezüglich  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{D}$  zu erfüllen, ist eine Spiegelladung an der Position  $z_{-1}(z_0) = -\frac{3d_s}{4}$  nötig, entsprechend an der rechten Grenzfläche eine Spiegelladung an der Position  $z_1(z_0) = \frac{5d_s}{4}$ . Um nun aber die Stetigkeitsbedingungen

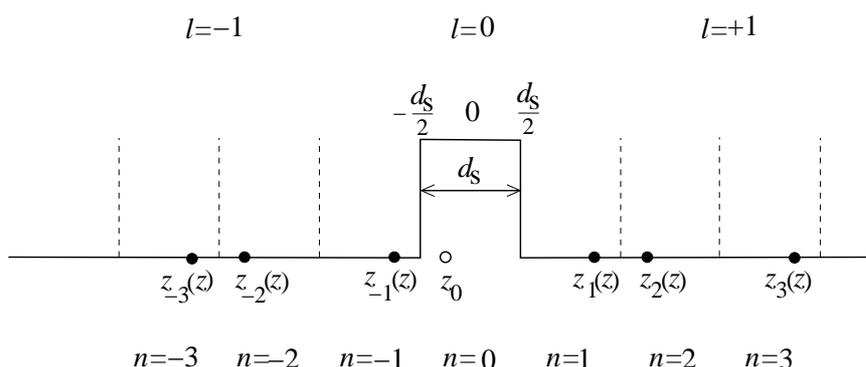


Abbildung C.2: Positionen der Spiegelladungen im Fall einer isolierten Schicht der Dicke  $d_s$  und der Position der Punktladung  $q$  an der Stelle  $z_0 = -\frac{d_s}{4}$ . Die vertikalen gestrichelten Linien trennen den Vakuumbereich in Sektionen der Dicke  $d_s$  und werden mit  $n$  indiziert. In jeder dieser Sektionen befindet sich genau eine Spiegelladung.

bezüglich der Spiegelladungen zu erfüllen, sind unendlich viele weitere Spiegelladungen nötig, die mit  $q_n$  bezeichnet werden und sich alle anhand des gleichen Arguments erzeugen lassen. Die Position der Spiegelladungen ergibt sich durch

$$z_n(z_0) = nd_s + (-1)^n z_0 \quad , \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad . \quad (C.6)$$

Das Potential, welches eine Ladung  $q$  an der Stelle  $z_0$  innerhalb der Schicht an der Position  $z'$  erzeugt, ergibt sich als Summe der Einzelpotentiale der Spiegelladungen

$$v^{(0)}(z_0, z') = \frac{1}{\varepsilon^{(0)}} \sum_{n \neq 0}^{\infty} \frac{q_n^{(0)}}{|z_n(z_0) - z'|} \quad . \quad (C.7)$$

Um den Wert der Spiegelladungen zu bestimmen, ist die sukzessive Anwendung der Gleichungen (C.4, C.5) notwendig. Das schematische Vorgehen ist eine Verallgemeinerung von C.1(b) und in Abbildung C.3 dargestellt. Die Schicht mit der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  befindet sich im Raumbereich  $l = 0$ , das Vakuum mit  $\varepsilon = 1$  im Raumbereich  $l = \pm 1$ . Die Punktladung  $q$  wird aufgrund seiner Position mit  $q_0^{(0)}$  bezeichnet. Es befindet sich im Vakuum keine Ladung, sodass  $q_1^{(1)}$  und  $q_{-1}^{(-1)}$  gleich Null sind. Nun betrachte man zunächst die rechte Grenzfläche. Aus den Gleichungen (C.4, C.5) werden die Werte der Spiegelladungen  $q_1^{(0)}$  und  $q_2^{(0)}$  berechnet um die Stetigkeitsbedingungen an der rechten Grenzfläche zu erfüllen. In ähnlicher Weise werden durch Umformung der Gleichungen (C.4, C.5) die Spiegelladungen  $q_{-1}^{(0)}$  und  $q_0^{(-1)}$  zur Erfüllung der Stetigkeitsbedingungen an der linken Grenzfläche berechnet. Um nun für die Spiegelladungen  $q_1^{(0)}$  und  $q_{-1}^{(0)}$  die Stetigkeitsbedingungen an den Grenzflächen zu erfüllen, ist die iterativen Berechnung von Spiegelladungen höherer

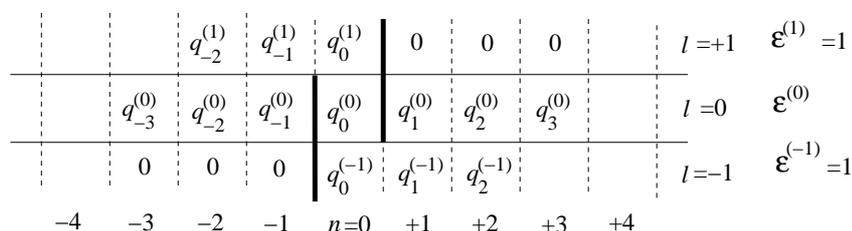


Abbildung C.3: Schema um die Spiegelladungen in den verschiedenen Raumbereichen zu berechnen, sofern sich die Ladung  $q$  innerhalb der der Schicht befindet. Die vertikalen dicken Linien entsprechen den Grenzflächen zwischen Vakuum und der Schicht. Dargestellt sind die Spiegelladungen bis  $n = 3$ .

Ordnung nötig. Für die rechte Grenzfläche lauten die Iterationsformeln ( $n = 1, 2, \dots$ )

$$q_n^{(0)} = \frac{2\varepsilon^{(0)}q_n^{(1)} + (\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)})q_{-n+1}^{(0)}}{\varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}} , \quad (\text{C.8})$$

$$q_{-n+1}^{(1)} = \frac{2\varepsilon^{(1)}(q_{-n+1}^{(0)} + q_n^{(1)})}{\varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}} - q_n^{(1)} . \quad (\text{C.9})$$

An der linken Grenzfläche gelten die folgenden Iterationsformeln

$$q_{-n}^{(0)} = \frac{2\varepsilon^{(0)}q_{-n}^{(-1)} + (\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(-1)})q_{n-1}^{(0)}}{\varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(-1)}} , \quad (\text{C.10})$$

$$q_{n-1}^{(-1)} = \frac{2\varepsilon^{(-1)}(q_{n-1}^{(0)} + q_{-n}^{(-1)})}{\varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(-1)}} - q_{-n}^{(-1)} . \quad (\text{C.11})$$

Aufgrund der Spiegelsymmetrie bezüglich der isolierten Schicht gelten für die Spiegel­ladungen die Symmetrierelationen  $q_n^{(l)} = q_{-n}^{(-l)}$  und für die Dielektrizitätskonstanten in den verschiedenen Raumbereichen  $\varepsilon^{(l)} = \varepsilon^{(-l)}$ . Damit vereinfachen sich die Iterationsformeln zu

$$q_n^{(0)} = \frac{2\varepsilon^{(0)}q_n^{(1)} + (\varepsilon^{(0)} - \varepsilon^{(1)})q_{n-1}^{(0)}}{\varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}} , \quad (\text{C.12})$$

$$q_{n-1}^{(1)} = \frac{2\varepsilon^{(1)}(q_{n-1}^{(0)} + q_n^{(1)})}{\varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}} - q_n^{(1)} . \quad (\text{C.13})$$

Da für  $n > 1$  immer  $q_n^{(1)} = 0$  und  $\varepsilon^{(\pm 1)} = 1$  gilt, ergibt sich aus (C.12) für den Wert der Spiegelladungen zur Beschreibung des Potentials innerhalb einer einzelnen Schicht (d.h. Raumbereich  $l = 0$ ), die folgende einfache Formel

$$q_n^{(0)} = \left( \frac{\varepsilon^{(0)} - 1}{\varepsilon^{(0)} + 1} \right)^{|n|} q_0^{(0)} . \quad (\text{C.14})$$

Eine Erweiterung auf die Raumbereiche  $l = \pm 1$  (d.h.  $z'$  ist außerhalb der Schicht) ist ohne Probleme möglich, wird aber in dieser Arbeit nicht benötigt.

Nun soll das induzierte Potential für den Fall bestimmt werden, dass sich sowohl  $z_0$  als auch  $z'$  außerhalb der Schicht befinden. Zur Bestimmung der Spiegelladungen wird wiederum das Schema in Abbildung C.3 verwendet. Aufgrund der Spiegelsymmetrie bezüglich der Schicht genügt es, das Potential für einen Raumbereich, z.B. rechts von der Schicht ( $l = +1$ ), zu bestimmen. Damit ist  $z_0 > d_s/2$ , die Punktladung  $q$  wird im Matrixschema mit  $q_0^{(1)}$  bezeichnet. Durch sukzessive Anwendung

der Gleichungen (C.4) und (C.5) werden die Spiegelladungen zur Beschreibung des Potentials im Raumbereich  $l = +1$  erhalten

$$q_1^{(1)} = -\frac{\varepsilon^{(0)} - 1}{\varepsilon^{(0)} + 1} q_0^{(1)} \tag{C.15}$$

$$q_{-(2n+1)}^{(1)} = \frac{4\varepsilon^{(0)}}{(\varepsilon^{(0)} + 1)^2} \left( \frac{\varepsilon^{(0)} - 1}{\varepsilon^{(0)} + 1} \right)^{2n+1} q_0^{(1)}, n = 0, 1, 2, 3, \dots \tag{C.16}$$

Allgemein gilt, dass für eine einzelne Schicht der Wert der Spiegelladungen nicht von der Schichtdicke  $d_s$  abhängt. Die Gleichungen (C.14-C.16) sind ein Spezialfall der Formeln von Kumagai et al. [147].

### C.3 Potential im Bereich einer periodisch fortgesetzten Schicht

Das induzierte Potential innerhalb und außerhalb einer periodisch fortgesetzten Schicht kann durch Bildladungen beschrieben werden. Anders als bei einem Potential im Bereich einer einzelnen Schicht müssen nun aber die Stetigkeitsbedingungen an unendlich vielen Grenzflächen erfüllt werden (siehe Abbildung C.4). Zunächst wird wieder der Fall betrachtet, dass sich  $z_0$  als auch  $z'$  innerhalb einer Schicht befinden. Damit sich die Positionen der Spiegelladungen im Vergleich zum isolierten Fall nicht ändern, wird der Vakuumabstand  $d_v$  auf ein ganzzahliges Vielfaches der Schichtdicke  $d_s$  beschränkt<sup>3</sup>. Das Verfahren um die Spiegelladungen zu berechnen, ist deutlich komplizierter als im Fall der isolierten Schicht und wird in Abbildung C.5 zunächst für den Fall  $d_v = d_s$  erläutert. Wie im Fall der isolierten Schicht gelten aufgrund

<sup>3</sup>Prinzipiell läßt sich das Verfahren aber auf gebrochenrationale Vielfache erweitern.

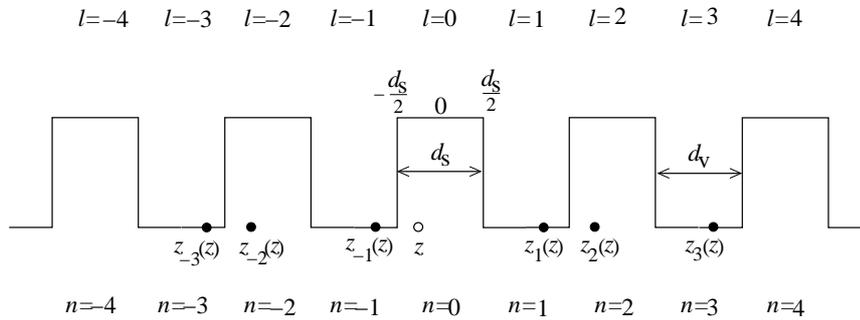


Abbildung C.4: Positionen der Spiegelladungen im Fall einer periodisch fortgesetzten Schicht. Die Punktladung  $q$  befindet sich an der Stelle  $z = -\frac{d_s}{4}$ . Dargestellt ist der Fall  $d_v = d_s$ .

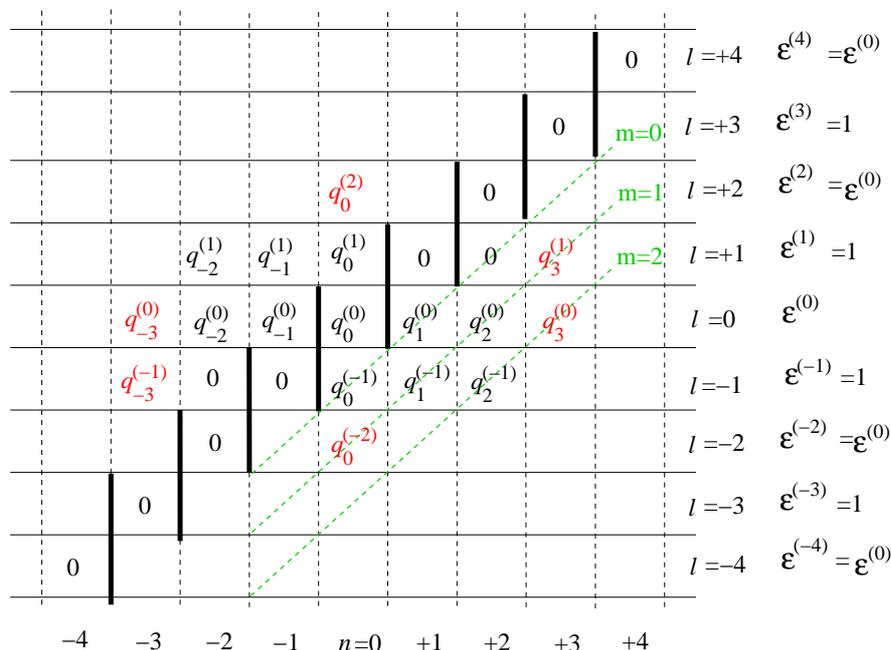


Abbildung C.5: Schema um die Spiegelladungen für das Potential innerhalb einer periodisch fortgesetzten Schicht zu erzeugen. Dargestellt ist der Fall  $d_s = d_v$ . Die vertikalen dicken schwarzen Linien entsprechen den Grenzflächen zwischen Vakuum und den Schichten. Die grüne gestrichelte Linie markiert die Diagonale mit dem Index  $m$ . Die Unterschiede in den Spiegelladungen im Vergleich zur einzelnen Schicht sind rot markiert.

der Spiegelsymmetrie die Relationen  $q_n^{(l)} = q_{-n}^{(-l)}$  und  $\varepsilon^{(l)} = \varepsilon^{(-l)}$ . Damit müssen nur solche Spiegelladungen berechnet werden, die sich in Abbildung C.5 im unteren rechten Dreieck befinden. Die Punktladung  $q$  befindet sich nur in der Schicht  $l = 0$  und wird daher mit  $q_0^{(0)}$  bezeichnet. Da sich keine Ladungen in den anderen Schichten, bzw. im Vakuum befinden, können alle Spiegelladungen mit  $n = l$  gleich Null gesetzt werden. Nun sind die Iterationsformeln (C.12,C.13) so zu verwenden, dass die Stetigkeitsbedingungen für beliebige Grenzflächen erfüllt sind. Hierzu sind folgende Angaben nötig:

- der Index  $m$  der Diagonalen, auf der sich die zu berechnende Spiegelladung befindet
- der Index  $l$  der Grenzfläche an der gespiegelt wird um diese Spiegelladung zu erzeugen,  $l = [0, \dots, m]$ .

Mit diesen Angaben können mit den Formeln

$$n_1 = m + l + 1 \quad (\text{C.17})$$

$$n_2 = m - l \quad (\text{C.18})$$

die Indizes der Spiegelladungen und damit mit den Gleichungen

$$q_{n_1}^{(l)} = \frac{2\varepsilon^{(l)}q_{n_1}^{(l+1)} + (\varepsilon^{(l)} - \varepsilon^{(l+1)})q_{n_2}^{(-l)}}{\varepsilon^{(l)} + \varepsilon^{(l+1)}} \quad (\text{C.19})$$

$$q_{n_2}^{(-l-1)} = \frac{2\varepsilon^{(-l-1)}q_{n_2}^{(-l)} + q_{n_1}^{(l+1)}}{\varepsilon^{(-l)} + \varepsilon^{(-l-1)}} - q_{n_1}^{l+1} \quad (\text{C.20})$$

die Werte der Spiegelladungen bezüglich einer beliebigen Grenzfläche berechnet werden. In Abbildung C.5 sind exemplarisch die ersten Spiegelladungen eingezeichnet. Es ist sichtbar, dass sich im Vergleich zu einer isolierten Schicht die Spiegelladungen  $q_n^{(0)}$  erst ab dem Index  $n = 3$  voneinander unterscheiden.

Sobald das Verhältnis zwischen Vakuum- und Schichtdicke nicht mehr eins beträgt werden über die Angabe vom  $l$  und  $m$  hinaus noch

- das Verhältnis  $a = \frac{d_v}{d_s}$ ,
- der Wiederholungsindex  $b = [0, \dots, a - 1]$ ,

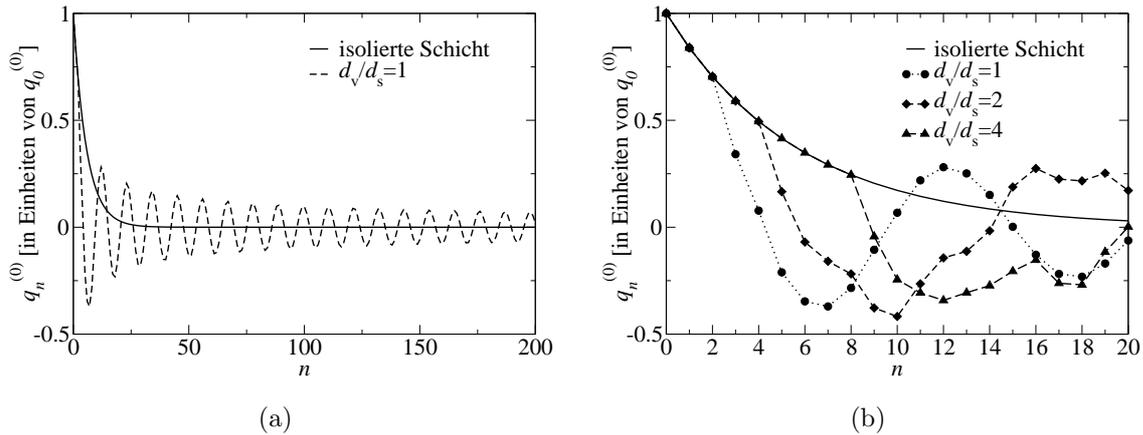


Abbildung C.6: Abhängigkeit der Spiegelladungen zur Beschreibung des Potentials innerhalb einer Schicht von der Entfernung von der Schicht in dem sich die Ladung befindet (Index  $n$ ) (a) und von dem Verhältnis aus Vakuum- und Schichtdicke  $d_v/d_s$  (b).

benötigt, um die Stetigkeitsbedingungen an einer beliebigen Grenzfläche zu erfüllen. Die Formeln für die Indizes der Spiegelladungen lauten nun

$$n_1 = \begin{cases} m \cdot a + l + b + 1 & l \text{ gerade} \\ m \cdot a + l + b + a & l \text{ ungerade} \end{cases} \quad (\text{C.21})$$

$$n_2 = (m - l)a + b . \quad (\text{C.22})$$

Die Formeln (C.19,C.20) werden unmodifiziert verwendet. Das Verfahren um alle Spiegelladungen zu berechnen ist dem folgendem *f90*-Code zu entnehmen:

```

q = 0
q(0,0)=1.0
do j=0,mmax
  do b=0,a-1
    do m=j,mmax
      l=m-j
      if(mod(l,2).eq.0) then
        n1=m*a+l+b+1
      else
        n1=m*a+l+b+a
      endif
      n2=(m-1)*a+b
      q(n1,1) = (2*eps(1)*q(n1,1+1)+(eps(1)-eps(1+1))*q(n2,-1))/(eps(1)+eps(1+1))
      q(n2,-1-1) = (2*eps(-1-1)*(q(n2,-1)+q(n1,1+1)))/(eps(-1)+eps(-1-1))-q(n1,1+1)
    enddo
  enddo
enddo

```

Der Konvergenzparameter *mmax* bestimmt hierbei die maximale Anzahl an Grenzflächen mit positivem Index.

Die Spiegelladungen  $q_n^{(0)}$  als Funktion von  $n$  sind für verschiedene Verhältnisse aus Vakuum- und Schichtdicke in Abbildung C.6 dargestellt. Während im Fall der isolierten Schicht der Wert der Spiegelladung mit der Potenz von  $n$  abnimmt, ist die Abnahme im Fall der periodisch fortgesetzten Schicht gedämpft oszillierend. Der Unterschied in den Spiegelladungen zwischen der isolierten Schicht und der periodischen Fortsetzung tritt umso später auf, je größer das Verhältnis aus Vakuum- und Schichtdicke ist (vergleiche Abbildung C.6b). Damit sind die Spiegelladungen zur Beschreibung des Potentials innerhalb einer periodisch fortgesetzten Schicht vom Verhältnis aus Schicht- und Vakuumdicke abhängig:  $q_n^{(0)}(d_s, d_v)$ .

Schließlich soll das induzierte Potential für den Fall bestimmt werden, dass sich sowohl  $z_0$  als auch  $z'$  im Vakuum befinden. Hierfür wird wiederum das Schema in Abbildung C.5 verwendet. Die Punktladung befindet sich weiterhin an der Stelle  $q_0^{(0)}$ . Damit sich diese im Vakuum befindet, werden die Dielektrizitätskonstanten um einen Index  $l$  verschoben. Damit ist das gleiche Schema, wie für ein Potential innerhalb der Schicht anwendbar.



# Anhang D

## Volumeneigenschaften von Silizium

### D.1 Kristall-Bandstruktur

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur, d.h. in einem flächenzentrierten kubischen (*fcc*) Bravaisgitter mit zwei Si-Atomen in der Basis. Die Si-Atome sind damit tetraedrisch von vier weiteren Atomen umgeben. Die Gitterkonstante  $a_g$  ist die Kantenlänge der in D.1(a) dargestellten konventionellen Einheitszelle.

Um die theoretische Gleichgewichts-Gitterkonstante zu bestimmen, wird für verschiedene Gitterkonstanten die Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  berechnet und das Ergebnis an

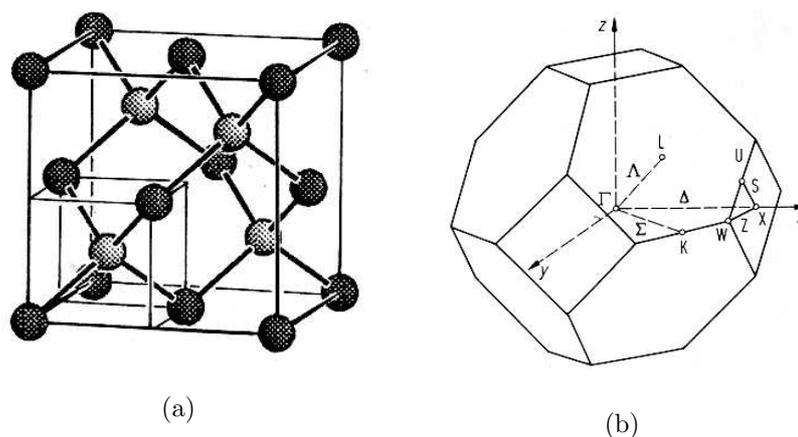


Abbildung D.1: (a) Konventionelle Einheitszelle des Siliziumkristalls (Diamantstruktur) [148] und (b) erste Brillouinzone des *fcc*-Gitters [74].

die Zustandsgleichung von Murnagan [149, S.479] angepasst

$$E_{\text{tot}}(V) = E_{\text{tot}}(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]. \quad (\text{D.1})$$

Hierin ist  $V$  das Volumen der konventionellen Einheitszelle,  $V_0$  das Volumen der Einheitszelle mit der Gleichgewichts-Gitterkonstanten  $a_g$ ,  $B_0$  das Kompressionsmodul (d.h. der Kehrwert des aus der Thermodynamik bekannten Kompressibilitätskoeffizienten) und  $B'_0$  die Ableitung des Kompressionsmoduls nach dem Druck. Der Wert der Gitterkonstanten, der dem Minimum der Gesamtenergie entspricht, ist die Gleichgewichts-Gitterkonstante. Die Methode ist in Abbildung D.2 illustriert. Mit einer Abschneideenergie von  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 12$  Ry, einem  $\mathbf{k}$ -Punktsatz  $[0,5; 0,5; 0,5]$   $4 \times 4 \times 4$  und unter Verwendung der LDA-Näherung wird eine theoretische Gitterkonstante von  $5,41 \text{ \AA}$  ( $10,22$  Bohr) erhalten. Die berechnete Gitterkonstante steht zu LDA-Resultaten anderer Gruppen in guter Übereinstimmung: Rohlfing et al. [12] erhält mit einem Basissatz aus Gaußorbitalen  $5,37 \text{ \AA}$  während Kratzer et al. [150] mit einem Basissatz aus ebenen Wellen  $5,39 \text{ \AA}$  berechnet. Die experimentell bestimmte Gitterkonstante beträgt  $5,43 \text{ \AA}$  bei einer Temperatur von  $298\text{K}$  [151]. Unter Vernachlässigung der Abweichungen, die sich durch unterschiedliche Temperaturen ergeben (die Kerne werden in den Berechnungen als fixiert bei  $T=0\text{K}$  angesehen), unterschätzt die theoretische die experimentelle Gitterkonstante um  $0,4 \%$ . Dieser Unterschied erscheint klein. Da aber kein zur Zeit verfügbares Funktional die Gitterkonstante exakt reproduzieren kann, ist dies ein konzeptionelles Problem: Aufgrund des Deformationspotentials können bereits kleine Abweichungen von der experimentellen Gitterkonstanten zu signifikanten Änderungen in der elektronischen Bandstruktur führen. Andererseits ist es nicht möglich mit der experimentellen Gitterkonstanten

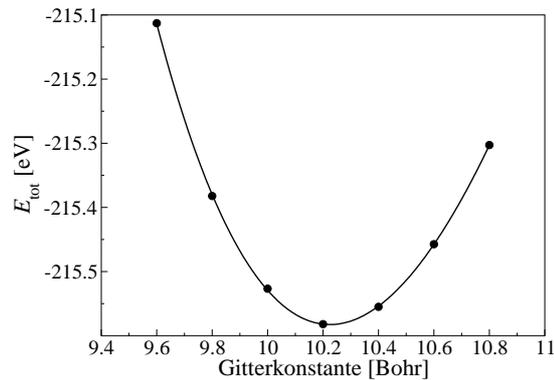


Abbildung D.2: Anpassung der berechneten Gesamtenergien als Funktion der gewählten Gitterkonstanten an die Zustandsgleichung von Murnagan. Das Minimum entspricht der theoretischen Gleichgewichts-Gitterkonstanten.

zu arbeiten, da dann bei der Simulation der Oberfläche keine Konvergenz bezüglich der Anzahl an relaxierten Schichten erwartet werden kann (es würde sich unterhalb der Oberfläche ein Kristall mit der theoretischen Gitterkonstanten ausbilden). Um zu entscheiden welche Gitterkonstante in den weiteren Rechnungen zu verwenden ist, ist es nötig die Abhängigkeit der elektronischen Bandstruktur von der Gitterkonstanten zu untersuchen.

Hierzu wird die elektronische Bandstruktur entlang des Pfads  $\Gamma - X - W - K - \Gamma$  der in Abbildung D.1(b) dargestellten Brillouinzone sowohl mit DFT als auch  $G_0W_0$  berechnet. Folgende Konvergenzparameter zur Berechnung der Elektronendichte und Selbstenergie wurden verwendet:

- DFT:  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 20$  Ry,  $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0,5; 0,5; 0,5]$   $4 \times 4 \times 4$
- $G_0W_0$ :  $E_{\text{cut}}^{\text{GW}} = 20$  Ry, Rumpf ( $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0,0; 0,0; 0,0]$   $6 \times 6 \times 6$ ,  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 11,6$  Ry, dies entspricht 204 Bändern), Kopf und Flügel ( $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0,5; 0,5; 0,5]$   $10 \times 10 \times 10$ , 104 Bänder), numerische Genauigkeit:  $\pm 20$  meV.

Für die theoretische Gitterkonstante ist die Bandstruktur in Abbildung D.3 dargestellt. Durch die  $G_0W_0$ -Korrektur wird die Bandlücke geöffnet und man erhält die Quasiteilchen-Bandstruktur. Die direkte Bandlücke beträgt 2,56 eV (DFT-LDA),  $[3,22 \pm 0,02]$  eV (QP) und die indirekte Bandlücke 0,50 eV (DFT-LDA),  $[1,24 \pm 0,02]$  eV (QP). Der experimentelle Wert der direkten Bandlücke wird mit 3,40 eV und der der

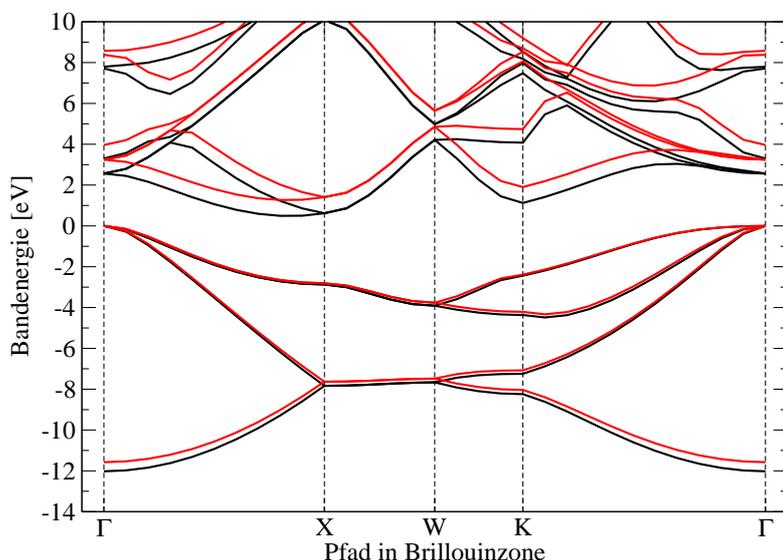


Abbildung D.3: Bandstruktur des Siliziumkristalls, schwarze Linie: DFT-LDA, rote Linie: Quasiteilchenenergien in Rahmen der  $G_0W_0$ -Näherung. Das Maximum des Valenzbandes ist auf Null gesetzt.

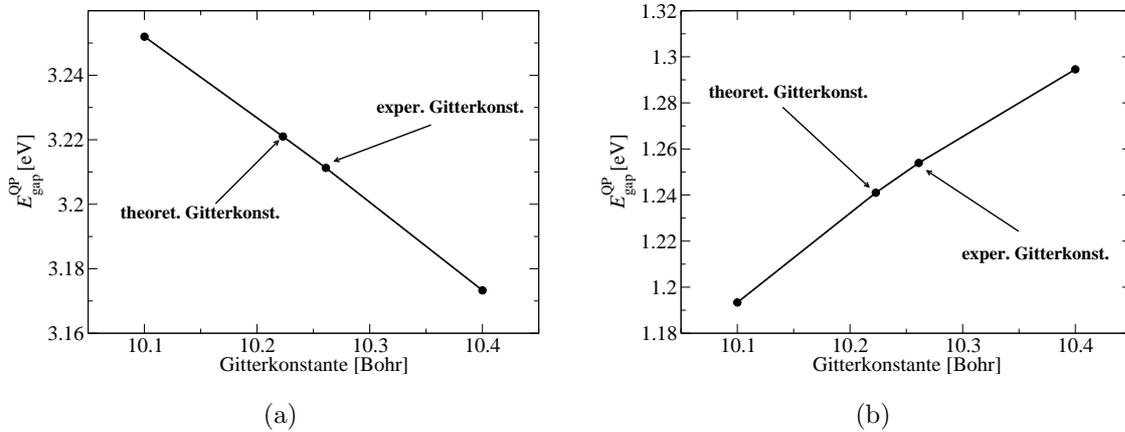


Abbildung D.4: Abhängigkeit der (a) direkten und (b) indirekten Bandlücke des Siliziumkristalls von der Gitterkonstanten.

indirekten Bandlücke mit 1,17 eV angegeben [74]. Die mit der theoretischen Gitterkonstanten berechneten Quasiteilchenbandlücken stimmen damit gut mit dem Experiment überein. Die in dieser Arbeit berechnete indirekte Bandlücke stimmt ebenfalls sehr gut mit dem theoretischen Wert von Rohlfing überein, der 1,23 eV erhält [101].

Die Abhängigkeit der direkten und indirekten Bandlücke von der Gitterkonstanten ist in Abbildung D.4 dargestellt. Für beide Bandlücken ist der Unterschied zwischen der theoretischen und der experimentellen Gitterkonstanten mit 20 meV sehr klein. Um die konzeptionellen Probleme bei Verwendung der experimentellen Gitterkonstanten bezüglich der Anzahl an relaxierten Lagen zu vermeiden, wird daher in dieser Arbeit durchgehend die theoretischen Gitterkonstanten von 5,41 Å verwendet.

## D.2 Projizierte Bandstruktur

Zum Vergleich der Bandstruktur einer Oberfläche oder einer dünnen Schicht mit der des Kristalls, ist es nötig die Bandstruktur des Kristalls auf die Brillouinzone des zweidimensionalen Systems zu projizieren. Schematisch ist die Projektion in Abbildung D.5 dargestellt. Um die Bandstruktur auf den Pfad  $k_{\parallel}$  zu projizieren, wird jeweils für einen festgehaltenen Wert  $k_{\parallel}$  nach der kleinsten Bandlücke in Richtung  $k_{\perp}$  gesucht. Wird dies entlang des gesamten Pfades  $k_{\parallel}$  durchgeführt, ergibt sich die projizierte Bandstruktur.

Um die projizierte Bandstruktur für die verschiedenen im Anhang E angegebenen Oberflächen-Rekonstruktionen zu erhalten, wird zunächst die Elektronendichte und die Selbstenergie für eine orthorhombische  $p(1 \times 1)$ -Zelle (d.h. die Kantenlänge in

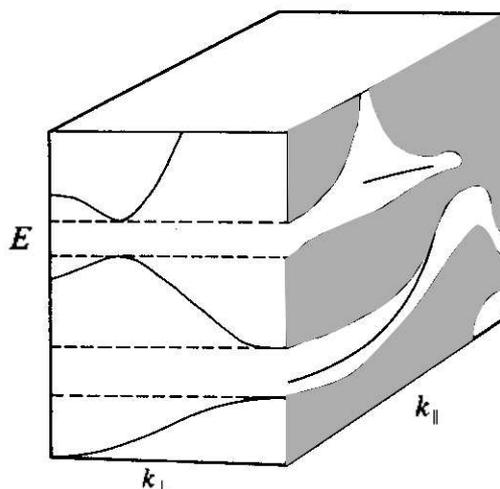


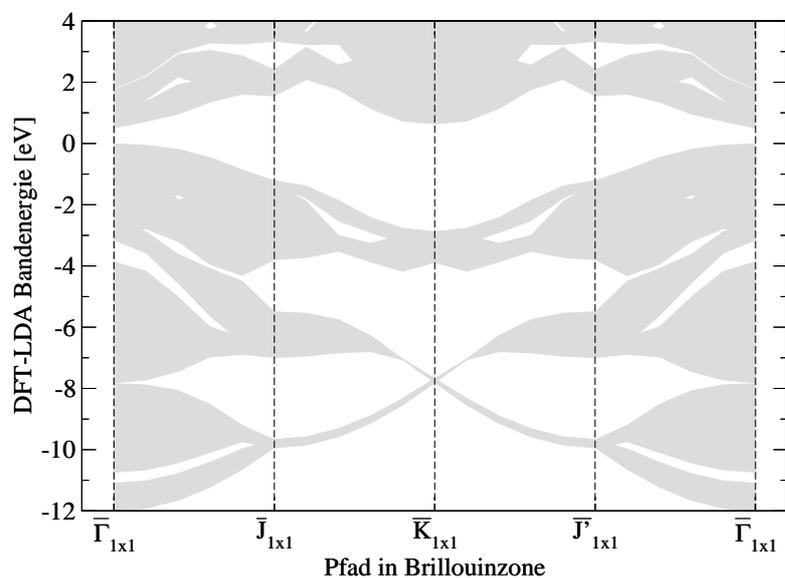
Abbildung D.5: Schema zur Erzeugung der projizierten Bandstruktur entlang des Pfads  $k_{\parallel}$ .

$z$ -Richtung entspricht der Gitterkonstanten des Kristalls) mit den folgenden Konvergenzparametern berechnet:

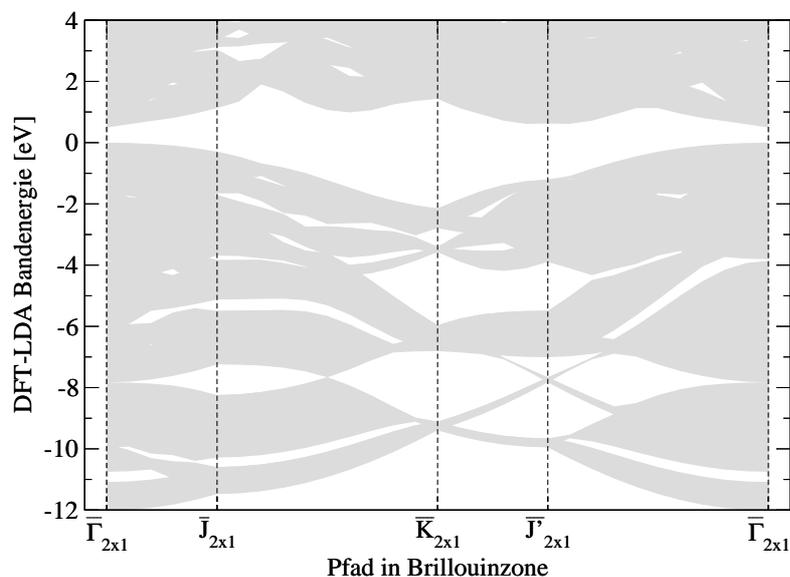
- DFT:  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 15$  Ry,  $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0,5; 0,5; 0,5]$   $8 \times 8 \times 4$
- $G_0W_0$ :  $E_{\text{cut}}^{\text{GW}} = 10$  Ry, Rumpf ( $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0,0; 0,0; 0,0]$   $10 \times 10 \times 5$ ,  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 7,0$  Ry, dies entspricht 216 Bändern), Kopf und Flügel ( $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0,5; 0,5; 0,5]$   $20 \times 20 \times 10$ , 108 Bänder), numerische Genauigkeit:  $\pm 40$  meV.

Danach wird die Bandstruktur in  $k_{\parallel}$ -Richtung mit den in Abbildung E.2 angegebenen Pfaden in der Brillouinzone berechnet. In  $k_{\perp}$ -Richtung werden bis zu 13 Abtastpunkte verwendet. In Abbildung D.6 ist die projizierte Bandstruktur der  $p(1 \times 1)$ - und  $p(2 \times 1)$ -Oberfläche dargestellt. Aufgrund der kubischen Symmetrie des Siliziumkristalls entspricht die indirekte Bandlücke des Kristalls der direkten Bandlücke des projizierten Kristalls am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Daraus folgt sofort, dass sich die Kristall-Quasiteilchenkorrektur des projizierten Kristalls am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt aus der indirekten Bandlücke des Kristalls berechnen lässt

$$\Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}} = E_{\text{ind}}^{\text{QP}} - E_{\text{ind}}^{\text{LDA}} = [0,74 \pm 0,02] \text{ eV} . \quad (\text{D.2})$$



(a)



(b)

Abbildung D.6: Projektion der Bandstruktur des Siliziumkristalls auf die Symmetriepfade der Brillouinzone: (a)  $\text{Si}(001)p(1 \times 1)$ , (b)  $\text{Si}(001)p(2 \times 1)$ . Das Maximum des Valenzbandes ist auf Null gesetzt. Aufgrund von Rückfaltungen hat die projizierte Bandstruktur der  $p(2 \times 1)$ -Oberfläche deutlich weniger Bandlücken als die der  $p(1 \times 1)$ -Oberfläche.

## Anhang E

# Rekonstruktion und Brillouinzone der Si(001)-Oberfläche

Wird ein Siliziumkristall entlang der (001)-Ebene durchgeschnitten so ergeben sich verschiedene Rekonstruktionsmöglichkeiten für die Oberflächenatome. Treibende Kraft der Rekonstruktion ist die Verringerung der Anzahl an halbbesetzten freien Orbitalen durch Bildung von Dimeren. Die einfachste Oberflächenrekonstruktion besteht aus ungekippten, d.h. symmetrischen Dimeren:  $p(2\times 1)s$ . Sind die Dimere gekippt, so spricht man von asymmetrischen Dimeren. Die in dieser Arbeit benötigten asymmetrischen Rekonstruktionen sind zusammen mit dem entlang der (001)-Ebene durchgeschnittenen Siliziumkristall in Abbildung E.1 dargestellt. In der  $p(2\times 1)a$ -Rekonstruktion sind alle Dimere innerhalb einer Reihe gleich ausgerichtet. Davon zu unterscheiden ist die  $p(2\times 2)$ -Rekonstruktion, in der die Dimere in einer Reihe alternierend ausgerichtet sind. In der  $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion sind darüber hinaus die Reihen der alternierenden Dimeren versetzt zueinander angeordnet. Während die  $p(2\times 1)a$  und  $p(2\times 2)$  nur über eine Spiegelsymmetrie entlang der Dimerachse verfügen, gehört die Struktur  $c(4\times 2)$  mit einer zweizähligen Drehachse und zwei zueinander orthogonalen Spiegelebenen zur Punktgruppe  $C_{2v}$ . Da verschiedene Rekonstruktionen unterschiedliche Oberflächen-Einheitszellen haben, unterscheiden sich auch die zugehörigen Brillouinzone. Diese sind in Abbildung E.2 dargestellt.

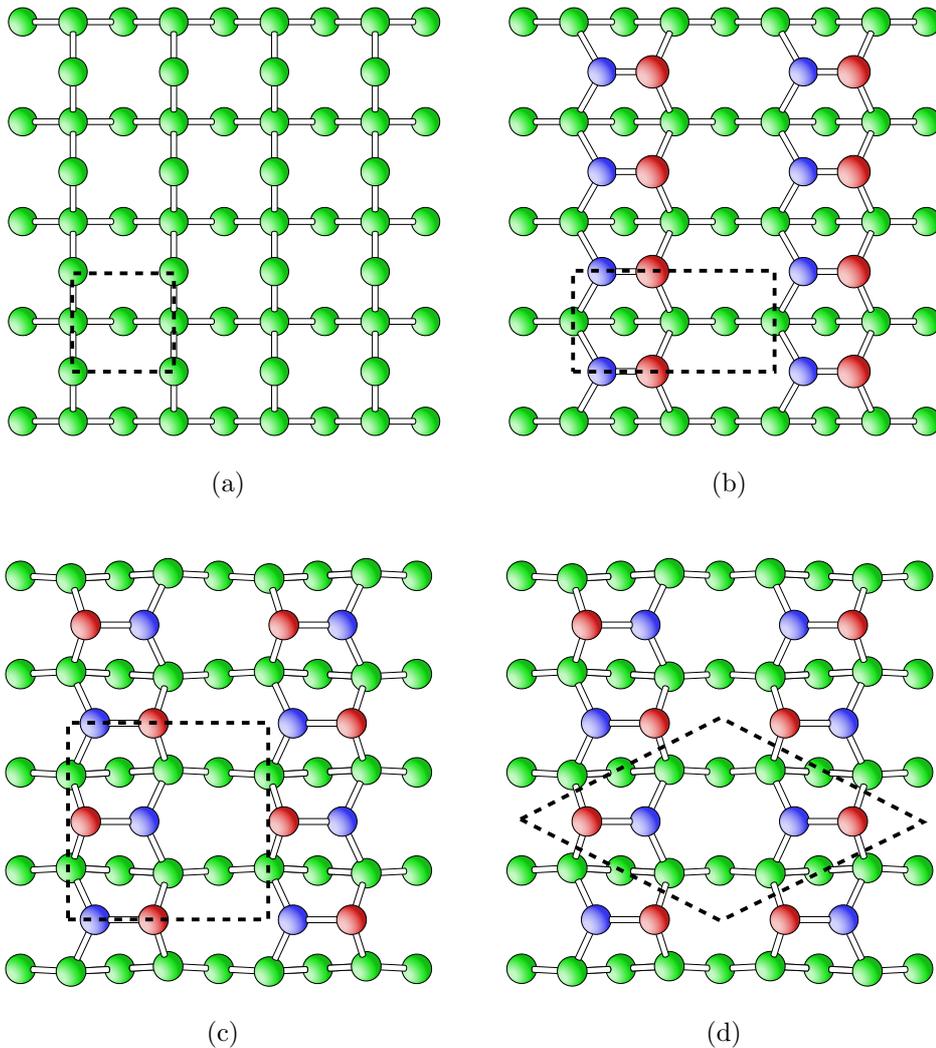


Abbildung E.1: (a) Aufsicht auf den unrekonstruierten Schnitt entlang der (001)-Ebene  $p(1 \times 1)$  und die verschiedenen Rekonstruktionen der Si(001)-Oberfläche (b)  $p(2 \times 1)$ a, (c)  $p(2 \times 2)$  und (d)  $c(4 \times 2)$ . In (b)-(d) bezeichnen die blauen und roten Atome die Dimeratome (rot entspricht *up*, blau *down*) und die grünen Atome die der zweiten und dritten Schicht. Die gestrichelten schwarzen Linien kennzeichnen die Oberflächen-Einheitszelle.

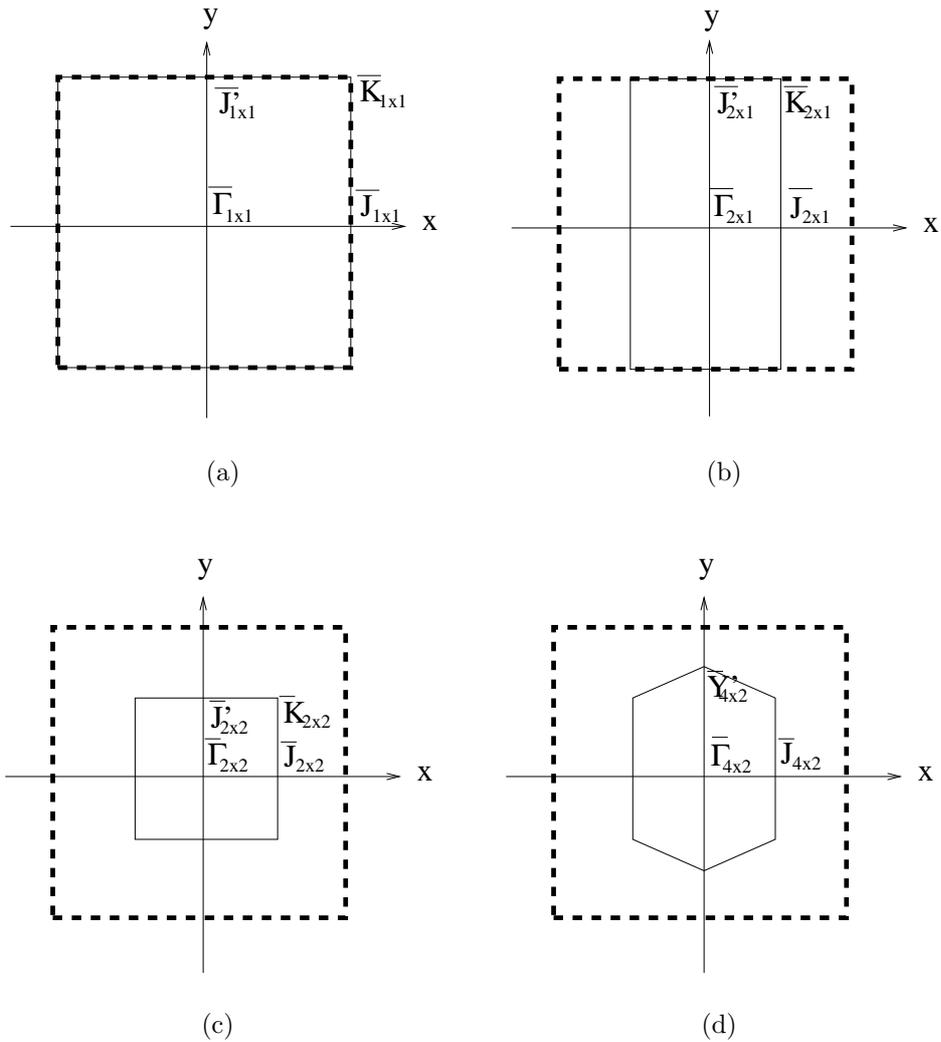


Abbildung E.2: Die verschiedenen Brillouinzone der Si(001)-Oberfläche: (a)  $p(1 \times 1)$ , (b)  $p(2 \times 1)$ , (c)  $p(2 \times 2)$  und (d)  $c(4 \times 2)$ . Eingezeichnet sind die Bezeichnungen der Hochsymmetriepunkte. Die gestrichelte Linie entspricht immer der Brillouinzone von  $p(1 \times 1)$ . Damit ist durch Vergleich sofort ersichtlich welche Hochsymmetriepunkte sich in den verschiedenen Rekonstruktionen entsprechen.



# Anhang F

## Anpassung der Bandstruktur von Schicht- und Kristallrechnungen

### F.1 DFT-LDA

Die Bandenergien des projizierten Kristalls und einer im Superzellenansatz (d.h. mit einer Schicht) berechneten Oberfläche kann man nicht direkt miteinander vergleichen, weil physikalisch die Wahl des Energienullpunkts nur bis auf eine additive Konstante genau definiert ist. Um eine Anpassung vornehmen zu können, wird das in  $xy$ -Ebene gemittelte elektrostatische Potential der beiden Rechnungen herangezogen (siehe Abbildung F.1). Das elektrostatische Potential ist definiert als  $v_{\text{eff}} - v_{\text{XC}}$  und entspricht dem Potential, welches auf eine negative Punktladung wirkt. Beschreibt man eine Oberfläche im Superzellenansatz, so simulieren die Schichten unter der Oberfläche den Kristall. Damit ist es möglich das elektrostatische Potential dieser Schichten  $E_{\text{pot}}(\text{Schicht})$  mit dem des orthorhombischen Kristalls  $E_{\text{pot}}(\text{Kristall})$  zu vergleichen und damit eine Anpassung der Bandenergien vorzunehmen. Nach Konvention wird das HOS des Kristalls am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt auf Null gesetzt. Damit wird die relative Lage des HOS am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt aus der Schichtrechnung zu dem HOS aus der Kristallrechnung mit folgender Formel berechnet

$$\delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{DFT}} = E_{\bar{\Gamma}}^{\text{DFT}}(\text{Schicht}) - E_{\bar{\Gamma}}^{\text{DFT}}(\text{Kristall}) - E_{\text{pot}}(\text{Schicht}) + E_{\text{pot}}(\text{Kristall}) \quad . \quad (\text{F.1})$$

Hierin sind:

- $E_{\text{pot}}(\text{Kristall})$ , elektrostatisches Potential des Kristalls in der Kristallrechnung
- $E_{\text{pot}}(\text{Schicht})$ , elektrostatisches Potential des Kristalls in der Schichtrechnung
- $E_{\bar{\Gamma}}^{\text{DFT}}(\text{Kristall})$ , HOS am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in der Kristallrechnung
- $E_{\bar{\Gamma}}^{\text{DFT}}(\text{Schicht})$ , HOS am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in der Schichtrechnung

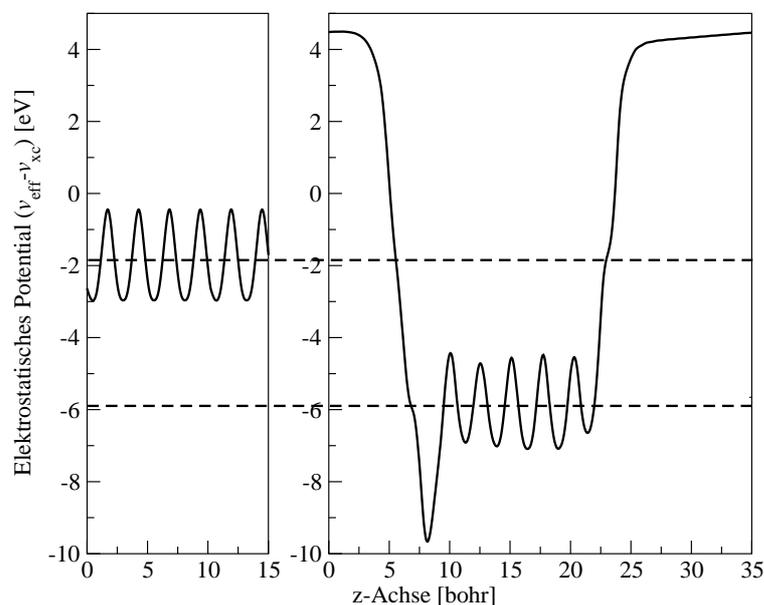


Abbildung F.1: Vergleich des in  $xy$ -Ebene gemittelten elektrostatischen Potentials des orthorhombischen Kristalls (links) und einer aus sieben Lagen bestehenden Oberfläche im Superzellenansatz. Die gestrichelte Linie entspricht in beiden Rechnungen dem Kristall zugeordneten elektrostatischen Potential.

Für den Siliziumkristall beträgt  $E_{\Gamma}^{\text{DFT}}(\text{Kristall}) = 3,58$  eV und  $E_{\text{pot}}(\text{Kristall}) = -1,91$  eV. Die Anpassungen für die verschiedenen Systeme sind Tabellen F.1-F.3 zu entnehmen.

# Lagen	10
$E_{\text{pot}}(\text{Schicht})$ [eV]	-5,51
$E_{\Gamma}^{\text{DFT}}(\text{Schicht})$ [eV]	-0,26
$\delta_{\Gamma}^{\text{DFT}}$ [eV]	-0,24

Tabelle F.1: Anpassung der mit 10 Bohr Vakuum durchgeführten Oberflächenrechnung der  $p(1 \times 1)$ -Oberfläche an die des projizierten Kristalls.

# Lagen	10	14	18	22	26	30	42
$E_{\text{pot}}(\text{Schicht})$ [eV]	-4,06	-3,56	-3,26	-3,05	-2,90	-2,78	-2,55
$E_{\overline{\Gamma}}^{\text{DFT}}(\text{Schicht})$ [eV]	1,18	1,75	2,10	2,34	2,52	2,66	2,92
$\delta_{\overline{\Gamma}}^{\text{DFT}}$ [eV]	-0,25	-0,18	-0,13	-0,10	-0,07	-0,05	-0,02

Tabelle F.2: Anpassung der mit 10 Bohr Vakuum durchgeführten Obeflächenrechnung der  $p(2 \times 1)$ -Oberfläche an die des projizierten Kristalls als Funktion der Schichtdicke.

# Lagen	10	22
$E_{\text{pot}}(\text{Schicht})$ [eV]	-4,13	-3,07
$E_{\overline{\Gamma}}^{\text{DFT}}(\text{Schicht})$ [eV]	1,12	2,34
$\delta_{\overline{\Gamma}}^{\text{DFT}}$ [eV]	-0,24	-0,08

Tabelle F.3: Anpassung der mit 10 Bohr Vakuum durchgeführten Obeflächenrechnung der  $c(4 \times 2)$ -Oberfläche an die des projizierten Kristalls als Funktion der Schichtdicke.

## F.2 $G_0W_0$

Nach Durchführung einer  $G_0W_0$ -Rechnung wird sowohl das HOS des Kristalls als auch das der Schicht um die Quasiteilchen-Korrektur  $\Delta^{\text{QP}}$  verschoben. Da auch in der Quasiteilchen-Bandstruktur des projizierten Kristalls das HOS am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt nach Konvention auf Null gesetzt wird, berechnet sich die relative Lage des HOS aus der Schichtrechnung zu dem des HOS aus der Kristallrechnung am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt durch folgende Formel

$$\delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}} = \delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{DFT}} - \Delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}}(\text{Kristall}) + \Delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}}(\text{Schicht}) . \quad (\text{F.2})$$

Für den Kristall ist  $\Delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}}(\text{Kristall}) = -0,32$  eV. Der Wert von  $\delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}}$  für die verschiedenen Systeme ist in Tabelle F.4-F.5 angegeben.

# Lagen	10	14	18	22	30
$\delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{DFT}}$ [eV]	-0,25	-0,18	-0,13	-0,10	-0,05
$\Delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}}(\text{Schicht})$ [eV]	-0,25	-0,29	-0,29	0,28	-0,28
$\delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}}$ [eV]	-0,18	-0,15	-0,10	-0,06	-0,01

Tabelle F.4:  $G_0W_0$ -Anpassung der mit 10 Bohr Vakuum durchgeführten Oberflächenrechnung der  $p(2 \times 1)$ -Oberfläche an die des projizierten Kristalls als Funktion der Schichtdicke.

# Lagen	10
$\delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{DFT}}$ [eV]	-0,24
$\Delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}}(\text{Schicht})$ [eV]	-0,18
$\delta_{\bar{\Gamma}}^{\text{QP}}$ [eV]	-0,10

Tabelle F.5:  $G_0W_0$ -Anpassung der mit 10 Bohr Vakuum durchgeführten Oberflächenrechnung der  $c(4 \times 2)$ -Oberfläche an die des projizierten Kristalls als Funktion der Schichtdicke.

# Anhang G

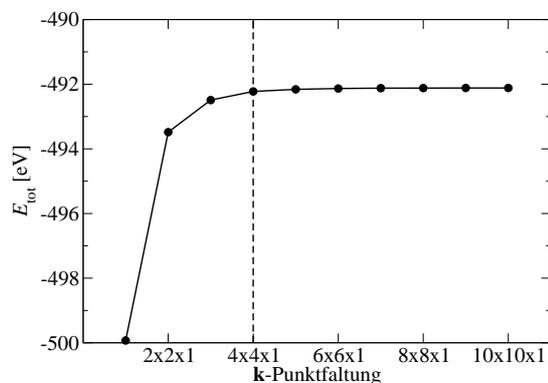
## Konvergenztests Silizium-Schichten

In diesem Anhang werden die Konvergenztests für die mit Wasserstoff abgesättigten Siliziumschichten dargestellt. Nötig sind diese Tests sowohl auf der Ebene von DFT-LDA als auch  $G_0W_0$ . Die Tests werden zunächst für ein Schicht aus vier Lagen Silizium und fünf Bohr Vakuumdicke durchgeführt. Am Ende des Anhangs werden die Konvergenzparameter für Systeme mit unterschiedlicher Schicht- und Vakuumdicke angegeben.

### G.1 Vier Lagen Siliziumschicht

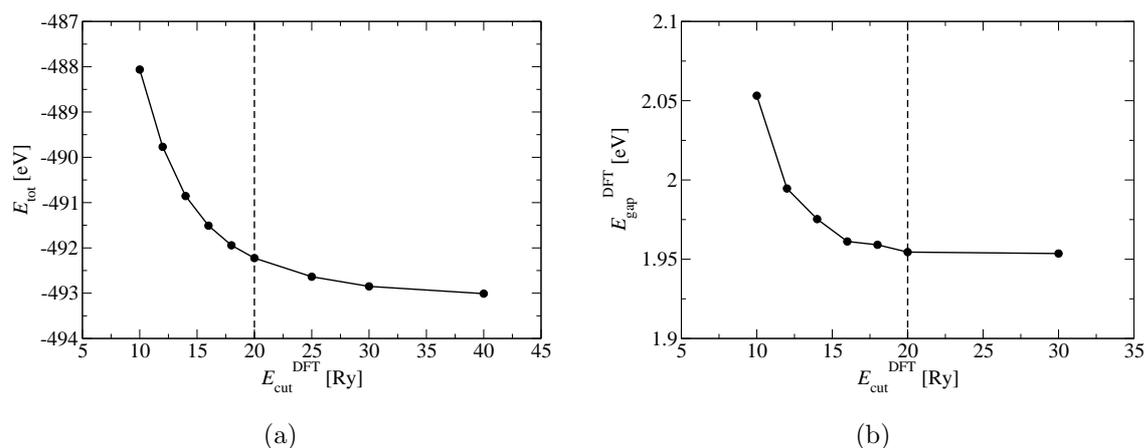
#### G.1.1 DFT-LDA

In DFT-LDA sind zwei Konvergenzparameter zu optimieren: die Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}}$  und die  $\mathbf{k}$ -Punktfaltung. Die Änderung der Gesamtenergie als Funktion der  $\mathbf{k}$ -Punktfaltung ist in Abbildung G.1 dargestellt.  $E_{\text{tot}}$  ist mit einer  $\mathbf{k}$ -Punktfaltung von  $4 \times 4 \times 1$  konvergiert. Die Konvergenz bezüglich der Abschneideenergie ist in Abbildung G.2 dargestellt. Während die Gesamtenergie nur sehr langsam konvergiert, ist die direkte Bandlücke bereits mit 20 Ry vollständig konvergiert. Der Grund für das unterschiedliche Konvergenzverhalten liegt darin begründet, dass für eine gute Beschreibung der Bandlücke die Wellenfunktion in Kernnähe nicht konvergiert sein muss. Dass die Wellenfunktion im Bereich der Bindung schnell konvergiert, ist auch aus der Bindungsenergie (Gesamtenergie minus die Summe der Einzelenergien der Atome aus denen die Schicht aufgebaut ist) als Funktion der Abschneideenergie ersichtlich. Bei der Untersuchung der Silizium-Schichten steht die Bandlücke im Vordergrund. 20 Ry Abschneideenergie sind deshalb mehr als ausreichend, der numerische Fehler beträgt weniger als 5 meV.



(a)

Abbildung G.1: DFT-LDA-Konvergenztest: Änderung der Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  als Funktion der  $\mathbf{k}$ -Punktfaaltung ( $\mathbf{k}$ -Punkte  $[0,5; 0,5; 0,0]$ ,  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 20$  Ry).



(a)

(b)

Abbildung G.2: DFT-LDA-Konvergenztest: Änderung der (a) Gesamtenergie und (b) direkten Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Funktion der Abschneideenergie ( $\mathbf{k}$ -Punkte  $[0,5; 0,5; 0,0]$   $4 \times 4 \times 1$ ).

### G.1.2 $G_0W_0$

In  $G_0W_0$  sind vier Konvergenzparameter zu konvergieren:  $\mathbf{k}$ -Punktfaaltung, Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}^{\text{GW}}$ , die Abschneideenergie der Bänder  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}}$  (bzw. Anzahl an Bändern) und der Entwicklungsparameter  $l_{\text{max}}$ . Der Konvergenztest für  $l_{\text{max}}$  ist Abbildung 3.7 zu entnehmen, es wird durchgehend ein Wert von  $l_{\text{max}} = 4$  verwendet. Da der Kopf und die Flügel der dielektrischen Matrix bezüglich der  $\mathbf{k}$ -Punktfaaltung und der An-

zahl an Bändern anders konvergieren als der Rumpf der Matrizen, werden diese separat behandelt.

Zunächst der Rumpf: Die Konvergenzreihen für die direkte Quasiteilchen-Bandlücke sind in Abbildung G.3-G.5 dargestellt. Während die Bandlücke bezüglich der

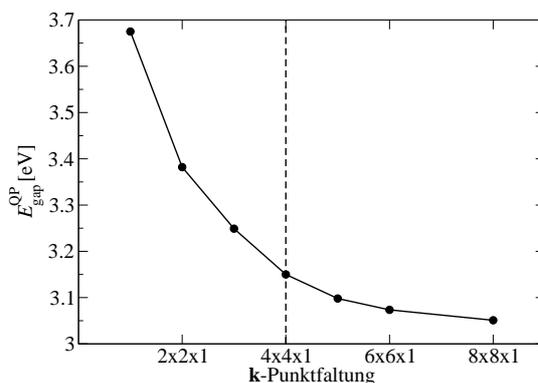


Abbildung G.3:  $G_0W_0$ -Konvergenztest: Änderung der Quasiteilchen-Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Funktion der  $\mathbf{k}$ -Punkt-faltung ( $\mathbf{k}$ -Punkte  $[0,0; 0,0; 0,0]$ ,  $E_{\text{cut}}^{\text{GW}} = 20 \text{ Ry}$ ,  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 9.0 \text{ Ry}$  (426 Bänder)).

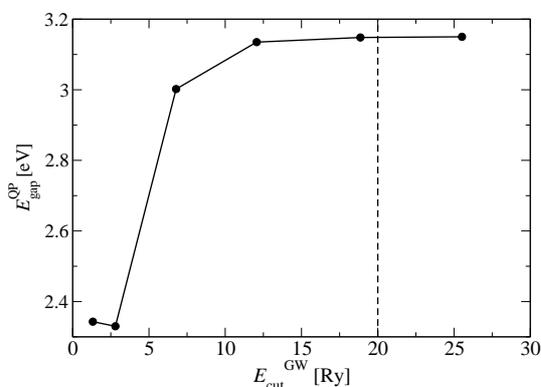


Abbildung G.4:  $G_0W_0$ -Konvergenztest: Änderung der Quasiteilchen-Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Funktion der Abschneideenergie ( $\mathbf{k}$ -Punkte  $[0,0; 0,0; 0,0]$   $4 \times 4 \times 1$ ,  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 9.0 \text{ Ry}$  (426 Bänder)).

Abschneideenergie mit 20 Ry numerisch auskonvergiert werden kann, wird bezüglich der  $\mathbf{k}$ -Punkt-faltung und der Anzahl an Bändern ein numerischer Fehler in Kauf genommen. Mit einer  $\mathbf{k}$ -Punkt-faltung von  $4 \times 4 \times 1$  wird die Quasiteilchen-Bandlücke überschätzt, mit  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 9.0 \text{ Ry}$  unterschätzt. Insgesamt wird der numerische Fehler bezüglich der Bandlücke mit  $\pm 100 \text{ meV}$  abgeschätzt.

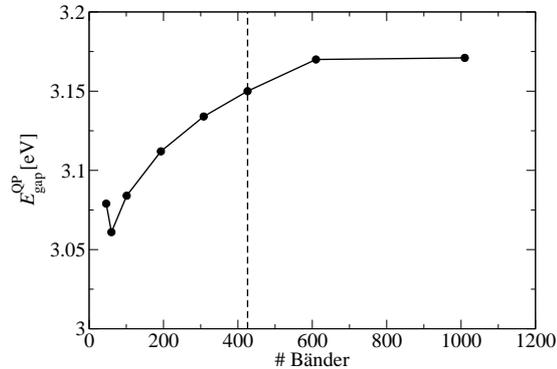


Abbildung G.5:  $G_0W_0$ -Konvergenztest: Änderung der Quasiteilchen-Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Funktion der Anzahl an Bändern ( $\mathbf{k}$ -Punkte  $[0,0; 0,0; 0,0]$   $4 \times 4 \times 1$ ,  $E_{\text{cut}}^{GW} = 20$  Ry).

Der Konvergenztest für den Kopf und die Flügel der dielektrischen Matrix sind am Beispiel des dielektrischen Tensors (dieser entspricht dem Kopf der dielektrischen Matrix) in Abbildung G.6 dargestellt. Eine  $\mathbf{k}$ -Punktfaltung von  $10 \times 10 \times 1$  und 117 Bänder führen zu numerischer Konvergenz. Besonders die  $\mathbf{k}$ -Punktfaltung ist ein kritischer Parameter: Ist dieser zu klein, werden die Verhältnisse zwischen den Richtungen des dielektrischen Tensors nicht richtig beschrieben.

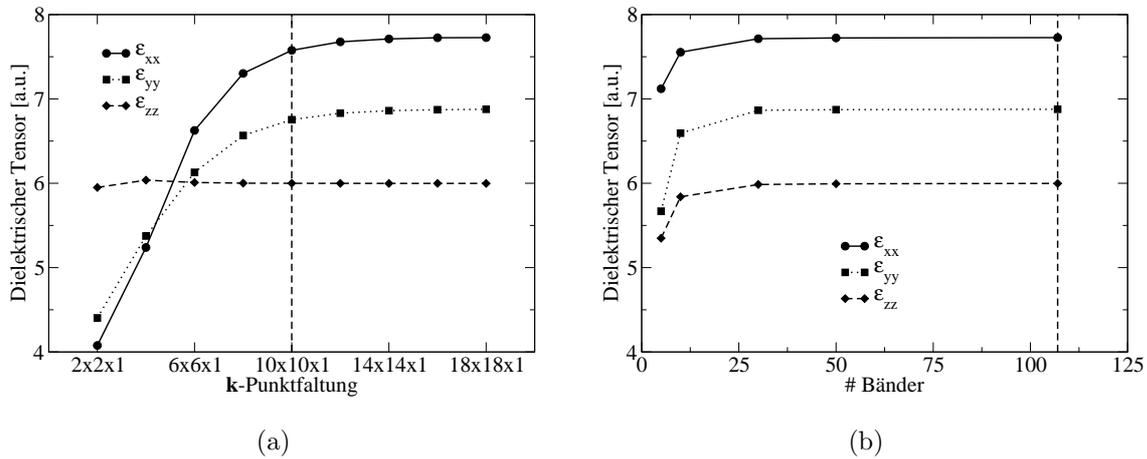


Abbildung G.6:  $G_0W_0$ -Konvergenztest: Änderung des dielektrischen Tensors als Funktion der (a)  $\mathbf{k}$ -Punktfaltung ( $\mathbf{k}$ -Punkte  $[0,5; 0,5; 0,0]$ ,  $E_{\text{cut}}^{GW} = 20$  Ry, 117 Bänder) und (b) der Anzahl an Bändern ( $\mathbf{k}$ -Punkte  $[0,5; 0,5; 0,0]$   $18 \times 18 \times 1$ ,  $E_{\text{cut}}^{GW} = 20$  Ry).

## G.2 Zusammenfassung

Die Konvergenzparameter für eine aus vier Lagen bestehende Siliziumschicht mit fünf Bohr Vakuumdicke lauten:

- DFT:  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 20$  Ry,  $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0,5; 0,5; 0,0]$   $4 \times 4 \times 1$
- $G_0W_0$ :  $l_{\text{max}} = 4$ ,  $E_{\text{cut}}^{\text{GW}} = 20$  Ry, Rumpf ( $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0.0, 0.0, 0.0]$   $4 \times 4 \times 1$ ,  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 9.0$  Ry, dies entspricht 426 Bändern), Kopf und Flügel ( $\mathbf{k}$ -Punkte:  $[0.5, 0.5, 0.0]$   $10 \times 10 \times 1$ , 117 Bänder), numerische Genauigkeit  $\pm 100$  meV.

## G.3 Konvergenzparameter für beliebige Schicht- und Vakuumdicken

Wird die Schicht- und Vakuumdicke verändert, so verändert sich die Superzelle nur in  $z$ -Richtung, nicht aber in  $xy$ -Richtung. Die gleiche Aussage ist richtig für die erste Brillouinzone. Damit können bezüglich der  $\mathbf{k}$ -Punkte die gleichen Konvergenzparameter wie für die aus vier Lagen bestehende Siliziumschicht verwendet werden. Das gleiche gilt in gewissen Grenzen (die im untersuchten Bereich nicht überschritten wurden) für  $l_{\text{max}}$ . Die Abschneideenergie für ebene Wellen muss ebenfalls nicht geändert werden, weil die Art der Bindungen unverändert bleibt. Um allerdings eine konstante Abschneideenergie für die Bänder sicher zu stellen, muss die Anzahl unbesetzter Bänder variiert werden: Die Anzahl an unbesetzten Bändern ist proportional zur Länge der Superzelle in  $z$ -Richtung. Die verwendeten Anzahl an Bändern für  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 9.0$  Ry sind Tabelle G.1 zu entnehmen.

# Lagen / Vakuum [Bohr]	5	10	20	30	40
2	284, 81	402, 109	662, 171	840, 234	1060, 295
4	426, 117	546, 148	767, 211	980, 274	X
6	574, 154	686, 174	908, 247	1128, 311	X
10	862, 225	972, 257	1194, 320	1418, 382	1636, 445

Tabelle G.1:  $G_0W_0$ -Konvergenzparameter: Verwendete Anzahl an Bändern für verschiedene Schicht- und Vakuumdicken  $p(1 \times 1)$ . Der erste Wert bezieht sich auf den Rumpf, der Zweite auf den Kopf bzw. Flügel der dielektrischen Matrix.



# Anhang H

## Konvergenzparameter für die verschiedenen Rekonstruktionen der Si(001)-Oberfläche

### H.1 $p(2 \times 1)a$

- DFT:  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 15$  Ry,  $\mathbf{k}$ -Punkte: [0,5; 0,5; 0,0]  $4 \times 8 \times 1$ , fünf Lagen relaxieren
- $G_0W_0$ :  $l_{\text{max}} = 4$ ,  $E_{\text{cut}}^{\text{GW}} = 8,7$  Ry, Rumpf ( $\mathbf{k}$ -Punkte: [0.0, 0. 0, 0.0]  $3 \times 6 \times 1$ ,  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 3.0$  Ry ), Kopf und Flügel ( $\mathbf{k}$ -Punkte: [0.5, 0.5, 0.0]  $10 \times 20 \times 1$  ), numerische Genauigkeit:  $\pm 50$  meV. Anmerkung: Im Gegensatz zu Kristallschichtsystemen ist mit einer  $\mathbf{k}$ -Punktabtastung von  $3 \times 6 \times 1$  die Bandlücke vollständig konvergiert.

# Lagen / Vakuum [Bohr]	5	10	20	30	40
6	X	426, 126	X	X	X
10	395, 150	437, 172	511, 212	585, 242	658, 262
14	X	579, 158	X	X	X
18	X	674, 160	X	X	X
22	X	858, 220	937, 320		X
30	X	1140, 292	X	X	X

Tabelle H.1:  $G_0W_0$ -Konvergenzparameter: Verwendete Anzahl an Bändern für verschiedene Schicht- und Vakuumdicken  $p(2 \times 1)a$ . Der erste Wert bezieht sich auf den Rumpf, der Zweite auf den Kopf bzw. Flügel der dielektrischen Matrix.

**H.2**  $p(2 \times 1)s$ 

- DFT:  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 15$  Ry, **k**-Punkte: [0,5; 0,5; 0,0]  $4 \times 8 \times 1$ , fünf Lagen relaxieren

**H.3**  $p(2 \times 2)$ 

- DFT:  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 15$  Ry, **k**-Punkte: [0,5; 0,5; 0,0]  $4 \times 4 \times 1$ , fünf Lagen relaxieren

**H.4**  $c(4 \times 2)$ 

- DFT:  $E_{\text{cut}}^{\text{DFT}} = 15$  Ry, **k**-Punkte: [0,5; 0,5; 0,0]  $4 \times 4 \times 1$ , fünf Lagen relaxieren
- $G_0W_0$ :  $l_{\text{max}} = 4$ ,  $E_{\text{cut}}^{\text{GW}} = 9,66$  Ry, Rumpf (**k**-Punkte: [0.0, 0. 0, 0.0]  $5 \times 5 \times 1$ ,  $E_{\text{band-cut}}^{\text{GW}} = 3.0$  Ry ), Kopf und Flügel (**k**-Punkte: [0.5, 0.5, 0.0]  $10 \times 10 \times 1$  ), numerische Genauigkeit:  $\pm 100$  meV.

# Lagen / Vakuum [Bohr]	10
10	884, 284

Tabelle H.2:  $G_0W_0$ -Konvergenzparameter: Verwendete Anzahl an Bändern für verschiedene Schicht- und Vakuumdicken  $c(4 \times 2)$ . Der erste Wert bezieht sich auf den Rumpf, der Zweite auf den Kopf bzw. Flügel der dielektrischen Matrix.

**H.5** Dipolkorrektur

Zur Beschreibung der Oberfläche relaxieren nur die Atome auf einer Seite der Schicht. Die freien Bindungen der Atome auf der anderen Seite werden mit Wasserstoff abgesättigt und nicht relaxiert. Die bedingt, dass das System einen schwachen Dipol hat. Der numerische Unterschied in der Beschreibung mit und ohne Dipol-Korrektur wurde sowohl für die strukturellen als auch elektronischen Eigenschaften für eine aus sieben Lagen Silizium bestehende Oberfläche mit 12 Bohr Vakuumdicke getestet:

- Bindungslängen:  $[\pm 0,002 \text{ \AA}]$
- Bindungswinkel:  $[\pm 0,002^\circ]$
- Bandlücke:  $[\pm 0,007 \text{ eV}]$
- Gesamtenergie:  $[\pm 0,002 \text{ eV}]$ .

Die Unterschiede sind sehr klein, der schwache Dipol des Systems hat keinen signifikanten Einfluss.



# Anhang I

## Analyse der Einteilchen-Zustände

### I.1 Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten

Die vertikale Übergangswahrscheinlichkeit zwischen einem Anfangs- und Endzustand ist durch Fermis Goldene Regel gegeben als

$$W_{if\mathbf{k}}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_{f\mathbf{k}} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{f\mathbf{k}} - \epsilon_{i\mathbf{k}} - \omega) \quad . \quad (\text{I.1})$$

Hierin ist  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential des Laserlichts und  $\mathbf{p}$  das Dipolmoment. Numerisch werden die Matrixelemente ausgewertet als

$$\langle \phi_{f\mathbf{k}} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle = \mathbf{A} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G} c_{f\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}) c_{i\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad . \quad (\text{I.2})$$

Im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung vereinfacht sich das Vektorpotential zu einem Vektor, der die Polarisationsrichtung des Laserlichts enthält. Die  $\delta$ -Funktion, die die Energieerhaltung während des Anregungsprozesses garantiert, wird in dieser Arbeit durch eine normierte Lorentz-Funktion  $L(x)$  der Halbwertsbreite von  $\Gamma=0,2$  eV approximiert

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(x - x_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} \quad . \quad (\text{I.3})$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden mit dem in dieser Doktorarbeit entwickelten SFHIngX-add-on `sxb2bspectrum` berechnet.

### I.2 Symmetrieanalyse

Durch die Struktur im Ortsraum wird die Symmetrie des Systems festgelegt. Um zu analysieren, wie ein Zustand  $\phi_{i\mathbf{k}}$  sich bezüglich einer Symmetrioperation  $\mathcal{R}$  (Ro-

tation, Spiegelung) transformiert, ist zunächst festzustellen, ob der  $\mathbf{k}$ -Vektor des Zustands invariant bezüglich  $\mathcal{R}$  ist. Für den  $\Gamma$ -Punkt ist dies immer der Fall. Das Transformationsverhalten bezüglich einer Symmetrieoperation  $\mathcal{R}$  wird durch Berechnung des folgenden Integrals erhalten

$$\int \phi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathcal{R}(\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})) d^3r = \begin{cases} +1 & \phi_{i\mathbf{k}} \text{ symmetrisch } \mathcal{R} \\ -1 & \phi_{i\mathbf{k}} \text{ antisymmetrisch } \mathcal{R} \end{cases} . \quad (\text{I.4})$$

Nach Berechnung des Transformationsverhalten des Systems für alle Symmetrieoperationen, kann durch Vergleich mit der Charaktertafel festgestellt werden, nach welcher Darstellung der jeweilige Zustand transformiert. Die Symmetrieanalyse wird mit dem SFHIngX-add-on `sxwavesym` durchgeführt.

### I.3 Projektion auf Pseudo-Atomorbitale

Um zu analysieren, aus welchen Atomorbitalen  $\chi_\nu$  die Einteilchen-Zustände  $\phi_{n\mathbf{k}}$  zusammengesetzt sind, wird die Projektion auf Pseudo-Atomorbitale benötigt. Ziel ist es demzufolge, die Entwicklungskoeffizienten des Zustands nach Pseudo-Atomorbitalen zu bestimmen

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mu} c_{n\mathbf{k}\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) . \quad (\text{I.5})$$

Da die Basis aus Pseudo-Atomorbitalen nicht vollständig und nicht orthogonal ist gilt

$$c_{n\mathbf{k}\mu} \neq d_{n\mathbf{k}\mu} = \langle \chi_{\mu} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle \approx \sum_{\nu} c_{n\mathbf{k}\nu} \underbrace{\langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle}_{S_{\mu\nu}} . \quad (\text{I.6})$$

Damit ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten als

$$c_{n\mathbf{k}\mu} \approx \sum_{\nu} \mathbf{S}^{-1} d_{n\mathbf{k}\nu} . \quad (\text{I.7})$$

Der Wert der Projektion eines Zustands auf die Atomorbitale, die in der Menge  $M$  enthalten sind, wird mit dem Quadrat der Norm

$$N_{n\mathbf{k}}(M)^2 = \left\| \sum_{\mu \in M} c_{n\mathbf{k}\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \right\|^2 = \sum_{\mu \in M} \sum_{\nu \in M} c_{n\mathbf{k}\mu}^* c_{n\mathbf{k}\nu} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad (\text{I.8})$$

identifiziert. Die Projektion auf Pseudo-Atomorbitale wird mit dem SFHIngX-add-on `sxpbnd` durchgeführt.

## I.4 Projizierte Zustandsdichte

Die projizierte Zustandsdichte (PDOS) gibt Informationen über die Anzahl an Eigenzuständen in einem Energiebereich nach Projektion der Kohn-Sham Wellenfunktionen  $\phi_{n\mathbf{k}}$  auf lokalisierte Atomorbitale  $\chi_\nu$ . Die Formel zur Berechnung lautet

$$n_\nu^{\text{PDOS}}(\epsilon) = \sum_{n\mathbf{k}} \alpha_{n\mathbf{k}} G(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) |\langle \chi_\nu | \mathbf{R}_\nu | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle|^2 . \quad (\text{I.9})$$

Hierin ist  $\alpha_{n\mathbf{k}}$  das Gewicht des  $\mathbf{k}$ -Punkts,  $G$  eine Gauss-Verbreiterungsfunktion

$$G(\epsilon) = \exp \left[ - \left( \frac{\epsilon}{\omega} \right)^2 \right] \quad (\text{I.10})$$

und eine  $\mathbf{R}_\nu$  eine radiale Gewichtsfunktion, die verhindert, dass sich benachbarte Atome überlappen. In dieser Arbeit wird durchgehend  $\omega = 0,3$  eV verwendet. Die Berechnung des PDOS wird mit dem SFHingX-add-on `sxpdos` durchgeführt.

## I.5 Oberflächenanteil

Um festzustellen, ob ein Einelektronen-Zustand an der Oberfläche lokalisiert ist, wird die partielle Dichte

$$n_P(\mathbf{r}) = \sum_{n \in P} \sum_{\mathbf{k} \in P} f_{n\mathbf{k}} \alpha_{n\mathbf{k}} |\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.11})$$

berechnet und in der  $xy$ -Ebene gemittelt ( $f_{n\mathbf{k}}$  ist die Besetzungszahl des Zustands und  $\alpha_{n\mathbf{k}}$  das Gewicht des  $\mathbf{k}$ -Punkts). Die Berechnung der partiellen Dichte wird mit dem SFHingX-add-on `sxpband` durchgeführt. Für einen resonanten Oberflächenzustand und einen Kristallzustand ist die partielle Dichte zusammen mit der Gesamtdichte in Abbildung I.1 dargestellt. Anhand der Gesamtdichte läßt sich das Oberflächenintervall  $[b, c]$  definieren, welches sich fünf bis sechs Bohr um das höchste Oberflächenatom herum erstreckt. Befindet sich die partielle Dichte eines Zustandes zu einem großen Teil im Oberflächenintervall, dann ist dieser Zustand an der Oberfläche lokalisiert. Einen numerischen Wert für den Oberflächenanteil eines Zustands gibt der Quotient

$$O_P = \frac{\int_b^c n_P(z) dz}{\int_a^c n_P(z) dz} \quad (\text{I.12})$$

an.

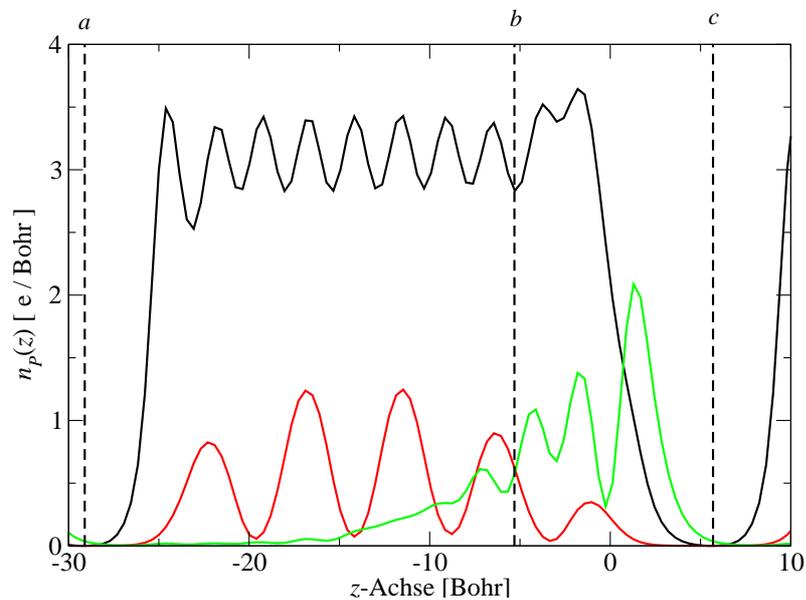


Abbildung I.1: In  $xy$ -Ebene gemittelte Gesamtdichte (schwarze Linie) und partielle Dichten (rote Linie: Kristallzustand, grüne Linie: resonanter Oberflächenzustand) einer mit 10 Lagen simulierten  $p(2 \times 1)$ -Oberfläche. Die gestrichelten vertikalen Linien  $a$  und  $c$  geben die Begrenzung der Superzelle in  $z$ -Richtung wieder, die vertikale Linie  $b$  markiert den Beginn des Oberflächenbereichs. Das höchste Dimeratom befindet sich an der Position  $z = 0$ . Um die Gesamtdichte und die partiellen Dichten in einer Abbildung darstellen zu können, ist der Wert der partiellen Dichten mit dem Faktor 200 multipliziert.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Dabrowski und H.-J. Müssig, *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces*, World Scientific, Singapore, 2000.
- [2] R. Haight, Surf. Sci. Rep. **21**, 275 (1995).
- [3] C. Jacoboni und L. Reggiani, Rev. Mod. Phys. **55**, 645 (1983).
- [4] P. Rinke, A. Qteish, J. Neugebauer, C. Freysoldt und M. Scheffler, New. J. Phys. **7**, 126 (2005).
- [5] A. Leitenstorfer, Nature **426**, 23 (2003).
- [6] J. Schwinger, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **37**, 452 (1951).
- [7] L. Hedin und S. Lundqvist, Solid State Physics **23**, 1 (1969).
- [8] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [9] M. Hybertsen und S. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).
- [10] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. **56**, 2415 (1986).
- [11] J. E. Northrup, Phys. Rev. B **47**, 10032 (1993).
- [12] M. Rohlfing, P. Krüger und J. Pollmann, Phys. Rev. B **52**, 1905 (1995).
- [13] P. Krüger und J. Pollmann, Phys. Rev. B **38**, 10578 (1988).
- [14] M. Scheffler, C. Droste, A. Fleszar, F. Máca, G. Wachutka und G. Barzel, Physica B **172**, 143 (1991).
- [15] J. Bormet, B. Wenzien und M. Scheffler, Comput. Phys. Comm. **79**, 124 (1994).
- [16] G. Baraff und M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **41**, 892 (1978).
- [17] J. Bernholc, N. Lipari und S. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **41**, 895 (1978).

- [18] M. Scheffler, J. Vigneron und G. Bachelet, Phys. Rev. Lett. **49**, 1765 (1982).
- [19] M. Scheffler, J. Vigneron und G. Bachelet, Phys. Rev. B **31**, 6541 (1985).
- [20] [http://www.cs.sandia.gov/paschul/Quest/DFT\\_codes.html](http://www.cs.sandia.gov/paschul/Quest/DFT_codes.html).
- [21] G. Fratesi, G. Brivio und L. Molinari, Phys. Rev. B **69**, 245113 (2004).
- [22] G. Onida, L. Reining, R. Godby, R. Sole und W. Andreoni, Phys. Rev. Lett. **75**, 820 (1995).
- [23] C. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. Benedict und S. Louie, Appl. Phys. A **A78**, 1129 (2004).
- [24] I. White, R. Godby, M. Rieger und R. Needs, Phys. Rev. Lett. **80**, 4265 (1998).
- [25] M. Weinelt, M. Kutschera, T. Fauster und M. Rohlfing, Phys. Rev. Lett. **92**, 126801 (2004).
- [26] M. Weinelt, M. Kutschera, R. Schmidt, C. Orth, T. Fauster und M. Rohlfing, Appl. Phys. A **80**, 995 (2004).
- [27] C. Kentsch, M. Kutschera, M. Weinelt und T. Fauster, Phys. Rev. B **65**, 035323 (2001).
- [28] Antrittsvorlesung, Freie Universität Berlin am 15.05.2005.
- [29] M. Rieger, L. Steinbeck, I. White, H. Rojas und R. Godby, Comput. Phys. Commun. **117**, 211 (1999).
- [30] M. Born und R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).
- [31] G. Worth und L. Cederbaum, Annu. Rev. Phys. Chem. **55**, 127 (2004).
- [32] A. Williamson, R. Hood, R. Needs und G. Rajagopal, Phys. Rev. B **57**, 12140 (1998).
- [33] J. C. Hartree, Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [34] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- [35] V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930).
- [36] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 2000.
- [37] A. Szabo und N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, 1996.

- [38] S. F. Boys, Proc. R. Soc. A **200**, 542 (1950).
- [39] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [40] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [41] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [42] D. M. Ceperly und B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [43] J. P. Perdew und A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [44] O. Gunnarsson und B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [45] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [46] J. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [47] A. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [48] F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics*, Springer Verlag, 2003.
- [49] J. Talman und W. Shadwick, Phys. Rev. A **14**, 36 (1976).
- [50] V. Sahni, J. Gruenebaum und J. Perdew, Phys. Rev. B **26**, 4371 (1982).
- [51] A. Görling, Phys. Rev. B **53**, 7024 (1996).
- [52] M. Städele, M. Moukara, J. Majewski, P. Vogl und A. Görling, Phys. Rev. B **15**, 10031 (1999).
- [53] M. Städele, J. Majewski, P. Vogl und A. Görling, Phys. Rev. Lett. **79**, 2089 (1997).
- [54] R. Jones und O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [55] Vorlesungsskript von M. Scheffler, FU Berlin 2004,  
[http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/lectures/materialscience-2004/lecture\\_notes.html](http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/lectures/materialscience-2004/lecture_notes.html).
- [56] C.-O. Almbladh und U. von Barth, Phys. Rev. B **31**, 3231 (1985).
- [57] M. E. Casida, Phys. Rev. B **59**, 4694 (1999).
- [58] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, 1989.

- [59] D. P. Chong, O. V. Gritsenko und E. J. Baerends, *J. Chem. Physics* **116**, 1760 (2002).
- [60] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [61] G. B. Bachelet und N. L. Christensen, *Phys. Rev. B* **31**, 879 (1985).
- [62] J. P. Perdew und M. L. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [63] L. Sham und M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1888 (1983).
- [64] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **36**, 6497 (1987).
- [65] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- [66] J. C. Inkson, *Many-Body Theory of Solids*, Plenum Press, 1984.
- [67] R. D. Mattuck, *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*, Dover Publications, 1992.
- [68] F. Aryasetiawan und O. Gunnarsson, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 237 (1998).
- [69] R. W. Godby und P. G. González, *A Primer in Density Functional Theorie*, editiert von C. Fiolhais, F. Nogueira und M. Marques, Springer, 2003.
- [70] E. Shirley, *Phys. Rev. B* **54**, 7758 (1996).
- [71] A. Schindlmayr und R. Godby, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1702 (1998).
- [72] B. Holm und U. von Barth, *Phys. Rev. B* **57**, 2108 (1998).
- [73] A. Schindlmayr, *Phys. Rev. B* **56**, 3528 (1997).
- [74] O. Madelung, *Landolt-Börnstein, Neue Serie 23a*, Springer Verlag Berlin, 1989.
- [75] W.-D. Schöne und A. Eguiluz, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1662 (1998).
- [76] K. Delaney, P. Garcíá-González, A. Rubio, P. Rinke und R. Godby, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 249701 (2004).
- [77] W. G. Aulbur, L. Jönsson und J. W. Wilkins, *Solid States Physics* **54**, 1 (1999).
- [78] M. Rohlfing, P. Krüger und J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **57**, 6485 (1998).
- [79] O. Pulci, F. Bechstedt, G. Onida, R. Sole und L. Reining, *Phys. Rev. B* **60**, 16758 (1999).

- 
- [80] M. Hybertsen und S. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [81] F. Gygi und A. Baldereschi, Phys. Rev. B **34**, 4405 (1986).
- [82] P. Rinke, *Exchange and Correlation in Small Spherical Clusters*, PhD thesis, University of York, 2003.
- [83] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer und M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **107**, 187 (1997).
- [84] <http://www.sfhingx.de>.
- [85] H. Monkhorst und J. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [86] D. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
- [87] M. Fuchs und M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, 67 (1999).
- [88] M. C. Payne, M. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias und J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [89] H. Rojas, R. Godby und R. Needs, Phys. Rev. Lett. **74**, 1827 (1995).
- [90] L. Steinbeck, A. Rubio, L. Reining, M. Torrent, I. White und R. Godby, Comput. Phys. Commun. **125**, 105 (2000).
- [91] S. Baroni und R. Resta, Phys. Rev. B **33**, 7017 (1986).
- [92] M. Hybertsen und S. Louie, Phys. Rev. B **35**, 5585 (1987).
- [93] G. Onida, L. Reining und A. Rubio, Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).
- [94] A. Baldereschi und E. Tosatti, Solid State Communications **29**, 131 (1979).
- [95] R. Pick, M. Cohen und R. Martin, Phys. Rev. B **1**, 910 (1970).
- [96] Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung von Christoph Freysoldt übernommen.
- [97] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, 1975.
- [98] Diese Formeln wurden von Christoph Freysoldt hergeleitet.
- [99] M. Rohlfing, P. Krüger und J. Pollmann, Phys. Rev. B **48**, 17791 (1993).
- [100] R. Daling und W. van Haeringen, Phys. Rev. B **40**, 11659 (1989).

- [101] M. Rohlfing, *Quasiteilchen-Bandstrukturen von Halbleitern und Halbleiter-Oberflächen*, PhD thesis, Universität Münster, 1996.
- [102] R. Ummels, P. Bobbert und W. van Haeringen, Phys. Rev. B **58**, 6795 (1998).
- [103] O. Pulci, G. Onida, R. Sole und L. Reining, Phys. Rev. Lett. **81**, 5374 (1998).
- [104] G. Cappellini, R. Sole, L. Reining und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **47**, 9892 (1993).
- [105] F. Bechstedt und R. Enderlein, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Akademie-Verlag Berlin, 1988.
- [106] J. Neugebauer und M. Scheffler, Phys. Rev. B **46**, 16067 (1992).
- [107] C. Delerue, G. Allan und M. Lannoo, Phys. Rev. Lett. **90**, 076803 (2003).
- [108] C. Delerue, G. Allan und M. Lannoo, Phys. Rev. Lett. **84**, 2457 (2000).
- [109] C. Delerue, G. Allan und M. Lannoo, Phys. Rev. Lett. **89**, 249901 (2002).
- [110] G. Makov und M. Payne, Phys. Rev. B **51**, 4014 (1995).
- [111] D. Lockwood, Z. Lu und J.-M. Baribeau, Phys. Rev. Lett. **76**, 539 (1996).
- [112] G. Allan, C. Delerue und M. Lannoo, Appl. Phys. Lett. **71**, 1189 (1997).
- [113] M. Nishida, Phys. Rev. B **59**, 15789 (1999).
- [114] B. Agrawal und S. Agrawal, Appl. Phys. Lett. **77**, 3039 (2000).
- [115] B. Delly und E. Steigmeier, Appl. Phys. Lett. **67**, 2370 (1995).
- [116] R. Hamers und U. Köhler, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2854 (1989).
- [117] Y. Chabal, S. Christman, E. Chaban und M. Yin, J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 1241 (1982).
- [118] P. Martensson, A. Cricenti und G. Hansson, Phys. Rev. B **33**, 8855 (1986).
- [119] W. Mönch, P. Koke und S. Krueger, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 313 (1981).
- [120] M. Jarvis, I. White, R. Godby und M. Payne, Phys. Rev. B **56**, 14972 (1997).
- [121] A. Ramstad, G. Brocks und P. J. Kelly, Phys. Rev. B **51**, 14504 (1995).
- [122] J. Fritsch und P. Pavone, Surf. Sci. **344**, 159 (1995).

- [123] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura und M. Nakayama, Phys. Rev. B **49**, 14774 (1994).
- [124] W. Schmidt, F. Bechstedt und J. Bernholc, Phys. Rev. B **63**, 045322 (2001).
- [125] S. Healy, C. Filippi, P. Kratzer, E. Penev und M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **87**, 016105 (2001).
- [126] T. Tabata, T. Aruga und Y. Murata, Surf. Sci. **179**, L63 (1987).
- [127] R. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- [128] H. Tochihara, T. Amakusa und M. Iwatsuki, Phys. Rev. B **50**, 12262 (1994).
- [129] K. Seino, W. Schmidt und F. Bechstedt, Phys. Rev. Lett. **93**, 036101 (2004).
- [130] J. Pollmann, P. Krüger und A. Mazur, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 945 (1987).
- [131] R. Uhrberg, G. Hansson, J. Nicholls und S. Flodström, Phys. Rev. B **24**, 4684 (1981).
- [132] L. Johansson, R. Uhrberg, P. Mårtensson und G. Hansson, Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
- [133] M. Rohlfing und S. Louie, Phys. Rev. Lett. **83**, 856 (1999).
- [134] [http://www.intel.com/technology/itj/2004/volume08issue02/art06\\_siliconphoto/p05\\_photodetectors.htm](http://www.intel.com/technology/itj/2004/volume08issue02/art06_siliconphoto/p05_photodetectors.htm).
- [135] G. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Ithaca: Cornell, 1981.
- [136] D. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- [137] J. Ihm, M. L. Cohen und D. Chadi, Phys. Rev. B **21**, 4592 (1980).
- [138] J. Dabrowski und M. Scheffler, Appl. Surf. Sci. **56**, 15 (1992).
- [139] E. Pehlke und M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **71**, 2338 (1993).
- [140] H. Tütüncü, S. Jenkins und G. Srivastava, Phys. Rev. B **56**, 4656 (1997).
- [141] R. Asahi, W. Mannstadt und A. Freeman, Phys. Rev. B **62**, 2552 (2000).
- [142] A. Stekolnikov, J. Furthmüller und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **65**, 115318 (2002).
- [143] P. Krüger und J. Pollmann, Phys. Rev. B **47**, 1898 (1993).

- [144] P. Krüger und J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [145] Persönliches Gespräch DPG 2005.
- [146] R. D. Sole und R. Girlanda, Phys. Rev. B **48**, 11789 (1993).
- [147] M. Kumagai und T. Takagahara, Phys. Rev. B **40**, 12359 (1989).
- [148] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Stuttgart, 1996.
- [149] U. Scherz, *Quantenmechanik*, Teubner Stuttgart, Leipzig, 1999.
- [150] P. Kratzer, B. Hammer und J. Nørskov, Phys. Rev. B **51**, 13 432 (1995).
- [151] O. Madelung, *Landolt-Börnstein, Neue Serie III/17a*, Springer Verlag Berlin, 1981.

# Danksagung

Ich danke Prof. Dr. M. Scheffler für die Möglichkeit diese Doktorarbeit am Fritz-Haber-Institut anzufertigen, seine Betreuung sowie seine fachliche und finanzielle Unterstützung.

In gleicher Weise bedanke ich mich bei Prof. Dr. E.K.U. Gross für seine Bereitschaft als Gutachter für diese Arbeit an der Freien Universität zur Verfügung zu stehen.

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. R.W. Godby für seine Gastfreundschaft und die Möglichkeit sieben Monate in seiner Arbeitsgruppe an der University of York zu verbringen. Dem DAAD danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Ich danke Dr. A. Schindlmayr für die wissenschaftliche Unterstützung, Denkanstöße, Diskussionen und die Hilfe bei der Entwicklung des Modells. Ein herzlicher Dank geht an Dr. P. Rinke, der viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat und für die kreative Zusammenarbeit.

Ein ganz besonderer Dank geht an Dr. P. Kratzer für die unschätzbaren Diskussionen. Danken will ich auch Prof. Dr. M. Rohlfing, Prof. Dr. J. Neugebauer und Dr. K. Reuter für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Von meinen Kollegen will ich mich ganz herzlich vor allem bei Dr. K. Delaney und C. Freysoldt für die kreative Zusammenarbeit bedanken.

Außerdem gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Abteilung Theorie des Fritz-Haber-Instituts, der Arbeitsgruppe von R.W. Godby an der University of York und den Mitgliedern des Nanophase/Nanoquanta-Netzwerks für die zahlreichen wissenschaftlichen (und nichtwissenschaftlichen) Gespräche.

Ich bedanke mich bei meinen besten Freunden Bernhard, Christina, Christian und Jona, ebenso bei Hellie, Doro und Agnes, meinen Geschwistern, meinem Onkel Rainald, meiner lieben Sohyeon und ganz besonders meinen Eltern für ihre Hilfe, ihr Vertrauen, ihr Verständnis und Unterstützung ohne die es mir nicht möglich gewesen wäre diese Zeilen heute zu schreiben.