

Der halbunendliche Kristall - Elektronische und
optische Eigenschaften *ab initio*

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von
Sven Brodersen

Kiel 2001

Referent:
Korreferent:
Tag der mündlichen Prüfung:
Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	<i>ab-initio</i>-Rechnungen zur elektronischen Struktur	8
2.1	Dichtefunktionaltheorie	8
2.2	Bandstrukturmethoden	10
2.3	Die <i>Discrete Variational Method</i>	10
3	Basisfunktionen	13
3.1	LCAO-Verfahren	13
3.2	Gemischte Basis	17
3.3	Orthogonalisierung	17
4	Elektronische Struktur von Volumenkristallen	19
4.1	Programmablauf	19
4.2	Ergebnisse	22
4.2.1	Freies Elektronengas	23
4.2.2	Galliumarsenid	24
4.2.3	Kupfer	25
4.2.4	Titandisulfid	26
5	Dielektrische Funktion	28
5.1	Die longitudinale, tensorielle DK im Fourier-Raum	28
5.2	Greensche Funktion und Polarisation	31
5.3	Die Adler-Wiser-Formel	34
5.3.1	Dielektrische Funktion von Galliumarsenid	36
5.3.2	Lokale Feldeffekte am Beispiel von Diamant	37
5.3.3	<i>Loss function</i> von Kupfer	38
5.3.4	Plasmapdispersion von Diamant	39
5.4	Darstellung der DK in einer lokalen Basis	41
5.4.1	LCAO-DK von Diamant	46
5.4.2	LCAO-DK von Galliumarsenid	47
5.5	Berechnung der DK aus der Greenschen Funktion	48

5.5.1	DK von Galliumarsenid mittels Greenscher Funktion	51
6	Halbraum	55
6.1	Die elektronische Struktur eines halbinendlichen Kristalls	56
6.2	Lösung der Poisson-Gleichung	60
6.3	Oberflächenbandstruktur von <i>GaAs</i> (110)	63
6.4	Elektronische Struktur der <i>Cu</i> (111)-Oberfläche	67
7	Dielektrische Funktion für den Halbraum	71
7.1	Eine Näherung für die makroskopische Halbraum-DK	74
7.2	Dielektrische Funktion der <i>GaAs</i> (110)-Oberfläche	75
7.3	RAS-Signal für <i>GaAs</i> (110)	79
7.4	Einfluss der Basis auf die DK von <i>GaAs</i> (110)	81
7.5	Ausblick auf die Berechnung des abgeschirmten elektrischen Feldes an der Kristalloberfläche	84
8	Die Computerprogramme	87
8.1	Parallelisierung	88
8.2	Programmablauf für die Berechnung der Oberflächen-DK	90
9	Zusammenfassung	92
A	$\vec{k} \cdot \vec{p}$-Methode	95
B	Berechnung der Orbitalfelder für den Volumenkristall	97
C	Berechnung der Orbitalfelder für den Halbraum	105

Kapitel 1

Einleitung

Nicht weil es schwer ist, wagen wir es nicht,
Sondern weil wir es nicht wagen, ist es schwer.
Seneca

Die unmittelbar zugänglichen Eigenschaften der kondensierten Materie werden in erster Linie durch Elektronen bestimmt. Sie sind verantwortlich für die atomaren Bindungen und damit für die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit, Sprödigkeit und Duktilität. Ebenso wird die äußere Erscheinung, gemessen an Farbe, Reflektionsvermögen und Transparenz, durch die Energien der einzelnen Elektronen und des Elektronen-Kollektivs bestimmt. Weiterhin entscheiden die Elektronenenergien über die Einteilung in Metall, Halbleiter oder Isolator und bestimmen daher zusammen mit den Gitterschwingungen und den Fehlstellen die elektrischen Eigenschaften der Substanz. Alle diese genannten Charakteristika sind von technologischer Bedeutung. Daneben - wenn nicht davor - steht das grundlegende Interesse an physikalischen Effekten, die sich in den elektronischen Eigenschaften zeigen.

Die theoretische Vorhersage dieser Effekte und Materialkonstanten sowie die Interpretation von Messungen verlangt Rechnungen auf atomarer Ebene. Der Weg von einfachen Modellen zum realen Kristall ist nur mit der Rechenleistung moderner Computer möglich - und hat geradezu eine „fünfte Säule“ der Physik etabliert, die *Computational Physics*. Das Ziel lautet, ohne Zuhilfenahme von gemessenen Daten makroskopische Eigenschaften komplexer Systeme genau zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit geht es um die Berechnung der optischen Eigenschaften, z.B. exemplarisch um die Frage:

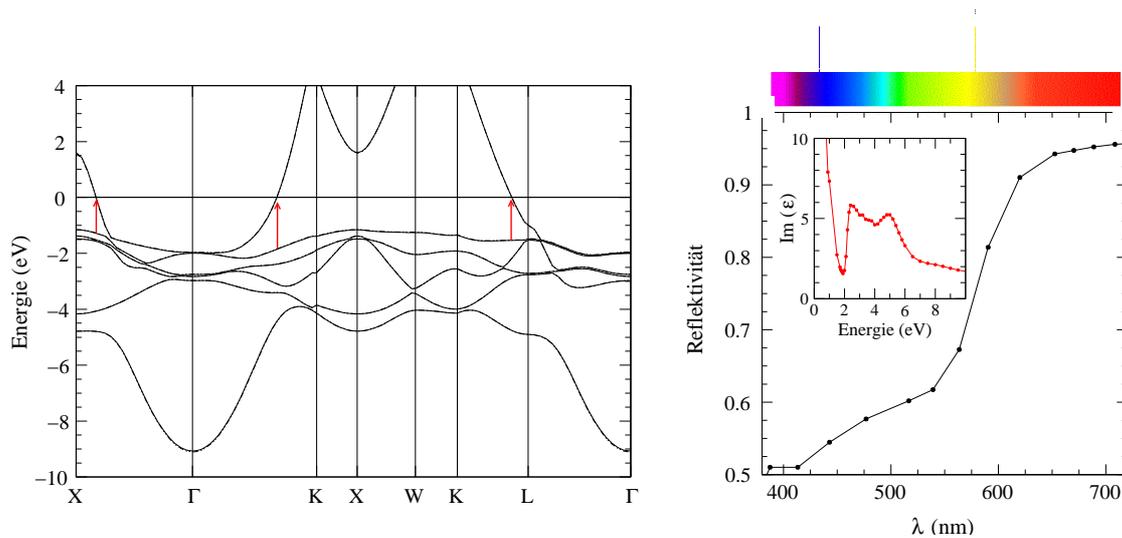


Abbildung 1.1: Links: Berechnete Bandstruktur von Kupfer. Rechts: Gemessene Reflektivität und Imaginärteil der dielektrischen Funktion [1].

Warum ist Kupfer rot ?

Anhand dieses Beispiels möchte ich demonstrieren, wie die Farbe eines Kristalls, in diesem Falle Kupfer, aus den abstrakten Lösungen der quantenmechanischen Gleichungen erklärt werden kann. Allein aus der Kenntnis der Kernladungszahl (29), der Kristallstruktur (*face centered cubic*) und der Gitterkonstanten ($a = 6.82 a_{Bohr}$) kann mit den Mitteln, die in den folgenden Kapiteln erläutert werden, die Energie der Elektronen bestimmt werden. Diese Energien, berechnet in einer Einteilchennäherung, sind in der Abbildung 1.1, links, gegen den Wellenvektor \vec{k} aufgetragen. Die Anregung der Elektronen mit Licht verursacht Übergänge von den flach verlaufenden *d*-Bändern in die Leitungsbänder. Die kleinsten Anregungsenergien sind durch die roten Pfeile gegeben und liegen zwischen 1.3 und 1.8 eV. Vielteilcheneffekte bewirken eine Verschiebung um ca. 0.5 eV, so dass in der dielektrischen Funktion ϵ der Absorptionseinsatz ab zwei eV als Peak zu erkennen ist, siehe Inset auf der rechten Seite von Abbildung 1.1. Als Folge ist die Reflektivität, großes Bild, relativ klein für Wellenlängen unterhalb von 550 nm, was zu der bekannten kupferroten Farbe führt. An diesem Beispiel zeigt sich das Wechselspiel von Theorie und Experiment: Rechnungen in der Einteilchentheorie ergeben den richtigen Verlauf der dielektrischen Funktion aber mit einer geringen Energieverschiebung. Die Verbesserung der Theorie ergibt quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment und kann die rote Farbe von Kupfer durch die energetische Lage der *d*-Bänder erklären.

Die vorgestellte Rechnung zu Kupfer betrachtet einen unendlich ausgedehnten Volumenkristall. In der Realität gibt es jedoch eine Oberfläche, die einen Einfluss auf das Messergebnis haben wird. Zum einen sind für die gebundenen Festkörperelektronen an der Oberfläche andere Zustände und Energien möglich als tief im Kristall. Zum anderen beeinflusst die Oberfläche die eintreffende Strahlung. Beide Effekte zeigen sich z.B. im Photoemissionsexperiment, das eines der besten Instrumente zur Messung der elektronischen Struktur von Festkörpern ist. Bei diesem Experiment werden Elektronen durch Bestrahlung mit Licht angeregt, sie verlassen den Kristall und können energie- und winkelaufgelöst detektiert werden. Für eine theoretische Modellierung dieses Versuchs muss also sowohl der Anfangszustand der Elektronen als auch das elektrische Feld in den obersten Atomlagen berechnet werden. Die erste Aufgabe bereitet keine Schwierigkeiten und kann mittlerweile mit großer Genauigkeit gelöst werden. Die Berechnung des abgeschirmten, elektrischen Feldes in der Nähe der Kristalloberfläche ist jedoch sehr aufwendig und fand bisher nur in einfachen Modellen in Photoemissionsrechnungen Einzug. Diese Berechnung der Abschirmung, gemessen an der dielektrischen Funktion, ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Im Folgenden wird in vier Schritten auf dieses Ziel hingearbeitet. Zunächst werden in den Kapiteln 2, 3 und 4 die grundlegenden Elemente wie Basisfunktionen, Selbstkonsistenz und elektronische Struktur anhand von Volumenkristallen eingeführt. Der zweite Schritt, Kapitel 5, besteht aus der Berechnung der optischen Eigenschaften, wobei die Oberflächeneffekte noch vernachlässigt werden. Diese werden in Kapitel 6 behandelt. An zwei Beispielen zeige ich die Anwendung der präsentierten Theorie auf die Berechnung der Oberflächenbandstruktur. In Kapitel 7 wird schließlich die dielektrische Funktion für einen Kristall mit Oberfläche in Angriff genommen. Es folgen eine kurze Beschreibung der erstellten Computerprogramme und die Zusammenfassung.

Einheiten und Notation

In den Formeln dieser Arbeit werden ausschliesslich atomare Einheiten verwendet. Energien werden in Hartree H gemessen und Längen in Bohrschen Radien a_{Bohr} :

$$1a_{Bohr} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.52918 \cdot 10^{-10} m$$

$$1H = \frac{\hbar^2}{ma_{Bohr}^2} = 4.3598 \cdot 10^{-18} J = 27.211 eV.$$

Das Plancksche Wirkungsquantum \hbar , die Elementarladung e , die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und die Elektronenmasse m haben in diesen Einheiten den Wert 1. Die Energieachse in den Grafiken misst in Elektronenvolt, da dies die gebräuchlichere Einheit ist.

Vektoren werden durch einen Pfeil markiert, Tensoren durch einen Doppelpfeil und Matrizen durch doppelte Unterstreichung. Operatoren tragen keine besondere Kennzeichnung. Das dyadische Produkt zweier Vektoren wird durch das Symbol \otimes notiert.

Kapitel 2

ab-initio-Rechnungen zur elektronischen Struktur

Die *ab-initio*-Berechnung der elektronischen Struktur bedeutet die Bestimmung der Energien und Zustände des Elektronensystems ohne Zuhilfenahme von empirischen Werten. Vorausgesetzt werden meistens nur die Kristallstruktur und eventuell die Gitterkonstanten. Da für Probleme der kondensierten Materie mit typisch 10^{23} Atomen die Berechnung der Vielteilchenwellenfunktion unmöglich ist, wurden verschiedene Näherungsverfahren entwickelt. So gibt es Methoden, die die Berechnung der Einteilchen- und sogar Zweiteilchen-Greenschen Funktion des Vielteilchensystems erlauben [2, 3]. Diese sehr aufwendigen Rechnungen stellen das jüngste Glied in der langen Reihe von numerischen Näherungsverfahren in der theoretischen Festkörperphysik dar und konnten bisher nur auf vergleichsweise einfache Substanzen angewendet werden. Eine andere Richtung verfolgen Rechnungen nach der sogenannten Dichtefunktionaltheorie (DFT). Sie sind numerisch wesentlich anspruchsloser als die Green-Funktions-Methoden und lassen sich daher auf komplexe Systeme mit sehr vielen (z.B. einigen 1000) Atomen pro Einheitszelle anwenden. Die Nachteile der DFT sind zum größten Teil bekannt und wohlverstanden. Da die Rechnungen meiner Arbeit auf dieser Methode beruhen, gebe ich im nächsten Abschnitt einen Überblick über die DFT.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie bilden zwei Theoreme von Hohenberg und Kohn [4]:

- Es gibt ein universelles Funktional F der Dichte, so dass die Energie eines elektronischen Systems in einem äußeren Potential V_{ext} gegeben ist durch:

$$E = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r . \quad (2.1)$$

- Die Energie hat ein Minimum, wenn die Dichte den korrekten Grundzustandswert annimmt.

Das erste Theorem zeigt, dass die - meist unmögliche - Berechnung der Vielteilchenwellenfunktion nicht nötig ist, sondern allein die Dichte das System vollkommen beschreibt. Mit Hilfe des zweiten Theorems entwickelten Kohn und Sham [5] ein Gleichungssystem, das prinzipiell die Berechnung der Dichte ermöglicht:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{KS}(\vec{r})\right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.2)$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_i^{occ.} |\psi_i(\vec{r})|^2 . \quad (2.4)$$

Diese Gleichungen beschreiben ein Teilchen, das sich in dem effektiven Potential V_{KS} bewegt. Dieses setzt sich aus dem externen Potential, der Coulomb-Wechselwirkung mit der Dichte ϱ und einem sogenannten Austausch-Korrelations-Term V_{xc} zusammen. Die Dichte ist durch die dritte Gleichung als Summe über die besetzten Zustände gegeben. Die Besetzungszahlen folgen aus den Lagrange-Parametern ε_i nach der Fermi-Dirac-Statistik. Eine physikalische Bedeutung haben die Kohn-Sham-Orbitale ψ_i und Eigenwerte ε_i nicht. In Anlehnung an Koopmans-Theorem aus der Hartree-Fock-Theorie ist es dennoch üblich, die Eigenwerte ε_i mit gemessenen Elektronenenergien zu vergleichen.

Der Preis, der für diese überwältigende Vereinfachung des Vielteilchenproblems zu bezahlen ist, steckt in dem Austausch-Korrelations-Potential. Es ist unbekannt und muss durch geeignete Näherungen ersetzt werden. Die verbreitetste ist die Lokale-Dichte-Approximation (LDA), in der die Ergebnisse für das freie Elektronengas genutzt werden. Sie ist daher gut geeignet, die Valenzelektronen von Metallen zu beschreiben. Jedoch auch für stark inhomogene Systeme wie Atome und kovalente Kristalle ist die LDA eine überraschend gute Näherung. Typische Fehler, die bei Rechnungen in der DFT in LDA auftreten, sind a) Überschätzung der Energien von lokalisierten Zuständen (wie z.B. *core*-Zuständen und *d*-Bändern) und b) Unterschätzung der fundamentalen Bandlücke bei Halbleitern. Diese Defizite der LDA sind bekannt und lassen sich gegebenenfalls berücksichtigen.

Ich verwende für das Austausch-Korrelations-Potential die Formeln von Perdew und Zunger, die eine Monte-Carlo-Simulation des freien Elektronengases von Ceperley und Alder parametrisiert haben. Die Ergebnisse schreibt man in Abhängigkeit des dimensionslosen Parameters r_s , der durch

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 \varrho = 1 \quad (2.5)$$

gegeben ist. Das Austausch-Potential

$$V_x = -\frac{0.6109}{r_s} \quad (2.6)$$

und das Korrelations-Potential

$$r_s < 1 : V_c = -0.0292 - 0.0042r_s + (0.01555 + 0.0006666r_s) \ln r_s \quad (2.7)$$

$$r_s > 1 : V_c = -\frac{0.07115 + 0.08740\sqrt{r_s} + 0.03163r_s}{(1 + 1.053\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)^2} \quad (2.8)$$

(beides in Hartree-Einheiten) ergeben das Austausch-Korrelations-Potential $V_{xc} = V_x + V_c$. Diese und weitere Parametrisierungen finden sich in Lehrbüchern, wie z.B. [6] und [7].

2.2 Bandstrukturmethoden

Die heutigen Methoden zur *ab-initio*-Berechnung der elektronischen Struktur zerfallen im wesentlichen in All-Elektronen- und Pseudopotentialmethoden. Im ersteren Fall können alle Elektronen berücksichtigt werden. Oft lässt man jedoch einige *core*-Elektronen außer Betracht und beschreibt sie in der *frozen core approximation*, also als unveränderlich. Aufgrund des stark variierenden Potentials - singular in Kernnähe, flach im Zwischenraum - ist eine dem Problem angepasste Basis erforderlich. Dazu zählen die APW (*Augmented Plane Wave*)-Methode, das LCAO (*Linear Combination of Atomic-like Orbitals*)- und das LMTO (*Linear Muffin-Tin Orbitals*)-Verfahren. Die APW-Methode gilt dabei als die genaueste.

In Pseudopotentialrechnungen werden das Kern- und das *core*-Elektronenpotential durch ein glattes Pseudopotential ersetzt, so dass ebene Wellen als Basis verwendet werden können. Der wesentlich vereinfachten Berechnung der Matrixelemente stehen einige Nachteile gegenüber. So sind z.B. keine Aussagen über den kernnahen Bereich möglich, die Generation der Pseudopotentiale kann problematisch sein, Elemente der ersten Reihe des Periodensystems ergeben „harte“ Pseudopotentiale usw.

In dieser Arbeit verzichte ich auf die Pseudopotentialnäherung. Ich benutze eine LCAO-Basis, da meine Behandlung des halbunendlichen Kristalls eine lokalisierte Basis erfordert. Die *Discrete Variational Method*, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird, erlaubt eine einfache Implementation, die Berücksichtigung des vollen Potentials sowie eine große Flexibilität in der Wahl der Basisfunktionen.

2.3 Die *Discrete Variational Method*

Eine große Schwierigkeit bei All-Elektronen-Methoden liegt in der Berechnung der Matrixelemente des Hamilton-Operators, insbesondere wenn das volle Potential

berücksichtigt werden soll. In APW-Methoden wird dies oftmals durch die *muffin-tin*-Näherung, die nur für dicht gepackte Strukturen geeignet ist, umgangen. In LCAO-Verfahren werden die Matrixelemente oft als Summe von Mehr-Zentren-Integralen genähert. Die Vernachlässigung bestimmter Integrale führt dann auf die Zwei-Zentren- oder auf die *tight-binding*-Näherung. Die nicht-sphärischen Anteile des Potentials sind in dieser Form besonders schwierig zu berücksichtigen.

In der *Discrete Variational Method* (DVM) wird nicht versucht, die Integrationen durch analytische Umformungen zu vereinfachen, sondern sie werden direkt im reellen Raum über die Einheitszelle (EZ) ausgeführt. Die Elemente der Überlappmatrix $S_{ij}(\vec{k})$ und der Hamilton-Matrix $H_{ij}(\vec{k})$ sind also

$$S_{ij}(\vec{k}) = \int_{EZ} \varphi_{ik}^*(\vec{r}) \varphi_{jk}(\vec{r}) d^3r \quad (2.9)$$

$$\approx \sum_p \omega_p \varphi_{ik}^*(\vec{r}_p) \varphi_{jk}(\vec{r}_p) \quad (2.10)$$

$$H_{ij}(\vec{k}) = \int_{EZ} \varphi_{ik}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta + V(\vec{r}) \right) \varphi_{jk}(\vec{r}) d^3r \quad (2.11)$$

$$\approx \sum_p \omega_p \varphi_{ik}^*(\vec{r}_p) \left(-\frac{1}{2} \Delta + V(\vec{r}_p) \right) \varphi_{jk}(\vec{r}_p) . \quad (2.12)$$

Über die Art der Basisfunktionen φ_{ik} werden keine Annahmen gemacht, so dass ein *mixed-basis-set* aus LCAO-Funktionen, freien Orbitalen oder ebenen Wellen leicht realisiert werden kann. Das Potential V liegt nur im Ortsraum auf den Integrationspunkten \vec{r}_p vor; eine Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen oder in eine Fourier-Reihe wie in einigen LCAO- und FLAPW (*Full-Potential-APW*)-Verfahren ist nicht nötig.

Damit für eine geforderte Genauigkeit der Rechenaufwand klein bleibt, ist die sorgfältige Auswahl der Integrationspunkte \vec{r}_p und -gewichte ω_p entscheidend. Die ersten Anwendungen der DVM in der Festkörperphysik [8, 9, 10] benutzen die zahlentheoretischen Methoden von Haselgrove [11] und Conroy [12] sowie eine ansteigende Dichte der Integrationspunkte in Kernnähe. Eine neuere Arbeit [13] teilt die Einheitszelle in Kugeln um die Atome und Polyeder auf und benutzt zusammengesetzte Gauss-Legendre-Integrationsmethoden. Nach meinen Erfahrungen sind diese zusammengesetzten Formeln weniger effizient als die diophantischen Methoden. Ich teile daher die Einheitszelle in *muffin-tin*-Kugeln um die Atome und den Außenraum auf und benutze in beiden eine Weiterentwicklung der Haselgrove-Conroy-Methode, die sogenannten *Good-Lattice-Points*. Die Transformation auf Kugelkoordinaten in den *muffin-tin*-Kugeln ergibt einen Faktor r^2 in der Jacobi-Determinanten, der die gewünschte Glättung des singulären Kernpotentials und der kinetischen Energie bewirkt. Diese quasi-Monte-Carlo-Methode der *Good-Lattice-Points* geht auf Korobov [14] zurück und wird z.B. von Sloan [15] und Stroud [16] beschrieben. Die Integrale über die *muffin-tin*-Kugeln

bzw. den Außenraum werden jeweils auf den Einheitskubus transformiert. Für diesen lautet die Integrationsregel

$$\int_{[0,1]^3} f(\vec{r}) d^3r \approx \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N f(\vec{r}_p) \quad \text{mit} \quad \vec{r}_p = \left(\left[\frac{t_1 p}{N} \right], \left[\frac{t_2 p}{N} \right], \left[\frac{t_3 p}{N} \right] \right), \quad (2.13)$$

wobei $[x] = x \bmod 1$ bedeutet. Die Güte der Integrationsregel wird durch die Anzahl der Integrationspunkte N und dem *optimal vector* \vec{t} bestimmt. Tabellen dieser Größen findet man für verschiedene Dimensionen z.B. in dem Buch von Stroud. Alle diophantischen Integrationsregeln sind „robust“, in dem Sinne, dass eine große Klasse von Integranden behandelt werden kann. Ihr Vorteil gegenüber wiederholt angewendeten eindimensionalen Verfahren kommt aber erst bei Dimensionen ≥ 3 zum Tragen. Bei Bandstrukturrechnungen zeigt sich, dass bereits mit wenigen Punkten gute Ergebnisse erzielt werden. Eine größere Genauigkeit als 0.1 eV ist aber kaum zu erreichen. Dies zeigt sich z.B. an Bändern, die aus Symmetriegründen entartet sein sollten, jedoch aufgrund der numerischen Ungenauigkeit eine geringe Aufspaltung zeigen. Da in dieser Arbeit nicht die Entwicklung eines hoch-genauen Bandstrukturprogramms im Vordergrund steht, sondern neue Methoden für optische Eigenschaften, ist das benutzte Integrationsverfahren eine geeignete Wahl.

Kapitel 3

Basisfunktionen

In diesem Kapitel beschreibe ich die Basisfunktionen, die in den Volumen- und Halbraumrechnungen verwendet werden. Die Frage des Basissatzes ist in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung, da einerseits, wegen der Halbraumgeometrie, lokalisierte Basisfunktionen verwendet werden müssen, andererseits zur Berechnung der optischen Spektren eine gute Beschreibung der Leitungsbänder nötig ist.

3.1 LCAO-Verfahren

In nahezu allen Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur wird die Kristallwellenfunktion

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_i c_{ni}(\vec{k}) \varphi_{ik}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

in Bloch-periodische Basisfunktionen $\varphi_{ik}(\vec{r})$ entwickelt. Die Entwicklungskoeffizienten $c_{ni}(\vec{k})$ sowie die Energien E_{nk} des Zustandes ψ_{nk} folgen aus der Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems

$$\underline{\underline{H}}(\vec{k}) \underline{c}_n(\vec{k}) = E_{nk} \underline{\underline{S}}(\vec{k}) \underline{c}_n(\vec{k}) . \quad (3.2)$$

In LCAO-Methoden bestehen die Basisfunktionen $\varphi_{ik}(\vec{r})$ aus Bloch-Summen atomarer Orbitale u_i

$$\varphi_{ik}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_i(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) . \quad (3.3)$$

Dabei sind N die Anzahl der Einheitszellen im Kristall und i ein Multiindex, der für die Atomsorte At , die „Nummer“ eines Basisatoms Nr (falls es mehrere Atome einer Sorte gibt) und die Quantenzahlen n, l und m des atomaren Orbitals steht. Der Atomort ist durch $\vec{\tau}_i = \vec{\tau}_{AtNr}$ gegeben, das atomare Orbital durch

$$u_{At,nlm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\hat{r}) R_{At,nl}(r) . \quad (3.4)$$

Für die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} verwende ich reelle Linearkombinationen, die im Anhang B, Tabelle B.1 aufgeführt sind.

In der ursprünglichen LCAO-Methode [17, 18] wurden für die Radialfunktionen $R_{At,nl}$ Lösungen des freien Atoms verwendet. Dies hat jedoch mehrere Nachteile:

- Atomorbitale werden üblicherweise mit der Hartree-Fock-Methode berechnet, während sich für Kristalle die Dichtefunktionaltheorie etabliert hat. Insbesondere für *core*-Orbitale ergibt der Kristall-Hamilton-Operator daher andere Eigenfunktionen und -werte als die atomare Hamilton-Funktion, obwohl die Kristallumgebung in diesem Energiebereich keinen Einfluss haben sollte.
- Die weit auslaufenden „Schwänze“ der freien Valenzorbitale sind im Kristall wegen der Nähe der Nachbaratome unphysikalisch.
- Für offene Strukturen sind oftmals weitere Orbitale erforderlich, die nicht an die Atome gebunden sind.

Aus diesen Gründen berechne ich Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r) \quad (3.5)$$

mit dem Potential

$$V(r) = V_C(r) + V_{xc}[\rho(r)] - \frac{Z}{r} + V_{conf}(r) . \quad (3.6)$$

Dabei sind

- $V_C(r)$ das repulsive Coulomb-Potential der Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- $-\frac{Z}{r}$ das attraktive Kernpotential (Z =Kernladungszahl)
- $V_{xc}[\rho(r)]$ das Austausch-Korrelations-Potential, das sich aus der radialsymmetrischen Dichte $\rho(r)$ ergibt
- $V_{conf}(r)$ ein attraktives *confinement*-Potential, das eine Dämpfung der auslaufenden Enden der Radialfunktionen bewirkt.

Das Coulomb-Potential $V_C(r)$ berechne ich aus gegebenen Atomwellenfunktionen, die mit der Roothaan-Hartree-Fock-Methode berechnet worden sind. Diese sind zum Beispiel von Clementi und Roetti [19] und Koga, Tatewaki und Thakkar [20] veröffentlicht worden. Die Radialfunktionen R_{nl}^{HF} werden durch eine Summe von Slater-Orbitalen $r^{\nu+l} e^{-\xi r}$ approximiert:

$$R_{nl}^{HF}(r) = \sum_{p=1}^N \frac{(2\xi_p)^{\nu_p+l-1/2}}{\sqrt{(2(\nu_p+l+1))!}} r^{\nu_p+l} e^{-\xi_p r} . \quad (3.7)$$

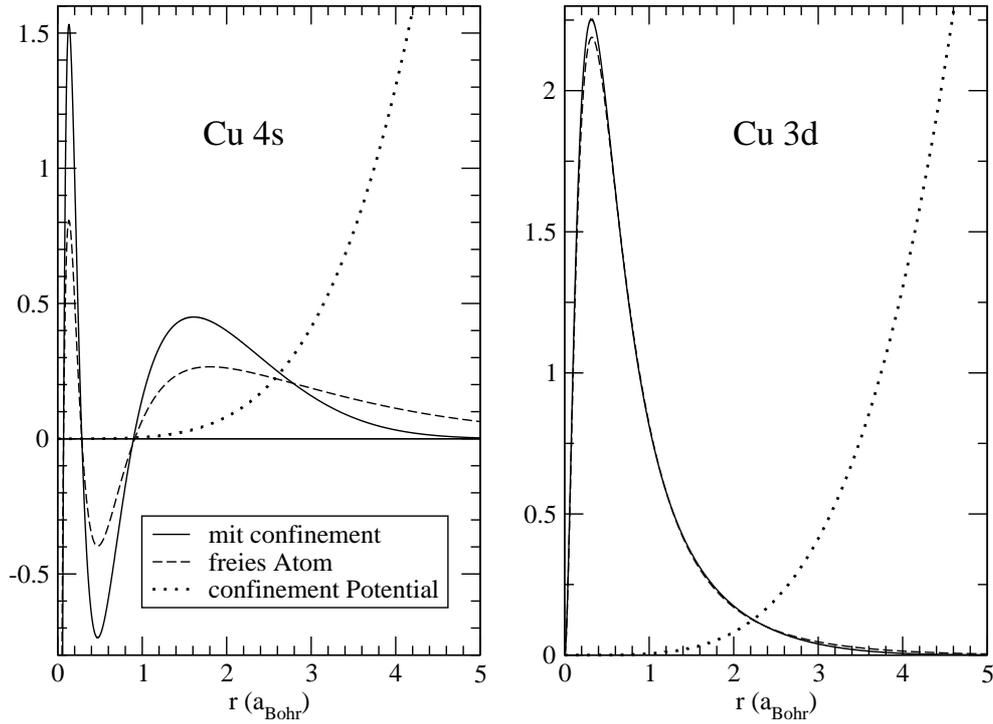


Abbildung 3.1: $4s$ - und $3d$ -Radialfunktionen von Kupfer für das freie Atom und mit dem *confinement*-Potential.

Die Radialfunktionen sind so normiert, dass

$$\int_0^\infty r^2 (R_{nl}^{HF}(r))^2 dr = 1 \quad (3.8)$$

ist. Die radialsymmetrische Dichte eines Atoms folgt dann mit den Besetzungszahlen α_{nl} aus

$$\varrho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{nl} \alpha_{nl} (R_{nl}^{HF}(r))^2. \quad (3.9)$$

Das atomare Coulomb-Potential der Elektron-Elektron Wechselwirkung ergibt sich durch Lösen der Poisson-Gleichung, die im radialsymmetrischen Fall auf zwei eindimensionale Integrationen führt:

$$V_C(r) = 4\pi \left[\frac{1}{r} \int_0^r t^2 \varrho(t) dt + \int_r^\infty t \varrho(t) dt \right]. \quad (3.10)$$

Die Integrale können leicht mit ausreichender Genauigkeit numerisch bestimmt werden. Das *confinement*-Potential $V_{conf}(r)$ von der Form

$$V_{conf}(r) = \left(\frac{r}{r_0} \right)^4 \quad (3.11)$$

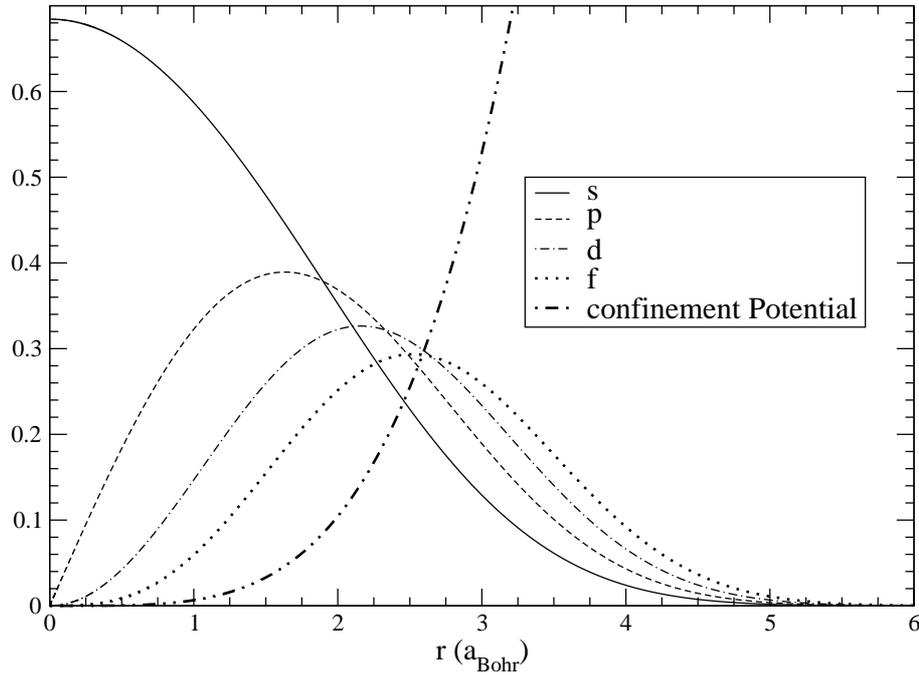


Abbildung 3.2: Radialteile der *off-site*-Funktionen für die Drehimpulse $l = 0$ bis $l = 3$. Das *confinement*-Potential folgt aus $r_0 = 3.518 a_{Bohr}$.

bewirkt eine Stauchung der Wellenfunktionen für $r > r_0$. Der Parameter r_0 liegt daher in der Größenordnung des *muffin-tin*-Radius des Kristalls. Für eine minimale LCAO-Basis muss r_0 sehr genau bestimmt werden, z.B. durch Vergleich mit anderen Bandstrukturen oder Energieminimierung [21, 22]. Der Einfluss verschwindet jedoch mit zunehmender Zahl der Basisfunktionen und zeigt sich dann nur noch in den oberen Leitungsbändern. In Abbildung 3.1 wird der Effekt des *confinement*-Potentials am Beispiel der Kupfer $4s$ - und $3d$ -Orbitale gezeigt. Der Parameter r_0 beträgt $r_0 = 3.744 a_{Bohr}$. Das $4s$ -Orbital, das beim freien Atom sehr ausgedehnt ist, wird erheblich gestaucht, während das lokalisiere $3d$ -Orbital nahezu unverändert bleibt. Die inneren Knotenpunkte werden nicht verschoben.

Gleichung 3.5 löse ich durch Entwicklung von R_{nl} nach Slater-Orbitalen, Berechnung der Hamilton- und Überlappmatrix und Lösung der Eigenwertgleichung. Im Gegensatz zu der APW-Methode werden also keine Energieparameter eingeführt.

Zusätzlich zu den Basisfunktionen, die an die Atomorte gebunden sind, können weitere Funktionen an beliebige Orte in der Einheitszelle platziert werden. Diese *off-site*-Funktionen ergeben sich durch Lösen der Gleichung 3.5, wobei das Potential $V(r)$ nur aus dem *confinement*-Term besteht. Eine Entwicklung nach Slater-Funktionen ist ungeeignet, da sie dem $1/r$ -Potential angepasst sind. Ich habe daher das Numerov-Verfahren implementiert, das in Lehrbüchern wie z.B. [6]

beschrieben wird. Wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich, sind diese Radialfunktionen für kleine Radien proportional zu r^l , haben genau ein Maximum und verschwinden exponentiell ohne einen Nulldurchgang für $r \rightarrow \infty$. Mit Hilfe der *off-site*-Funktionen kann die Drehimpulsentwicklung der LCAO-Basis eingeschränkt werden. Sie sind sowohl für Volumenkristalle mit offener Struktur (wie das Zinkblendegitter) als auch zur Beschreibung der Wellenfunktion im Vakuum nützlich.

Alle Radialfunktionen R_{nl} werden auf einem quadratischen Raster tabelliert und durch lineare Interpolation ausgewertet. Damit werden die starken Schwankungen in Kernnähe gut erfasst. Anschließend werden die Basisfunktionen φ_{ik} an allen *Good-Lattice-Points* berechnet und gespeichert.

3.2 Gemischte Basis

Unter *mixed-basis* versteht man die Kombination einer LCAO-Basis mit ebenen Wellen. Diese sehr effiziente Methode habe ich für die Volumenversion realisiert, um Vergleiche mit einer reinen LCAO-Basis zu erhalten. Die Entwicklung der Wellenfunktion lautet jetzt:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_i c_{ni}(\vec{k}) \xi_{ik}(\vec{r}) \quad (3.12)$$

mit

$$\xi_{ik}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_i(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) & \text{für } i = 1 \dots N_L \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}_i)\cdot\vec{r}} & \text{für } i = N_L + 1 \dots N_{PW} + N_L \end{cases} \quad (3.13)$$

Dabei sind \vec{G} reziproke Gittervektoren, Ω das Kristallvolumen, N_{PW} die Anzahl der ebenen Wellen und N_L die Anzahl der LCAO-Funktionen. Da die ebene-Wellen-Basis leicht systematisch erweitert werden kann, bietet sie sich als Vergleich zu Fragen der Basissatz-Konvergenz an. An den Ergebnissen, siehe 4.2, wird deutlich, dass auch mit einer reinen LCAO-Basis die unteren Leitungsbänder sehr gut beschrieben werden können.

3.3 Orthogonalisierung

Wenn viele lokale Orbitale oder ebene Wellen in der Basis enthalten sind, müssen die Basisfunktionen auf die *core*-Bloch-Wellen orthogonalisiert werden. Andernfalls ist der Funktionenraum groß genug, um bei der Diagonalisierung der Hamilton-Matrix die nicht interessierenden *core*-Zustände zu erzeugen. Erfahrungsgemäß tritt dies bei *sp*-Halbleitern erst auf, wenn *f*-Orbitale, also eine doppelt polarisierte Basis, oder ebene Wellen benutzt werden. Für die Orthogona-

lisierung berechne ich den Überlapp $S_{cv}(\vec{k})$ zwischen den *core*-Bloch-Wellen φ_{ck} und den Basisfunktionen φ_{vk} und erhalte als neue Basisfunktionen

$$\tilde{\varphi}_{vk}(\vec{r}) = \varphi_{vk}(\vec{r}) - \sum_c S_{cv}(\vec{k}) \varphi_{ck}(\vec{r}) . \quad (3.14)$$

Dabei setze ich voraus, dass die *core*-Orbitale verschiedener Atome sich nicht überlappen und untereinander orthogonal sind. Für die neue Basis gilt dann

$$\langle \varphi_{ck} | \tilde{\varphi}_{vk} \rangle = \langle \varphi_{ck} | \varphi_{vk} \rangle - \sum_{c'} S_{c'v}(\vec{k}) \langle \varphi_{ck} | \varphi_{c'k} \rangle \quad (3.15)$$

$$= \langle \varphi_{ck} | \varphi_{vk} \rangle - S_{cv}(\vec{k}) \quad (3.16)$$

$$= 0 . \quad (3.17)$$

Dieses Verfahren ist der OPW (*Orthogonalized Plane Wave*)-Methode, bei der die Basisfunktionen ausschließlich aus ebenen Wellen bestehen, entlehnt. Die OPW-Methode führte oftmals zu großen Fehlern in den Energien, da für die *core*-Orbitale atomare Hartree-Fock Rechnungen, für den Kristall-Hamilton-Operator jedoch die Dichtefunktionaltheorie benutzt wurden. Damit wurden die ebenen Wellen auf die falschen Orbitale orthogonalisiert, wodurch die Eigenzustände des Kristall-Hamilton-Operators Anteile der *core*-Zustände aufwiesen. Damit ergaben sich erheblich zu tiefe Eigenwerte. Aus diesem Grund und durch die Entwicklung des genaueren APW-Verfahrens und der schnelleren Pseudopotentialmethoden sind OPW-Rechnungen aus der Mode gekommen.

Da ich das Kristallpotential aus den atomaren Potentialen zusammensetze und für das atomare Problem wie für den Festkörper die Dichtefunktionaltheorie anwende, treten die beschriebenen Schwierigkeiten hier nicht auf. Die Anzahl der *core*-Zustände, die aus der Basis herausprojiziert werden, ist frei wählbar, so dass sowohl *frozen core*- als auch All-Elektronen-Rechnungen möglich sind.

Kapitel 4

Elektronische Struktur von Volumenkristallen

In diesem Kapitel beschreibe ich das von mir erstellte Programm zur Berechnung der elektronischen Struktur von Volumenkristallen. Im letzten Abschnitt zeige ich Ergebnisse für verschiedene Klassen von Festkörpern.

4.1 Programmablauf

Der erste Schritt besteht aus dem Auslesen der Eingabedatei. Weiterhin werden die direkten und reziproken Gittervektoren sowie die *Good-Lattice-Points* (Abschnitt 2.3) in der Einheitszelle berechnet. Daraufhin bestimmt das Programm aus den Clementi-Roetti-Daten die atomaren Potentiale und Dichten (Gleichungen 3.6 und 3.9). Aus diesen folgen die atomaren Orbitale durch Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung, wie in Kapitel 3 beschrieben. Dann werden die Überlagerung der atomaren Dichten der *core*- und Valenzelektronen $\varrho_{At}^{core}(r)$, $\varrho_{At}^{val}(r)$ und Potentiale $V_{At}(r)$

$$\varrho_{at}^{core}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, At, Nr} \varrho_{At}^{core}(|\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_{At, Nr}|) \quad (4.1)$$

$$\varrho_{at}^{val}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, At, Nr} \varrho_{At}^{val}(|\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_{At, Nr}|) \quad (4.2)$$

$$V_{at}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, At, Nr} \left(V_{At}^{Coul}(|\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_{At, Nr}|) - \frac{Z_{At}}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_{At, Nr}|} \right) + V_{xc}[\varrho_{at}^{core}(\vec{r}) + \varrho_{at}^{val}(\vec{r})] \quad (4.3)$$

sowie die Basisfunktionen φ_{ik} (Gleichung 3.3 oder 3.13) an den *Good-Lattice-Points* tabelliert. Falls es notwendig ist, werden die Basisfunktionen auf die

core-Zustände orthogonalisiert (Gleichung 3.14). Es folgt die Aufstellung der Überlappmatrizen $\underline{\underline{S}}(\vec{k})$ und Start-Hamilton-Matrizen $\underline{\underline{H}}^0(\vec{k})$ für alle *special points* \vec{k} :

$$S_{ij}(\vec{k}) = \langle i\vec{k} | j\vec{k} \rangle \quad (4.4)$$

$$H_{ij}^0(\vec{k}) = \langle i\vec{k} | (-\frac{1}{2}\Delta + V_{at} | j\vec{k} \rangle . \quad (4.5)$$

Die Anwendung des Laplace-Operators auf die Basisfunktionen wird analytisch berechnet. Nach der Initialisierung der „aktuellen“ Hamilton-Matrix $\underline{\underline{H}}(\vec{k})$ mit $\underline{\underline{H}}^0(\vec{k})$ beginnt die Selbstkonsistenzschleife mit der Lösung des Eigenwertproblems

$$\underline{\underline{H}}(\vec{k}) \underline{c}_n(\vec{k}) = E_{nk} \underline{\underline{S}}(\vec{k}) \underline{c}_n(\vec{k}) , \quad (4.6)$$

der Berechnung der Wellenfunktionen

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_i c_{ni}(\vec{k}) \varphi_{ik}(\vec{r}) \quad (4.7)$$

und damit der Valenzdichte als Summe über alle besetzten Zustände:

$$\varrho(\vec{r}) = 2 \sum_{nk}^{E_{nk} < E_F} |\psi_{nk}(\vec{r})|^2 . \quad (4.8)$$

Die Summe über die Bloch-Vektoren aus der 1. Brillouin-Zone wird durch eine Summe über sogenannte *special points* [23] approximiert. Für Halbleiter und Isolatoren genügt eine sehr geringe Anzahl (zwischen zwei und vier) von \vec{k} -Vektoren, und die Anzahl der zu berücksichtigenden Bänder ist gleich der halben Elektronenanzahl in der Einheitszelle (*spin*-Entartung vorausgesetzt). Für Metalle wird zuerst die Fermi-Energie E_F durch Integration der Zustandsdichte

$$D(E) = 2 \sum_{nk} \delta(E - E_{nk}) \quad (4.9)$$

berechnet. Die Brillouin-Zonen-Summe muss dabei einige zehn \vec{k} -Vektoren enthalten, um die Fermi-Energie genau zu bestimmen. Diese ist erreicht, wenn das Integral die richtige Elektronenzahl n ergibt:

$$n = \int_{-\infty}^{E_F} D(E) dE . \quad (4.10)$$

Falls die 2-Norm von zwei aufeinanderfolgenden Dichten kleiner als eine vorgegebene Grenze ε ist, wird die Selbstkonsistenzschleife abgebrochen. Anderenfalls werden nach dem Anderson-Verfahren [24, 25] mehrere Vorgänger der Dichte mit der aktuellen Dichte gemischt und damit die Differenz zur atomaren Dichte

$$\delta\varrho(\vec{r}) = \varrho(\vec{r}) - \varrho_{val}^{at}(\vec{r}) \quad (4.11)$$

berechnet. Für diese löse ich die Poisson-Gleichung

$$\Delta \delta V(\vec{r}) = 4\pi \delta \varrho(\vec{r}) \quad (4.12)$$

durch Entwicklung der Gitterperiodischen Größen $\delta \varrho$ und δV in eine Fourier-Reihe, Auflösung nach δV und Rücktransformation. Damit folgt:

$$\delta V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{4\pi}{G^2} \delta \varrho(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} . \quad (4.13)$$

Die Fourier-Transformierte der Dichte wird mit den *Good-Lattice-Points* berechnet:

$$\delta \varrho(\vec{G}) = \int_{EZ} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \delta \varrho(\vec{r}) d^3 r \quad (4.14)$$

$$\approx \sum_p \omega_p e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_p} \delta \varrho(\vec{r}_p) . \quad (4.15)$$

Da die Differenzdichte $\delta \varrho$ nur die Änderung der aktuellen Valenzdichte gegenüber der Überlagerung der atomaren Valenzdichten enthält, also keine *core*-Dichten, ist die Entwicklung in eine Fourier-Reihe mit einer geringen Anzahl von reziproken Gittervektoren \vec{G} möglich. Weiterhin beschleunigt der Faktor $1/G^2$ in 4.13 die Konvergenz. Nach Berechnung der Matrixelemente des Differenzpotentials

$$\delta V_{ij}(\vec{k}) = \langle i\vec{k} | \delta V + V_{xc}[\varrho + \varrho_{at}^{core}] - V_{xc}[\varrho_{at}^{val} + \varrho_{at}^{core}] | j\vec{k} \rangle \quad (4.16)$$

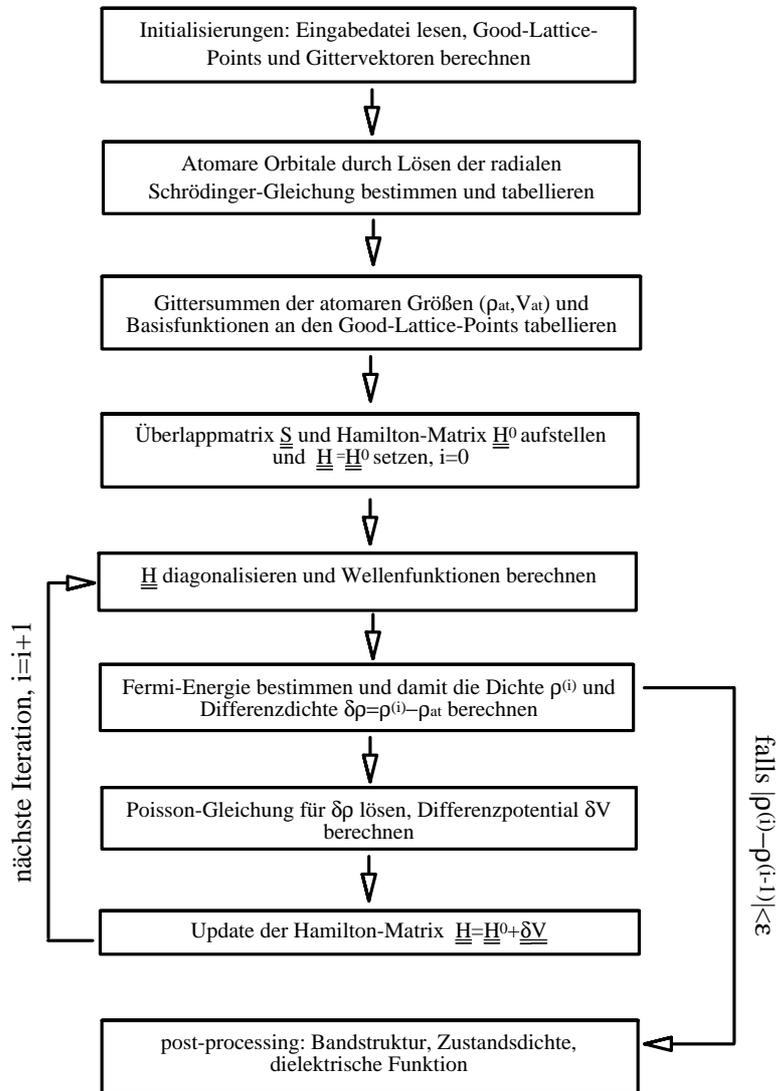
wird die neue Hamilton-Matrix gebildet:

$$H_{ij}(\vec{k}) = H_{ij}^0(\vec{k}) + \delta V_{ij}(\vec{k}) . \quad (4.17)$$

Mit dieser Hamilton-Matrix wird wieder das Eigenwertproblem 4.6 gelöst, bis sich die Dichte nicht mehr ändert.

Aus dem selbstkonsistenten Potential können dann die Bandstruktur, die Zustandsdichte und die dielektrische Funktion (Kapitel 5) berechnet werden. Da diese Größen die Berechnung der Matrizen an vielen \vec{k} -Werten erfordern, kann - sofern genügend Basisfunktionen vorhanden sind - viel Rechenzeit durch die $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode eingespart werden, siehe dazu Anhang A.

Das Ablaufschema ist im folgenden Diagramm zusammengefasst:



4.2 Ergebnisse

Ich habe für verschieden Typen von kristallinen Festkörpern die elektronische Struktur selbstkonsistent berechnet. Ich möchte darstellen, dass die LCAO-Methode

- sowohl für Metalle als auch für Halbleiter geeignet ist
- auskonvergierte Leitungsbänder bis zu einigen zehn eV erreicht
- eine systematische Erweiterung erlaubt.

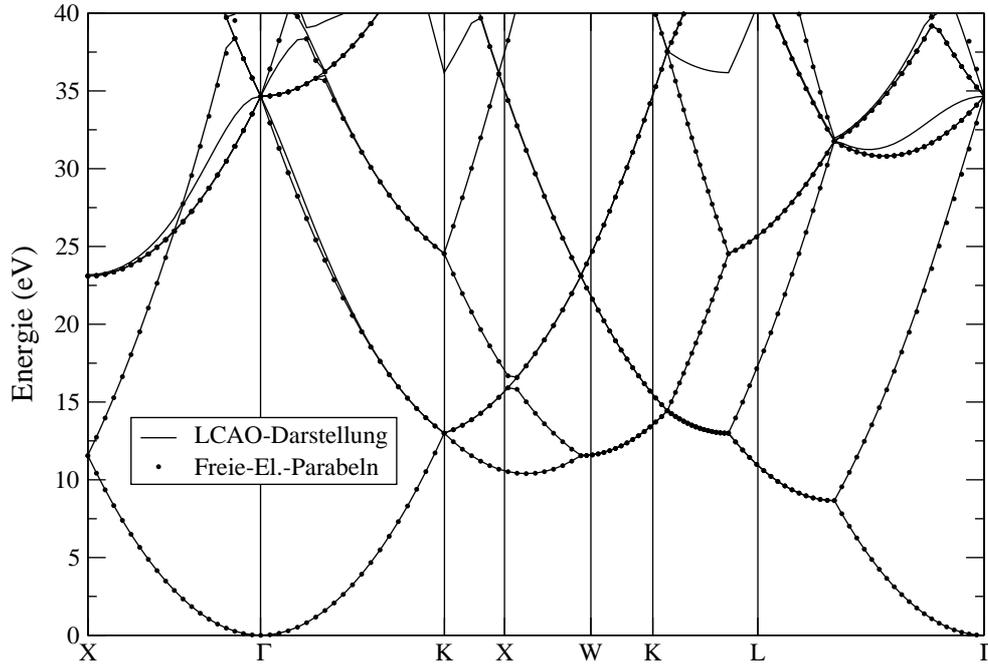


Abbildung 4.1: Freie-Elektronen-Parabeln für einen fcc-Kristall mit der Gitterkonstanten von Kupfer: $a = 6.82 a_{Bohr}$

4.2.1 Freies Elektronengas

Das freie Elektronengas ist ein extremes Beispiel für einen metallischen Kristall. Da das Potential verschwindet, lassen sich die Eigenenergien aus der Schrödinger-Gleichung exakt berechnen: $E_{nk} = 1/2(\vec{k} + \vec{G}_n)^2$, wobei \vec{G}_n die reziproken Gittervektoren des Kristalls sind. Die Darstellung der Wellenfunktion $\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}}$ in einer LCAO-Basis entspricht der Drehimpulszerlegung einer ebenen Welle

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(qr) Y_{lm}(\hat{q}) Y_{lm}^*(\hat{r}) . \quad (4.18)$$

Aus dieser Entwicklung könnte man schließen, dass die sphärischen Bessel-Funktionen $j_l(qr)$ als *off-site*-Funktionen für reale Kristalle mit offener Struktur geeignet wären. Da sie aber nur mit $(qr)^{-1}$ gegen Null gehen und damit eine sehr große Reichweite haben, sind sie für die Halbraumgeometrie nicht verwendbar. Ich benutze sie daher auch nicht für den Volumenkristall. In Abbildung 4.1 vergleiche ich die Energien der LCAO-Darstellung der ebenen Wellen mit den exakten Parabeln E_{nk} für einen fcc-Kristall. Die Drehimpulsentwicklung geht bis $l = 3$ mit jeweils einer Radialfunktion. Bis ca. 25 eV ist eine nahezu perfekte Übereinstimmung zu erkennen.

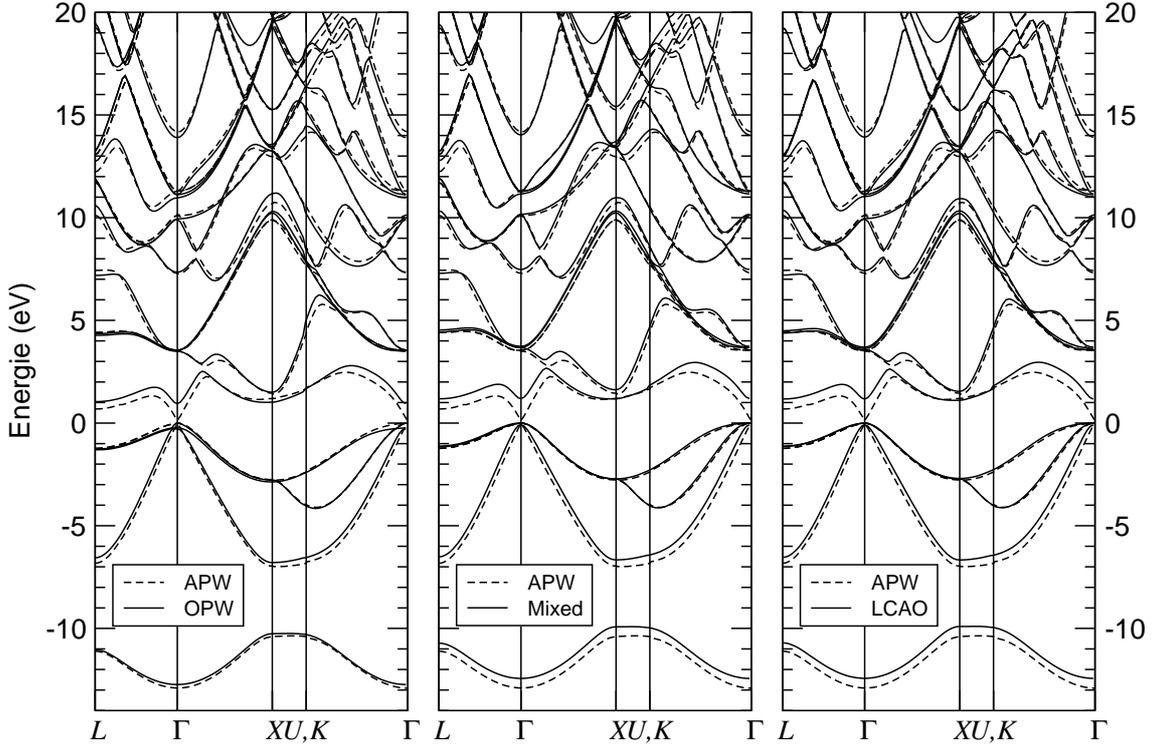


Abbildung 4.2: Bandstruktur von $GaAs$ für verschiedene Basissätze im Vergleich mit einer APW-Rechnung

4.2.2 Galliumarsenid

Galliumarsenid ist ein III-V-Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von $E_{gap}^{exp} = 1.52$ eV [26]. Der schwarz-glänzende Kristall bildet eine Zinkblendestruktur aus, in der jedes Atom über sp^3 -Hybridorbitale tetraederförmig an die vier nächsten Nachbarn der jeweils anderen Spezies gebunden ist. Die Gitterkonstante beträgt $10.68 a_{Bohr}$. In LDA-Rechnungen wird die fundamentale Bandlücke unterschätzt. Der Wertebereich für E_{gap} in den verschiedenen Rechnungen ist dabei sehr groß und reicht von 0.14 eV [27] über 0.38 eV [36] bis 1.5 eV [59]. In Abbildung 4.2 wird eine *full potential*-LAPW-Bandstruktur [27] mit meinen Ergebnissen verglichen. Im linken Bild wird das Resultat einer OPW-Rechnung mit 95 ebenen Wellen gezeigt. Für das mittlere Bild wurde diese Basis mit den LCAO-Funktionen der $4s$ - und $4p$ -Orbitale von Arsen und Gallium erweitert, was zu 103 Basisfunktionen führt. Rechts ist eine reine LCAO-Bandstruktur mit 64 Basisfunktionen dargestellt. Diese bestehen aus den $4s$ -, $4p$ -, $4d$ - und $4f$ -Orbitalen von Arsen und Gallium sowie *off-site*-Funktionen mit den Drehimpulsen $l = 0, 1, 2$ und 3. Die Bandlücken sind 0.94 eV, 1.18 eV und 1.16 eV für die OPW-, gemischte und LCAO-Basis. Der größte Unterschied meiner Rechnungen zu der APW-

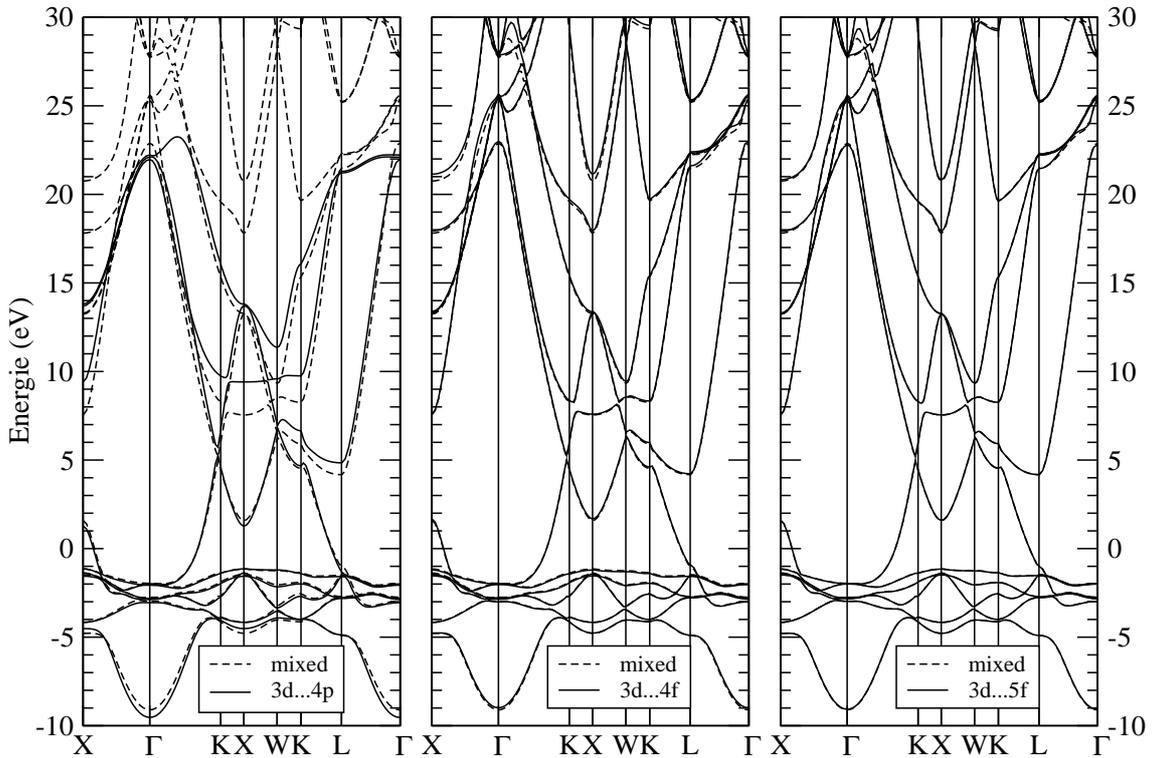


Abbildung 4.3: Bandstruktur von *Cu*. Durchgezogen: LCAO-Rechnung, gestrichelt: *mixed-basis*-Rechnung.

Bandstruktur zeigt sich im untersten Leitungsband, insbesondere in der Umgebung des Γ -Punktes. Das ist eine Folge der sehr unterschiedlichen Bandlücken. Die oberen Leitungsbander stimmen in allen vier Rechnungen sehr gut überein. Im Valenzbandbereich ist auffällig, dass das unterste, *As 4s*-abgeleitete Band sowohl in der *mixed basis*- als auch in der LCAO-Rechnung um 0.5 eV über den APW-Energien und 0.3 eV über den OPW-Energien liegt. Ich führe dies auf die Lösung des atomaren Problems zurück, das in dieser Arbeit mit einem anderen Austausch-Korrelationsfunktional gelöst wird als bei der APW-Rechnung. Auf lokalisierte Zustände hat dieses einen größeren Einfluss als auf ausgedehnte Wellenfunktionen.

4.2.3 Kupfer

Charakteristisch für die Edelmetalle ist die Kombination von fünf *d*-Bändern und einem *s*-Band. So ist die Elektronenkonfiguration von Kupfer gegeben durch $[Ar] 3d^{10} 4s^1$. Da Kupfer in der dicht gepackten *fcc*-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $6.82 a_{Bohr}$ kristallisiert, sind keine *off-site*-Funktionen nötig. Wegen der flach verlaufenden *d*-Bänder, die mit ebenen Wellen schwierig zu beschrei-

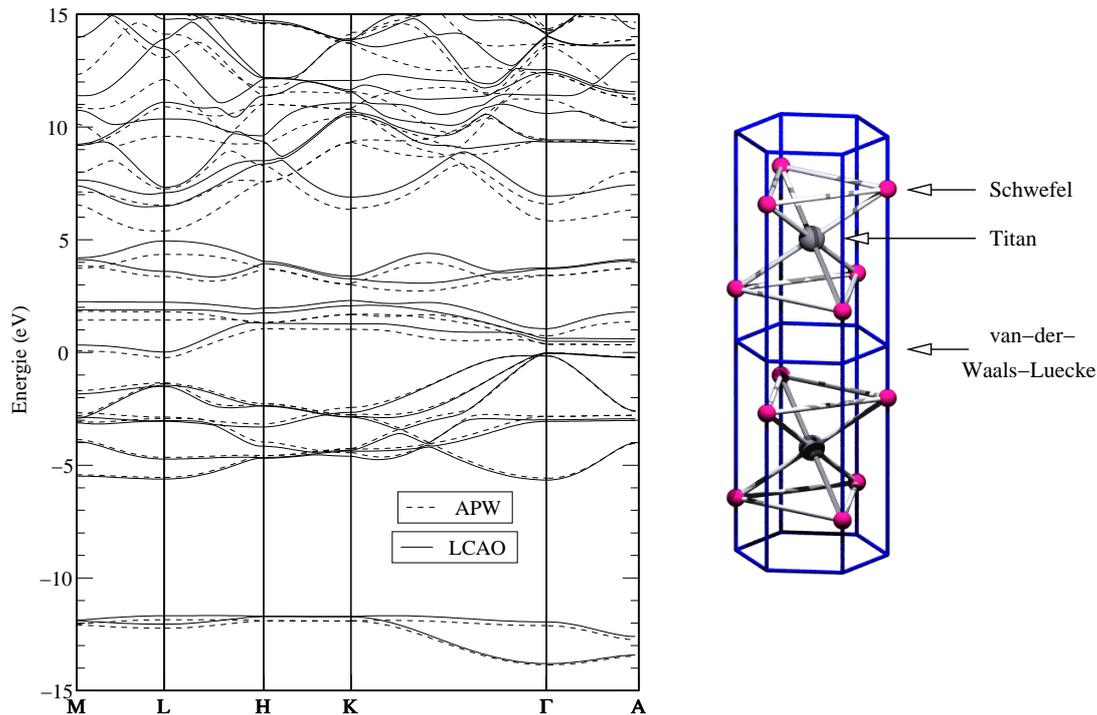


Abbildung 4.4: Bandstruktur und Kristallstruktur von TiS_2

ben sind, bietet sich für Kupfer eine gemischte Basis besonders an. In Abbildung 4.3 vergleiche ich eine *mixed basis*-Rechnung, die 59 ebene Wellen, $3d$ - und $4s$ -Orbitale enthält, mit verschiedenen LCAO-Ergebnissen. Eine Basis aus den $3d$ -, $4s$ - und $4p$ -Orbitalen, linkes Bild, beschreibt den Valenzbandbereich und die unteren Leitungsbänder qualitativ richtig. Eine sehr gute Übereinstimmung mit der *mixed basis*-Rechnung bis ca. 20 eV erreicht man durch Hinzunahme der $4d$ - und $4f$ -Orbitale, wie im mittleren Bild zu sehen ist. Berücksichtigt man weiterhin die $5s$ - bis $5f$ -Orbitale, rechtes Bild, so ergibt sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung bis 30 eV. Die Anzahl der LCAO-Funktionen beträgt 9, 21 und 37 (in der vorgestellten Reihenfolge).

4.2.4 Titandisulfid

Die Berechnung der Bandstruktur von Titandisulfid ist ein Test für mehrere Komponenten des Programms. Im Unterschied zu den anderen Beispielen kristallisiert es nicht in einer kubischen Struktur, sondern in der hexagonalen $1T-CdJ_2$ -Struktur. Die Gitterkonstanten sind $a = 6.425 a_{Bohr}$ und $c = 10.75 a_{Bohr}$. Das Titanatom sitzt im Ursprung und die Schwefelatome bei $\pm(0.5, \sqrt{3}/6, 0.2501c/a)a$. Die Kristallstruktur wird auf der rechten Seite von Abbildung 4.4 dargestellt. Jedes Titanatom ist von sechs Schwefelatomen umgeben. Diese bilden Schichten,

die nur über van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden und dadurch eine leichte Spaltbarkeit bewirken.

Die Elektronenkonfiguration von Titan und Schwefel lauten Ti: $[Ar] 3d^2 4s^2$ und S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Durch die Mischung der Titan- $3d$ -Orbitale mit den Schwefel- $3p$ -Orbitalen nahe der Fermi-Kante müssen die Brillouin-Zonen-Integrale sorgfältig berechnet werden, um die Fermi-Energie genau zu bestimmen. Nach dieser Rechnung, die mit 52 *special points* im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone ausgeführt wurde, ist Titandisulfid ein Halbmetall. Die Basis enthält die LCAO-Funktionen der Titan $2p$ - bis $4f$ -Orbitale und der Schwefel $2s$ - bis $4f$ -Orbitale. Zusätzlich sind in der van-der-Waals-Lücke *off-site*-Funktionen mit den Drehimpulsen $l = 0$ bis $l = 3$ lokalisiert. Das ergibt 102 Basisfunktionen. Auf der linken Seite der Abbildung 4.4 vergleiche ich meine LCAO- mit einer APW-Bandstruktur [28]. Die APW-Rechnung verwendet 301 ebene Wellen und 72 lokalisierte Funktionen an 84 \vec{k} -Punkten. An diesem Beispiel zeigt sich die Überlegenheit der ebenen Wellen für die Beschreibung sehr inhomogener Substanzen. Während die Übereinstimmung der Valenzbänder hervorragend ist, differieren die Leitungsbänder beträchtlich. Ich führe dies auf eine ungenügende Beschreibung der Wellenfunktionen in der van-der-Waals-Lücke durch die LCAO-Basis zurück. Nach den Erfahrungen mit dem freien Elektronengas ist aber zu vermuten, dass sich dieser Mangel durch eine größere Anzahl von *off-site*-Funktionen beheben lässt.

Kapitel 5

Dielektrische Funktion

In diesem Kapitel leite ich die Gleichungen ab, die zur Berechnung der dielektrische Funktion (DK) benutzt werden.

Ich beginne mit der wohlbekannten Fourier-Darstellung der DK, da diese Formel in der überwiegenden Mehrzahl aller Arbeiten zur Berechnung der DK herangezogen wird. Anhand von Beispielen zeige ich, dass die bisher entwickelte Berechnungsmethode (LCAO-Entwicklung der Wellenfunktionen, numerische Integration der Matrixelemente) Ergebnisse im Rahmen der üblichen Genauigkeit liefert. Mit Blick auf die spätere Anwendung auf einen Halbraum entwickle ich eine Formel, die die Berechnung der DK ohne Zuhilfenahme von ebenen Wellen und Wellenfunktionen gestattet.

5.1 Die longitudinale, tensorielle DK im Fourier-Raum

Bringt man in einen Kristall eine Testladung mit der Verteilung $\varrho_i(\vec{r}, t)$ ein, so werden die Elektronen des Kristalls diese abschirmen. Die Summe aus der induzierten Abschirmladung $\varrho_s(\vec{r}, t)$ und der Testladung verursacht ein Potential

$$V(\vec{r}, t) = \int \frac{\varrho_i(\vec{r}', t) + \varrho_s(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' , \quad (5.1)$$

das mit dem elektrischen Feld im Kristall

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}, t) \quad (5.2)$$

verknüpft ist. Ebenso steht die Testladung ϱ_i mit einem Potential V_i und der dielektrischen Verschiebung \vec{D} im Zusammenhang:

$$V_i(\vec{r}, t) = \int \frac{\varrho_i(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (5.3)$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}V_i(\vec{r}, t) . \quad (5.4)$$

Für eine verschwindend kleine Testladung kann man eine lineare Abhängigkeit zwischen der induzierten Abschirmladung und der Testladung erwarten. Die Verallgemeinerung auf eine endliche externe Ladung ϱ_i wird als lineare Antworttheorie bezeichnet und führt auf die Definition des dielektrischen Tensors:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int d^3r' \int dt' \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') . \quad (5.5)$$

Um eine explizite Formel für $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$ zu erhalten, ist es günstig in den Fourier-Raum zu wechseln. Dabei stelle ich, mit Blick auf die Anwendung auf einen Kristall, Impulsvektoren als Summe von einem reziproken Gittervektor \vec{G} und einem Vektor \vec{q} aus der ersten Brillouin-Zone dar. Eine Rechnung mit kontinuierlichen Impulsvektoren verläuft völlig analog.

Ich definiere also

$$\vec{D}(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int d^3r \int dt e^{i\omega t} e^{-i(\vec{G} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (5.6)$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}\vec{q}} \int d\omega e^{-i\omega t} e^{i(\vec{G} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \vec{D}(\vec{G} + \vec{q}, \omega) \quad (5.7)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \frac{1}{\Omega} \int d^3r \int d^3r' \int dt e^{i\omega t} e^{-i(\vec{G} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', t) e^{i(\vec{G}' + \vec{q}') \cdot \vec{r}'} \quad (5.8)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{1}{2\pi\Omega} \sum_{\vec{G}\vec{q}} \sum_{\vec{G}'\vec{q}'} \int d\omega e^{-i\omega t} e^{i(\vec{G} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) e^{-i(\vec{G}' + \vec{q}') \cdot \vec{r}'} \quad (5.9)$$

und in gleicher Weise für \vec{E} . Die Ortsintegrale umfassen das Kristallvolumen Ω . Die Gleichungen 5.1 bis 5.5 lauten im Fourier-Raum (für $\vec{G} + \vec{q} \neq 0$ und $\Omega \rightarrow \infty$):

$$V(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = 4\pi \frac{\varrho_i(\vec{G} + \vec{q}, \omega) + \varrho_s(\vec{G} + \vec{q}, \omega)}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} \quad (5.10)$$

$$\vec{E}(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = -i(\vec{G} + \vec{q})V(\vec{G} + \vec{q}, \omega) \quad (5.11)$$

$$V_i(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = 4\pi \frac{\varrho_i(\vec{G} + \vec{q}, \omega)}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} \quad (5.12)$$

$$\vec{D}(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = -i(\vec{G} + \vec{q})V_i(\vec{G} + \vec{q}, \omega) \quad (5.13)$$

$$\vec{D}(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'\vec{q}'} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) \vec{E}(\vec{G}' + \vec{q}', \omega) . \quad (5.14)$$

Da \vec{E} und \vec{D} als reine Gradientenfelder darstellbar sind, also keine Rotationsanteile haben, sind sie im Fourier-Raum parallel zu $\vec{G} + \vec{q}$. Die DK, die zwischen diesen longitudinalen Feldern vermittelt, wird daher als longitudinal-longitudinal

DK bezeichnet. Ebenso gibt es eine transversal-transversal DK sowie die gemischten, siehe [29]. Durch Einsetzen von 5.11 und 5.13 in 5.14 folgt:

$$(\vec{G} + \vec{q})V_i(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'\vec{q}'} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega)(\vec{G}' + \vec{q}')V(\vec{G}' + \vec{q}', \omega). \quad (5.15)$$

Nach Addition von $(\vec{G} + \vec{q})V_s(\vec{G} + \vec{q}, \omega)$ mit

$$V_s(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = V(\vec{G} + \vec{q}, \omega) - V_i(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = 4\pi \frac{\rho_s(\vec{G} + \vec{q}, \omega)}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} \quad (5.16)$$

und Umstellen ergibt sich

$$4\pi \frac{\vec{G} + \vec{q}}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} \rho_s(\vec{G} + \vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'\vec{q}'} V(\vec{G}' + \vec{q}', \omega) \left[\delta_{\vec{G}\vec{G}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \overset{\leftrightarrow}{\mathbb{1}} - \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) \right] (\vec{G}' + \vec{q}'). \quad (5.17)$$

Durch Bilden der Funktionalableitung nach $V(\vec{G}' + \vec{q}', \omega)$ kann man die Polarisation

$$P(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \frac{\delta \rho_s(\vec{r}, t)}{\delta V(\vec{r}', t')} \quad \text{bzw.} \quad (5.18)$$

$$P_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \frac{\delta \rho_s(\vec{G} + \vec{q}, \omega)}{\delta V(\vec{G}' + \vec{q}', \omega)} \quad (5.19)$$

einbringen:

$$\left[\delta_{\vec{G}\vec{G}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \overset{\leftrightarrow}{\mathbb{1}} - \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) \right] (\vec{G}' + \vec{q}') = 4\pi \frac{\vec{G} + \vec{q}}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} P_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega). \quad (5.20)$$

Die Dyade $(\vec{G} + \vec{q}) \otimes (\vec{G}' + \vec{q}')$ ist der einzige Tensor zweiten Ranges, der hier auftreten kann (neben $\overset{\leftrightarrow}{\mathbb{1}}$ und $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$), da es keine weiteren ausgezeichneten Richtungen ausser $\vec{G} + \vec{q}$ und $\vec{G}' + \vec{q}'$ gibt. Die Kristallsymmetrie ist in den reziproken Gittervektoren \vec{G} enthalten. Die obige Gleichung kann also nach $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$ aufgelöst werden:

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \overset{\leftrightarrow}{\mathbb{1}} - 4\pi \frac{(\vec{G} + \vec{q}) \otimes (\vec{G}' + \vec{q}')}{|\vec{G} + \vec{q}|^2 |\vec{G}' + \vec{q}'|^2} P_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega). \quad (5.21)$$

Diese Gleichung wurde ausschließlich mithilfe der klassischen Elektrodynamik hergeleitet und ist daher unabhängig von der mikroskopischen Theorie, aus der die Polarisation folgt. Nach meinem Wissen ist sie in der Literatur nur im Zusammenhang mit der *Random Phase Approximation* (siehe Abschnitt 5.2) für die Polarisation und für $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ zu finden [29, 30].

Die DK ist invariant gegenüber Translation der Ortsvariablen um einen Gittervektor \vec{R} :

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r} + \vec{R}, \vec{r}' + \vec{R}, \omega) . \quad (5.22)$$

Deshalb gilt

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) . \quad (5.23)$$

Die bekanntere Formel für die skalare DK ergibt sich aus

$$\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) = \frac{\vec{G} + \vec{q}}{|\vec{G} + \vec{q}|} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) \frac{\vec{G}' + \vec{q}}{|\vec{G}' + \vec{q}|} \quad (5.24)$$

$$= \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{4\pi}{|\vec{G} + \vec{q}| |\vec{G}' + \vec{q}|} P_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) . \quad (5.25)$$

Die Darstellung der DK im Fourier-Raum bietet zwei Vorteile: Zum einen sind die Matrixelemente der Polarisation P leicht zu berechnen - siehe den folgenden Abschnitt - und zum anderen ist die makroskopische DK

$$\epsilon_{macro}(\omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{1}{(\underline{\underline{\epsilon}}^{-1}(\vec{q}, \omega))_{00}} \quad (5.26)$$

unmittelbar zugänglich. Diese kann direkt mit gemessenen Daten verglichen werden. Der Unterschied zu der mikroskopischen DK

$$\epsilon_{micro}(\vec{q}, \omega) = \epsilon_{00}(\vec{q}, \omega) \quad (5.27)$$

beruht auf den sogenannten lokalen Feldeffekten (LFE). Bei Vernachlässigung dieser Effekte genügt sogar die alleinige Berechnung des $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ Elementes der Polarisation. Für ϵ_{00} gilt die bekannte Formel

$$\epsilon_{00}(\vec{q}, \omega) = 1 - v_q P_{00}(\vec{q}, \omega) , \quad (5.28)$$

wobei $v_q = \frac{4\pi}{q^2}$ die Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials einer Punktladung ist. Der Einfluss der lokalen Feldeffekte wird im Abschnitt 5.3 diskutiert.

5.2 Greensche Funktion und Polarisation

Die Greensche Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ ist ein mächtiges Werkzeug der Vielteilchentheorie. Sie ist definiert als [2]

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = -i \langle N | T \{ \Psi(\vec{r}, t) \Psi^\dagger(\vec{r}', t') \} | N \rangle , \quad (5.29)$$

wobei $|N\rangle$ der Grundzustand des N -Teilchen Systems ist sowie Ψ^\dagger und Ψ Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren sind. Das Symbol $T\{\dots\}$ steht für den Wick'schen Zeitordnungsoperator. Die Reihenfolge der Operatoren für $t > t'$ beschreibt

die Erzeugung eines Teilchens bei $\vec{r}'t'$ und anschließende Vernichtung bei $\vec{r}t$. Die Greensche Funktion gibt also die Übergangswahrscheinlichkeit dieses Prozesses an.

Nutzt man die Homogenität in der Zeit und transformiert in den Frequenzraum, so kann man die Greensche Funktion durch die Selbstenergie des Elektrons Σ mit Hilfe der Dyson-Gleichung ausdrücken:

$$G(E) = [E - H - \Sigma(E)]^{-1} . \quad (5.30)$$

Dabei ist H der Hamilton-Operator der Quasiteilchen. Der Realteil der Selbstenergie ergibt offensichtlich eine Korrektur der Eigenwerte des Hamilton-Operators. Der Imaginärteil bestimmt die Lebensdauer des Quasiteilchens, das durch G beschrieben wird. Die Berechnung der Selbstenergie und der Greenschen Funktion des Vielteilchen-Systems geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Ich nähere daher G durch die Resolvente des Einteilchen-Hamilton-Operators nach der Dichtefunktionaltheorie H^{DFT} . Die Spektraldarstellung von G^{DFT} folgt aus den Eigenzuständen ψ_{nk} und Eigenwerten E_{nk} von H^{DFT} :

$$G^{DFT}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{n\vec{k}} \frac{\psi_{nk}(\vec{r})\psi_{nk}^*(\vec{r}')}{\omega - E_{nk} + i\eta \text{sign}(E_{nk} - E_F)} . \quad (5.31)$$

Der Ausdruck $-i\eta \text{sign}(E_{nk} - E_F)$ (E_F ist die Fermi-Energie) verschiebt die Pole der Greenschen Funktion in die komplexe Energie-Ebene und simuliert im beschränkten Maße die Selbstenergie. Für diese ist bekannt, dass der Imaginärteil für Energien unterhalb der Fermi-Energie positiv und darüber negativ ist. Der Realteil der Selbstenergie bewirkt für Halbleiter eine nahezu \vec{k} -unabhängige Verschiebung der Leitungsbänder zu höheren Energien. Dieses aus GW -Rechnungen bekannte Verhalten wird oftmals durch den sogenannten *scissor operator* simuliert: Die DFT-Einteilchenenergien oberhalb der Fermi-Kante werden einfach um einen gewissen Betrag angehoben, so dass sich entweder die korrekte Energielücke ergibt oder die Hauptstrukturen in der DK mit dem Experiment übereinstimmen.

Der Polarisationspropagator $P_t(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Elektron-Loch-Paar bei $\vec{r}'t'$ erzeugt und anschließend bei $\vec{r}t$ vernichtet wird. Daher ist P_t direkt mit der Zwei-Teilchen-Greenschen Funktion verknüpft [31]:

$$iP_t(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = G(\vec{r}t, \vec{r}'t', \vec{r}t + 0, \vec{r}'t' + 0) - \langle \rho(\vec{r}) \rangle \langle \rho(\vec{r}') \rangle \quad (5.32)$$

$$= \langle N | T \{ \tilde{\rho}(\vec{r}t) \tilde{\rho}(\vec{r}'t') \} | N \rangle . \quad (5.33)$$

Dabei ist $\tilde{\rho}$ die Differenz des Dichteoperators ρ zu seinem Erwartungswert

$$\tilde{\rho}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) - \langle \rho(\vec{r}, t) \rangle . \quad (5.34)$$

Die Polarisation hat demnach die Bedeutung der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion. In nullter Ordnung Störungstheorie wird die Zwei-Teilchen-Greensche

Funktion durch die Ein-Teilchen-Greensche Funktion von nicht-wechselwirkenden Teilchen genähert. Für die Polarisation folgt in dieser Näherung, der sogenannten *Random Phase Approximation* (RPA):

$$P_t^0(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = -iG^0(\vec{r}, \vec{r}', t, t')G^0(\vec{r}', \vec{r}, t', t) . \quad (5.35)$$

Da in der LDA der DFT das Elektronensystem durch nicht-wechselwirkende Teilchen beschrieben wird, macht es Sinn, die hier auftretende Greensche Funktion G^0 durch G^{DFT} nach Gleichung 5.31 zu nähern. Ich definiere also

$$P_t^{DFT}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = -iG^{DFT}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')G^{DFT}(\vec{r}', \vec{r}, t', t) . \quad (5.36)$$

Zur Vereinfachung wird im folgenden das Superscript *DFT* fortgelassen.

Da die Polarisation wie die Greensche Funktion nur von der Zeitdifferenz $t - t'$ abhängt, kann man P_t von der Zeit zur Frequenz transformieren:

$$P_t(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} P_t(\vec{r}, \vec{r}', t) e^{i\omega t} dt \quad (5.37)$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', \omega') G(\vec{r}', \vec{r}, \omega' - \omega) d\omega' \quad (5.38)$$

$$= \sum_{n\vec{k}} \sum_{n'\vec{k}'} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}') \psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}') \psi_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) \left[\frac{f_{n\vec{k}}(1 - f_{n'\vec{k}'})}{E_{n\vec{k}} - E_{n'\vec{k}'} - \omega + 2i\eta} - \frac{f_{n'\vec{k}'}(1 - f_{n\vec{k}})}{E_{n\vec{k}} - E_{n'\vec{k}'} - \omega - 2i\eta} \right] . \quad (5.39)$$

Dabei sind $f_{n\vec{k}}$ die Fermi-Besetzungszahlen der Zustände $\psi_{n\vec{k}}$. Für die Berechnung der DK ist die zeitgeordnete Polarisation nicht geeignet, da sie nicht kausal ist. Statt dessen muss die retardierte Polarisation, also die kausale Dichte-Dichte-Antwortfunktion, verwendet werden:

$$P_r(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = -i\theta(t - t') \langle N | [\rho(\vec{r}, t), \rho(\vec{r}', t')] | N \rangle . \quad (5.40)$$

Wie in [2] gezeigt wird, folgt sie aus der zeitgeordneten Polarisation, indem das Vorzeichen von η im ersten Summanden von 5.39 umgedreht wird.

Damit ergibt sich für die retardierte Polarisation in DFT:

$$P_r(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{n\vec{k}} \sum_{n'\vec{k}'} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}') \psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}') \psi_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) \frac{f_{n\vec{k}} - f_{n'\vec{k}'}}{E_{n\vec{k}} - E_{n'\vec{k}'} - \omega - 2i\eta} . \quad (5.41)$$

Zusammen mit Gleichung 5.21 folgt die bekannte Adler-Wiser-Formel für die DK, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird. Weiter werden Ergebnisse für verschiedene Kristalle präsentiert.

5.3 Die Adler-Wiser-Formel

Die Fourier-Darstellung der Polarisation folgt aus einer Transformation analog zu Gleichung 5.8. Aus dieser ergibt sich sofort die Fourier-Darstellung der DK in RPA:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) &= \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \overset{\leftrightarrow}{1} - \frac{8\pi}{\Omega} \frac{(\vec{G} + \vec{q}) \otimes (\vec{G}' + \vec{q})}{|\vec{G} + \vec{q}|^2 |\vec{G}' + \vec{q}|^2} \\ &\quad \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} \sum_{nn'} \frac{f_{nk} - f_{n'k-q}}{E_{nk} - E_{n'k-q} - \omega - 2i\eta} \\ &\quad \langle n'\vec{k} - \vec{q} | e^{-i(\vec{G} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \langle n\vec{k} | e^{i(\vec{G}' + \vec{q}) \cdot \vec{r}} | n'\vec{k} - \vec{q} \rangle. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Diese Formel wurde 1961 von Adler [29] und Wiser [32] hergeleitet. Im Vergleich mit 5.41 entfällt eine der beiden Summen über die erste Brillouin-Zone (1. BZ), da die Matrixelemente $\langle n\vec{k} | e^{i(\vec{G}' + \vec{q}) \cdot \vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle$ nur für $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{q} + \vec{K}$ von Null verschieden sind. Der reziproke Gittervektor \vec{K} ist dabei so zu wählen, dass \vec{k}' in der 1. BZ liegt. Der Ausdruck $\vec{k} - \vec{q}$ ist in allen Formeln dieser Arbeit in diesem Sinne zu verstehen. Da eine Summe über die Zustände auch den *spin* einschließt, dieser in meinen Rechnungen aber nicht berücksichtigt wird, führt dies auf einen Faktor 2.

Der spezielle Fall der skalaren DK für $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ ist 1959 von Ehrenreich und Cohen [33] angegeben worden:

$$\epsilon_{00}(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{8\pi}{\Omega q^2} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} \sum_{nn'} \frac{f_{nk} - f_{n'k-q}}{E_{nk} - E_{n'k-q} - \omega - 2i\eta} \left| \langle n\vec{k} | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | n'\vec{k} - \vec{q} \rangle \right|^2. \quad (5.43)$$

Fünf Jahre zuvor hatte bereits Lindhard [34] die Herleitung dieser Formel für den Fall des freien Elektronengases veröffentlicht. Im Vergleich mit 5.43 entfallen sowohl die Matrixelemente als auch die Doppelsumme über die Zustände. Die Energien sind durch $E_k = 1/2 k^2$ gegeben. Der Wellenvektor \vec{k} ist nicht auf eine BZ beschränkt. Wegen ihrer Einfachheit eignet sich die Lindhard-Formel zur analytischen Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften einfacher Metalle.

Die bisher präsentierte Herleitung der DK beschränkte sich auf longitudinale elektrische Felder, zwischen denen die longitudinal-longitudinal DK, bezeichnet mit $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}^{LL}$, vermittelt. Der experimentell wichtigste Fall ist jedoch die Anregung mit Licht, also einer transversalen Welle. Diese kann in einem Kristall sowohl transversale als auch longitudinale Felder induzieren, so dass die transversal-transversal DK $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}^{TT}$ und die transversal-longitudinal DK $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}^{TL}$ zu berechnen sind. Glücklicherweise ist für typische Lichtenergien von einigen eV der Wellenvektor \vec{q} des Lichtes vernachlässigbar klein im Vergleich mit der Brillouin-Zone. In diesem sogenannten langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ gilt für kubische Kristalle $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}^{LL} = \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}^{TT}$

und $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}{}^{TL} = \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}{}^{LT} = 0$, so dass die entwickelte Theorie anwendbar ist. Die Ausbreitungsrichtung des Lichtes ist für diesen Fall nicht definiert, und die Richtung \hat{q} wird mit der Polarisation identifiziert. Der Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ ist konsistent mit der stillschweigend gemachten Annahme, dass es nur vertikale Übergänge in der Bandstruktur gibt.

Die Berechnung der DK lässt sich in diesem Fall weiter vereinfachen und auf die Matrixelemente des Impulsoperators $\vec{p} = -i\vec{\nabla}$ zurückführen. Wie man leicht zeigt, gilt $[H, \vec{r}] = -\vec{\nabla}$. Damit folgt

$$\langle n\vec{k} | [H, \vec{r}] | n'\vec{k}' \rangle = (E_{nk} - E_{n'k'}) \langle n\vec{k} | \vec{r} | n'\vec{k}' \rangle = -\langle n\vec{k} | \vec{\nabla} | n'\vec{k}' \rangle. \quad (5.44)$$

Durch Entwicklung der Exponentialfunktion $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ bis zur ersten Ordnung erhält man damit für $n \neq n'$:

$$\langle n\vec{k} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle = \langle n\vec{k} | n'\vec{k}' \rangle + \langle n\vec{k} | i\vec{q} \cdot \vec{r} | n'\vec{k}' \rangle \quad (5.45)$$

$$= \frac{\vec{q} \cdot \langle n\vec{k} | \vec{p} | n'\vec{k}' \rangle}{E_{nk} - E_{n'k'}}. \quad (5.46)$$

Da das Impulsmatrixelement $\vec{p}_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') = \langle n\vec{k} | \vec{p} | n'\vec{k}' \rangle$ ebenfalls für $\vec{k} \neq \vec{k}'$ verschwindet, folgt aus der Formel von Ehrenreich und Cohen 5.43:

$$\epsilon_{00}(\omega) = 1 - \frac{8\pi}{\Omega} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} \sum_{nn'} \frac{(f_{nk} - f_{n'k}) \left| \hat{q} \cdot \vec{p}_{nn'}(\vec{k}) \right|^2}{(E_{nk} - E_{n'k} - \omega - 2i\eta)(E_{nk} - E_{n'k})^2}. \quad (5.47)$$

Diese Gleichung ist besonders nützlich, wenn die Summe über die Brillouin-Zone mithilfe der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode ausgeführt wird (siehe Anhang A), da dann die Impulsmatrix bereits zur Verfügung steht. Ausserdem kann die \vec{k} -Summe auf den irreduziblen Teil der Brillouin-Zone eingeschränkt werden, da sowohl die Impulsmatrix als auch die Eigenenergien für alle Zacken des Sterns von \vec{k} gleich sind. Für Kristalle mit vielen Symmetrioperationen, wie den kubischen, ist damit ein erheblicher Zeitgewinn verbunden.

Zu beachten ist, dass die Gleichung $[H, \vec{r}] = -\vec{\nabla}$ nur gilt, wenn H ein lokaler Operator ist. Bei Verwendung nicht-lokaler Pseudopotentiale oder des bereits angesprochenen *scissor operators* ist dies nicht der Fall.

Zur Überprüfung einer berechneten als auch einer gemessenen DK bieten sich verschiedene Summenregeln und eine Relation zwischen dem Realteil und dem Imaginärteil der DK an. Speziell betrachte ich die f-Summenregel [35]

$$\int_0^\infty \tilde{\omega} \text{Im} \epsilon(\vec{q}, \tilde{\omega}) d\tilde{\omega} = \frac{\pi}{2} \omega_P^2 \quad (5.48)$$

mit der Plasmafrequenz $\omega_P = \sqrt{4\pi\rho}$ (ρ =Ladungsdichte) sowie die Kramers-Kronig-Relation für den Realteil der DK

$$\text{Re} \epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty \frac{\tilde{\omega} \text{Im} \epsilon(\vec{q}, \tilde{\omega})}{\tilde{\omega}^2 - \omega^2} d\tilde{\omega}. \quad (5.49)$$

Wellenvektor	ω_P aus f-Summe	ω_P aus Re $\epsilon = 0$	ω_P aus $\sqrt{4\pi\rho}$	Kram.-Kron. für $\omega = 0$	Re $\epsilon(0)$
$q = 0$	15.545 eV	16.656 eV	15.627 eV	12.448	12.449
$q = 10^{-4} \frac{2\pi}{a}$	15.856 eV	16.881 eV	15.627 eV	12.583	12.584
$q = 0, \vec{k} \cdot \vec{p}$	15.351 eV	16.552 eV	15.627 eV	11.381	11.382

Tabelle 5.1: Vergleich der Plasmafrequenz von *GaAs* berechnet aus der f-Summenregel (2. Spalte), aus dem Verschwinden des Realteils (3. Spalte) und aus der Ladungsdichte (4. Spalte). Die 5. Spalte gibt den Wert des Realteils bei $\omega = 0$ bestimmt aus der Kramers-Kronig-Relation an. Die letzte Spalte zeigt die direkte Berechnung dieses Wertes nach der Adler-Wiser-Formel.

Wegen der Gewichtung mit dem Faktor $\tilde{\omega}$ muss für eine genaue Berechnung der f-Summenregel die DK für einen großen Energiebereich bestimmt werden. Das Integral in der Kramers-Kronig-Relation konvergiert wegen des $1/\tilde{\omega}$ Faktors wesentlich schneller.

In den nächsten Abschnitten werden Anwendungen der hier hergeleiteten Formeln auf Halbleiter und ein Metall gezeigt.

5.3.1 Dielektrische Funktion von Galliumarsenid

Am Beispiel von *GaAs* vergleiche ich die Adler-Wiser-Formel 5.42 für den sehr kleinen Wellenvektor $\vec{q} = (0.0001, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$ mit der Formel von Ehrenreich und Cohen für $\vec{q} = 0$, also Gleichung 5.47. Der Basissatz besteht aus den 4s- bis 4f-Orbitalen von Arsen und Gallium sowie *off-site*-Funktionen mit den Drehimpulsen s , p und d . Das ergibt 25 Basisfunktionen pro Atom. Die Summe über die Brillouin-Zone wird mit 6007 \vec{k} -Punkten berechnet, wobei $2\eta = 0.05$ eV ist. Ich vernachlässige LFE, da diese im nächsten Beispiel diskutiert werden. In Abbildung 5.1 sind Real- und Imaginärteil der DK gezeigt. Die Kurve für $\vec{q} = 0$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Kurve für $\vec{q} \neq 0$. Die geringen Abweichungen sind vermutlich auf die sehr unterschiedlichen, numerischen Berechnungsmethoden zurückzuführen. Generell wird die DK mit steigendem Betrag des \vec{q} -Wertes kleiner, wie es auch aus dem Thomas-Fermi-Modell folgt. Die gepunktete Kurve ist mittels der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode für $\vec{q} = 0$ berechnet worden. Sie nutzt 20 Referenzpunkte im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone und ist ca. 200 mal schneller als die „exakte“ Rechnung. Die Konsistenz der Rechnung wird anhand der Summenregeln überprüft. In Tabelle 5.1 sind die auf verschiedene Weisen berechneten Werte der Plasmafrequenz und das Ergebnis der Kramers-Kronig-Relation für $\omega = 0$ aufgelistet. Da die DK nur bis 54 eV berechnet wurde und der Imaginärteil dann noch nicht verschwindet, ergeben sich zu kleine Werte für die f-Summenregel. Die Kramers-Kronig-Relation für die statische DK ist hingegen sehr gut erfüllt, da das Integral genauer berechnet werden kann.

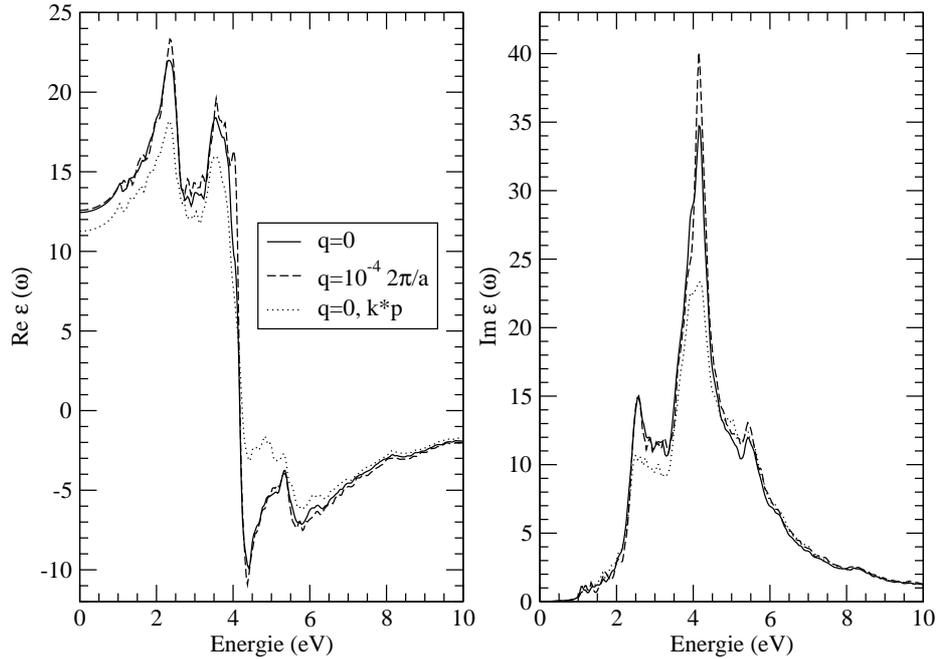


Abbildung 5.1: Vergleich der DK von $GaAs$ für $\vec{q} = (0.0001, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$ und $\vec{q} = 0$. Weiterhin ist die $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -DK für $\vec{q} = 0$ dargestellt.

5.3.2 Lokale Feldeffekte am Beispiel von Diamant

LFE sollten einen besonders großen Einfluss zeigen, wenn die Elektronendichte sehr inhomogen ist. Dies ist für einen kovalenten Halbleiter wie Diamant zu erwarten. Die Wellenfunktionen werden in die atomaren Orbitale $1s$ $2sp$ $3spd$ sowie *off-site*-Funktionen von s -, p - und d -Charakter entwickelt (ergibt 92 Basisfunktionen). Ich berechne die dielektrische Matrix nach Formel 5.42 für 65 reziproke Gittervektoren und daraus sowohl die makroskopische DK $\epsilon_{macro}(\omega)$ nach Formel 5.26 als auch die mikroskopische DK $\epsilon_{micro}(\vec{q}, \omega)$ für $\vec{q} = (0.0001, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$. Der Vergleich, siehe Abbildung 5.2, zeigt, dass die Berücksichtigung lokaler Feldeffekte im wesentlichen die Kurve ein wenig dämpft sowie Intensität und die Peaklagen zu höheren Energien verschiebt. Dieser Effekt zeigt sich bei vielen untersuchten Halbleitern und verschlechtert im allgemeinen die Übereinstimmung mit dem Experiment im unteren Energiebereich. Dies wird durch die Einbeziehung von exzitonischen Effekten wieder korrigiert [36]. Die dielektrische Konstante $\epsilon_0 = \epsilon_{macro}(\omega = 0)$ wird hingegen durch die LFE verbessert. Das Experiment ergibt $\epsilon_0 = 5.68$ und die Rechnung $\epsilon_0 = 5.58$. Bei Vernachlässigung der LFE folgt $\epsilon_0 = 5.98$. Die generell gute Übereinstimmung der berechneten DK mit dem Experiment ist geradezu erstaunlich, da die fundamentale Bandlücke aufgrund der LDA um ca. 1.5 bis 1.8 eV zu klein ist. Die Lage des Hauptpeaks im Imaginärteil der DK wird hingegen nur um ca. 0.5 eV unterschätzt. Zusammen mit der relativ

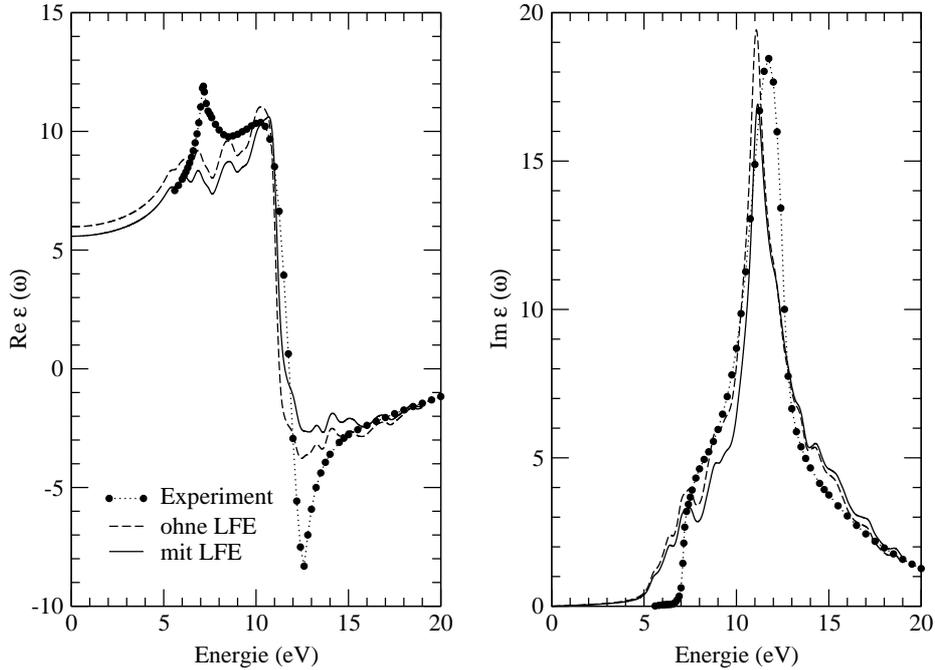


Abbildung 5.2: DK von Diamant mit und ohne LFE im Vergleich mit dem Experiment

großen Bandlücke und der kleinen dielektrischen Konstanten sind dies Hinweise darauf, dass Vielteilcheneffekte bei Diamant eine große Rolle spielen.

5.3.3 *Loss function* von Kupfer

Die *loss function* ist definiert als der negative Imaginärteil der inversen, makroskopischen DK, wobei der Wellenvektor \vec{q} nicht auf Null beschränkt ist:

$$S(\vec{q}, \omega) = -\text{Im} \frac{1}{\epsilon_{\text{macro}}(\vec{q}, \omega)}. \quad (5.50)$$

Die *loss function* kann mithilfe des EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*)-Experimentes gemessen werden, wobei sich - im Gegensatz zu optischen Messungen - Energie ω und Wellenvektor \vec{q} unabhängig voneinander vorgeben lassen. Ich berechne für das Edelmetall Kupfer die DK und damit die *loss function* für den sehr kleinen Wellenvektor $\vec{q} = (0.001, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$, um das Ergebnis mit optischen Messungen vergleichen zu können. Die LFE werden durch 59 reziproke Gittervektoren ausreichend erfasst, zeigen aber keinen großen Einfluss. Die Basis besteht aus den Orbitalen $3spd4spdf$, enthält also 21 Funktionen. Die Summe über die Brillouin-Zone wird mit 20039 \vec{k} -Vektoren berechnet (bei einer Auflösung von $2\eta = 0.11$ eV). Trotz dieser großen Anzahl ist die *loss function* sehr „zackig“,

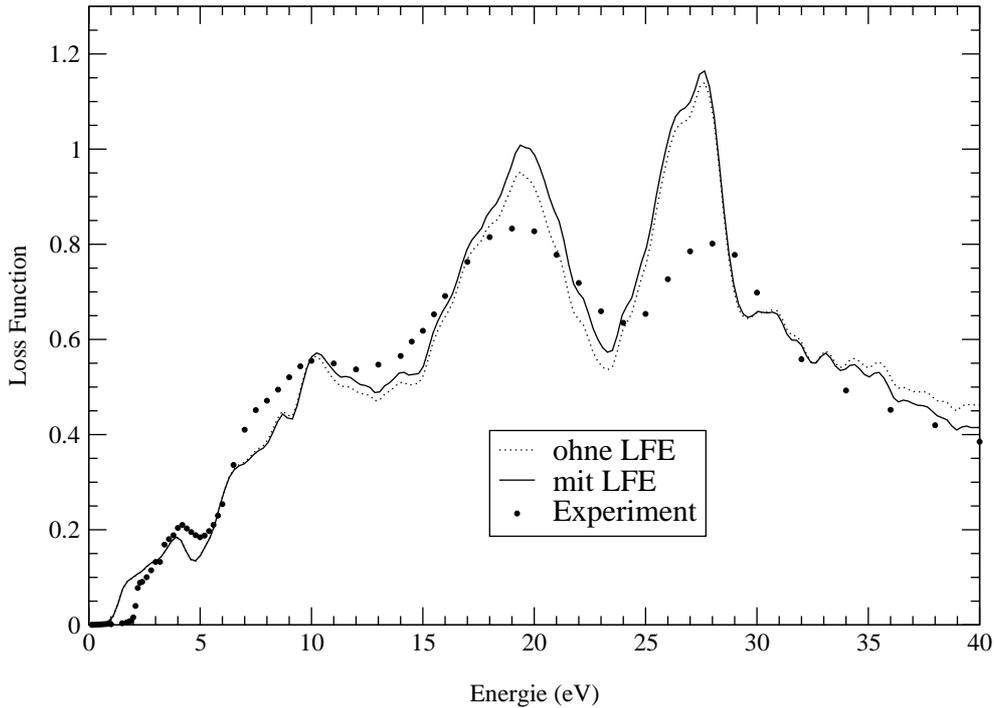


Abbildung 5.3: *Loss function* von Kupfer im Vergleich mit dem Experiment.

weshalb ich sie durch Faltung mit einer Gauss-Funktion der Breite $\sigma = 0.2$ eV glätte. Der Vergleich mit dem Experiment [1] wird dadurch erleichtert. Alle vier Peaks, die in der Messung zu sehen sind, werden in der Rechnung reproduziert, wobei die Abweichungen weniger als ein eV betragen. Diese lassen sich durch zwei Effekte erklären. Zum einen ist der Wellenvektor größer als im Experiment, und zum anderen liegen die d-Bänder in der Rechnung um ca. 0.5 eV zu hoch. Dies ist auf die Lokale-Dichte-Approximation zurückzuführen, die für stärker lokalisierte Orbitale unzureichend ist.

5.3.4 Plasmadispersion von Diamant

Plasmonen beschreiben die kollektiven Anregungen des Elektronensystems. Im Gegensatz dazu stehen die Einteilchenanregungen, die durch Übergänge in der Bandstruktur gegeben sind. Beide erscheinen als Peaks in der *loss function*. Ich habe diese für 20 Werte von \vec{q} entlang der (100)-Richtung für Diamant berechnet und in Abbildung 5.4 als Funktion von Frequenz und Wellenvektor dargestellt.

Die Dispersion der Peaks in der *loss function* vergleiche ich im unteren Teil der Abbildung 5.4 mit EELS-Messungen [37]. Sowohl in der Theorie als auch im Experiment sind die Strukturen A und C, die auf Einteilchenanregungen beruhen, deutlich zu erkennen. Die Verschiebung der gemessenen Peaklagen um 1 bis

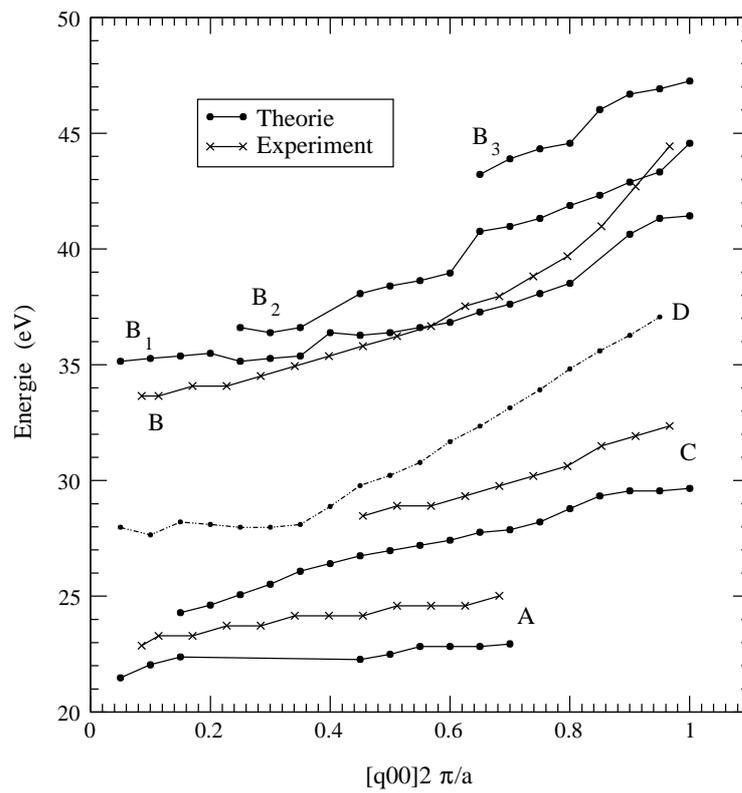
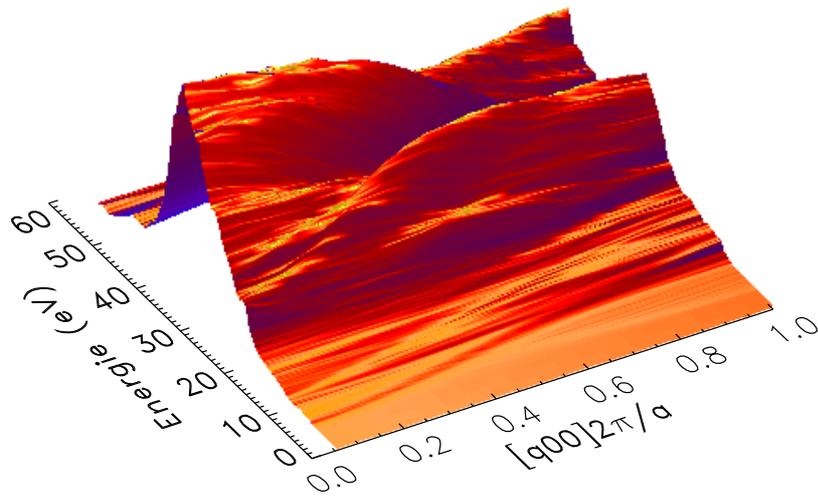


Abbildung 5.4: Oberes Bild: Berechnete *loss function* von Diamant in Abhängigkeit von Energie und Wellenvektor. Unteres Bild: Verlauf der berechneten und gemessenen Peakpositionen.

2 eV nach oben ist durch die Unterschätzung der fundamentalen Bandlücke E_{gap} aufgrund der Lokalen-Dichte-Approximation zu erklären. Die schwache Struktur D, die in der Theorie in allen Spektren zu sehen ist, kann im Experiment nicht erkannt werden. Sehr deutlich, als breiter Peak mit starker Dispersion, ist das Volumenplasmon B zu sehen. Für größere Werte des Wellenvektors wird das Plasmon gedämpft, wie es aus der Theorie des freien Elektronengases bekannt ist. Diese Theorie kann sicher nicht unkritisch auf einen Halbleiter übertragen werden. Für Energien $E \gg E_{gap}$ darf man dennoch einen qualitativ ähnlichen Effekt erwarten [38]. Während in den gemessenen Spektren nur dieses verschwindende Volumenplasmon als Peak oberhalb von 35 eV ausgemacht werden kann, gibt es in der Theorie drei nahe beieinander liegende Strukturen (B1, B2 und B3). Die Abweichungen zum Experiment können nicht alleine durch die zu geringe Bandlücke erklärt werden. Vielmehr ist zu erwarten, dass Vielteilcheneffekte aufgrund des kollektiven Charakters des Plasmons eine wichtige Rolle spielen.

5.4 Darstellung der DK in einer lokalen Basis

Die im vorigen Abschnitt hergeleitete Adler-Wiser-Formel gestattet die Berechnung der DK in einer ebene-Wellen-Basis. In diesem Abschnitt zeige ich die Verallgemeinerung auf beliebige Basisfunktionen. Der Hintergrund ist die Anwendung auf einen Halbkristall, für den aufgrund der fehlenden dreidimensionalen Periodizität eine Basis aus ebenen Wellen nicht sinnvoll ist. Statt dessen wird die DK in lokalisierte Funktionen entwickelt. Im ersten Schritt transformiere ich $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}$ in den Ortsraum. Aus dieser Darstellung können dann die Matrixelemente zu einer beliebigen Basis leicht gebildet werden.

Allgemein gilt für einen Operator A und Basisfunktionen f_{iq} mit Überlappmatrix $S_{ii'}(\vec{q}, \vec{q}') = \langle f_{iq} | f_{i'q'} \rangle$:

$$A_{ii'}(\vec{q}, \vec{q}') = \int d^3r \int d^3r' f_{iq}^*(\vec{r}) A(\vec{r}, \vec{r}') f_{i'q'}(\vec{r}') \quad (5.51)$$

$$A(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i\vec{q}} \sum_{i'\vec{q}'} \sum_{j\vec{k}} \sum_{j'\vec{k}'} f_{iq}(\vec{r}) S_{ij}^{-1}(\vec{q}, \vec{k}) A_{jj'}(\vec{k}, \vec{k}') S_{j'i'}^{-1}(\vec{k}', \vec{q}') f_{i'q'}^*(\vec{r}') . \quad (5.52)$$

Für eine Basis aus ebenen Wellen $f_{iq}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{G}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r}}$ ist die Überlappmatrix diagonal $S_{ii'}(\vec{q}, \vec{q}') = \delta_{ij} \delta_{\vec{q}\vec{q}'}$. Damit folgt

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}\vec{q}'} \sum_{\vec{G}\vec{G}'} e^{i(\vec{G} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) e^{-i(\vec{G}' + \vec{q}') \cdot \vec{r}'} . \quad (5.53)$$

Einsetzen von Formel 5.21 liefert:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \overset{\leftrightarrow}{1} - \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{q}\vec{q}'} \sum_{\vec{G}\vec{G}'} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}} e^{-i(\vec{G}'+\vec{q}')\cdot\vec{r}'} \\ &\quad \frac{(\vec{G} + \vec{q}) \otimes (\vec{G}' + \vec{q}')}{|\vec{G} + \vec{q}|^2 |\vec{G}' + \vec{q}'|^2} P_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) . \end{aligned} \quad (5.54)$$

Nach 5.51 transformiert man $P_{\vec{G}\vec{G}'}$ in die Ortsdarstellung und erhält:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \overset{\leftrightarrow}{1} - \frac{4\pi}{\Omega^2} \sum_{\vec{q}\vec{q}'} \int d^3r_1 \int d^3r_2 P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) \\ &\quad \sum_{\vec{G}} \frac{\vec{G} + \vec{q}}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot(\vec{r}-\vec{r}_1)} \otimes \\ &\quad \sum_{\vec{G}'} \frac{\vec{G}' + \vec{q}'}{|\vec{G}' + \vec{q}'|^2} e^{-i(\vec{G}'+\vec{q}')\cdot(\vec{r}'-\vec{r}_2)} . \end{aligned} \quad (5.55)$$

Die Summe über die reziproken Gittervektoren läßt sich mithilfe der Poisson-Formel

$$\sum_{\vec{G}} \hat{g}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \Omega_{EZ} \sum_{\vec{R}} g(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5.56)$$

$$\hat{g}(\vec{k}) = \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} g(\vec{r}) \quad (5.57)$$

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{g}(\vec{k}) \quad (5.58)$$

berechnen. Es ist $\Omega_{EZ} = \Omega/N$ das Volumen der Einheitszelle. Mit

$$\hat{g}(\vec{k}) = \frac{1}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} \quad (5.59)$$

folgt

$$g(\vec{r}) = \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{4\pi r} , \quad (5.60)$$

also die Formel

$$\sum_{\vec{G}} \frac{e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot(\vec{r}-\vec{r}_1)}}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} = \frac{\Omega_{EZ}}{4\pi} \sum_{\vec{R}} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}}}{|\vec{r} - \vec{r}_1 - \vec{R}|} . \quad (5.61)$$

Durch Anwenden von $-i\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ erhält man die gewünschte Gleichung

$$\sum_{\vec{G}} \frac{\vec{G} + \vec{q}}{|\vec{G} + \vec{q}|^2} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot(\vec{r}-\vec{r}_1)} = \frac{\Omega_{EZ}}{4\pi i} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_1 - \vec{R}|} . \quad (5.62)$$

Mit der Beziehung $\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} = N\delta_{\vec{R},0}$ folgt für die Ortsdarstellung der DK sofort

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \overset{\leftrightarrow}{\mathbb{1}} - \frac{1}{4\pi} \int d^3r_1 \int d^3r_2 P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) \\ &\quad \vec{\nabla}_{\vec{r}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}_2|}. \end{aligned} \quad (5.63)$$

Diese Formel wurde nach meinem Wissen zum ersten Mal von Lukas [39] aufgestellt. Während Lukas seinen Ansatz durch die Herleitung der DK in der bekannten Fourier-Darstellung 5.21 rechtfertigt, zeige ich über den umgekehrten Weg die rigorose Ableitung der Ortsdarstellung 5.63.

Die Matrixelemente der DK in einer Bloch-periodischen Basis f_{iq} ergeben sich mit der Definition des Orbitalfeldes

$$\vec{\Phi}_{iq}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \int d^3r' \frac{f_{iq}(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (5.64)$$

aus der Transformationsformel 5.51:

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ij}(\vec{q}, \omega) = S_{ij}(\vec{q}) \overset{\leftrightarrow}{\mathbb{1}} - \frac{1}{4\pi} \int d^3r_1 \int d^3r_2 P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) \vec{\Phi}_{iq}^*(\vec{r}_1) \otimes \vec{\Phi}_{jq}(\vec{r}_2). \quad (5.65)$$

Diese Formel enthält die beiden Schlüsselgrößen zur Berechnung der dielektrischen Funktion: Die Orbitalfelder und die Polarisaton.

Jetzt stellt sich die Frage, welche Funktionen f_{iq} geeignet sind, um die DK und insbesondere die inverse DK darzustellen. Im Prinzip ist jeder *vollständige* Basisatz gleich gut geeignet. Bei einer numerischen Berechnung ist die Vollständigkeit aber auf keinen Fall gegeben, so dass *sinnvolle* Basisfunktionen gefunden werden müssen. Aryasetiawan und Gunnarsson [40] weisen 1994 darauf hin, dass der Hilbert-Raum, der von ϵ^{-1} aufgespannt wird, durch die Menge aller Produkte zweier Wellenfunktionen $\{\psi_{nk}\psi_{n'k'}\}$ gegeben ist. Werden also die Wellenfunktionen in die Basisfunktionen φ_{iq} entwickelt, so sollten die Funktionen f_{iq} aus den Produkten $\varphi_{iq}\varphi_{mq}$ bestehen. Für eine ebene-Wellen-Basis ist jedes Produkt wiederum eine ebene Welle, so dass eine systematische Erweiterung der Basis problemlos möglich ist. Für lokale Basisfunktionen steigt die Anzahl der Produktfunktionen sehr schnell. So erhalten Aryasetiawan und Gunnarsson 70 bis 100 LMTO-Funktionen pro Atom, obwohl sie bereits ca. 3/4 aller möglichen Produkte vernachlässigen. Ein ähnlicher Ansatz mit Produkten von *tight-binding*-Funktionen wurde bereits 1975 von Hanke und Sham [41] untersucht. Die Verallgemeinerung auf LCAO scheitert an der übergroßen Anzahl von Produktfunktionen.

Trotz dieser prinzipiellen Bedenken entwickle ich die DK in eine Basis aus einfachen LCAO-Funktionen. Der numerische Aufwand, der zumindest für den halbumendlichen Kristall bereits sehr hoch ist, wird dadurch erheblich reduziert. Es muss also untersucht werden, ob diese Vereinfachung gerechtfertigt ist und eventuell eine Konvergenz mit steigender Zahl von LCAO-Funktionen erreicht

wird. Der Maßstab ist durch die ebene-Wellen-DK $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}$ gegeben, da Konvergenz bezüglich der reziproken Gittervektoren \vec{G} leicht erzielt werden kann.

Es ist also Formel 5.65 für LCAO-Funktionen $f_{iq} = \varphi_{iq}$ auszuwerten. Die Berechnung der Orbitalfelder $\vec{\Phi}_{iq}(\vec{r})$ wird in Anhang B beschrieben. Die Polarisation ist durch die Gleichung 5.41 gegeben, so dass sich folgende Formel ergibt:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ij}(\vec{q}, \omega) &= S_{ij}(\vec{q}) \overset{\leftrightarrow}{1} - \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{k}} \sum_{nn'}^{1.BZ} \frac{f_{nk} - f_{n'k-q}}{E_{nk} - E_{n'k-q} - \omega - 2i\eta} \\ &\quad \vec{M}_{n'n}^{i\vec{q}}(\vec{k} - \vec{q}, \vec{k}) \otimes \left(\vec{M}_{n'n}^{j\vec{q}}(\vec{k} - \vec{q}, \vec{k}) \right)^* . \end{aligned} \quad (5.66)$$

Die vektorwertigen Matrixelemente

$$\vec{M}_{n'n}^{i\vec{q}}(\vec{k}', \vec{k}) = \int d^3r \psi_{n'k'}^*(\vec{r}) \psi_{nk}(\vec{r}) \vec{\Phi}_{iq}^*(\vec{r}) \quad (5.67)$$

werden als Summe über *Good-Lattice-Points* berechnet. Ebenso wie bei der Adler-Wiser-Formel entfällt eine der beiden Summen über die erste Brillouin-Zone, da die Matrixelemente nur für $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{q} + \vec{K}$ von Null verschieden sind. Der reziproke Gittervektor \vec{K} ist dabei wieder so zu wählen, dass \vec{k}' in der 1. BZ liegt. Die Ausführung der *spin*-Summe führt auf einen Faktor zwei.

Um die LCAO-DK ϵ_{ij} mit der ebene-Wellen-DK $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}$ vergleichen zu können, transformiere ich ϵ_{ij} in den Fourier-Raum. Der Einfachheit halber beschränke ich mich auf die skalare DK $\underline{\epsilon} = \hat{q} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\underline{\epsilon}} \cdot \hat{q}$. Das Subscript *F* bezeichnet im Folgenden eine dielektrische Matrix bezüglich reziproker Gittervektoren, also in ebene-Wellen-Darstellung. Damit ist

$$\underline{\underline{\epsilon}}_F(\vec{q}, \omega) = \underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}) \underline{\underline{S}}^{-1}(\vec{q}) \underline{\underline{\epsilon}}(\vec{q}, \omega) \underline{\underline{S}}^{-1}(\vec{q}) \left(\underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}) \right)^+ \quad (5.68)$$

$$\underline{\underline{\epsilon}}_F^{-1}(\vec{q}, \omega) = \underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}) \left(\underline{\underline{\epsilon}}(\vec{q}, \omega) \right)^{-1} \left(\underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}) \right)^+ . \quad (5.69)$$

Die Überlappmatrix

$$S_{\vec{G}i}^{FL}(\vec{q}) = \int d^3r \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}} \varphi_{iq}(\vec{r}) \quad (5.70)$$

kann auf ein eindimensionales Integral reduziert werden, wenn die ebene Welle in Kugelflächenfunktionen und die Bloch-Welle in die lokalen Orbitale u_i zerlegt werden. Nach kurzer Rechnung folgt:

$$S_{\vec{G}i}^{FL}(\vec{q}) = \frac{4\pi (-i)^l}{\sqrt{\Omega_{EZ}}} e^{-i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}_i} Y_{lm}(\vec{G} + \vec{q}) \int_0^\infty r^2 j_l(|\vec{G} + \vec{q}|r) R_i(r) dr . \quad (5.71)$$

Dabei sind R_i , \vec{r}_i , l und m Radialfunktion, Ort, Drehimpuls und magnetische Quantenzahl des Orbitals u_i . Die Funktion j_l bezeichnet die sphärische Bessel-Funktion erster Art, l -ter Ordnung.

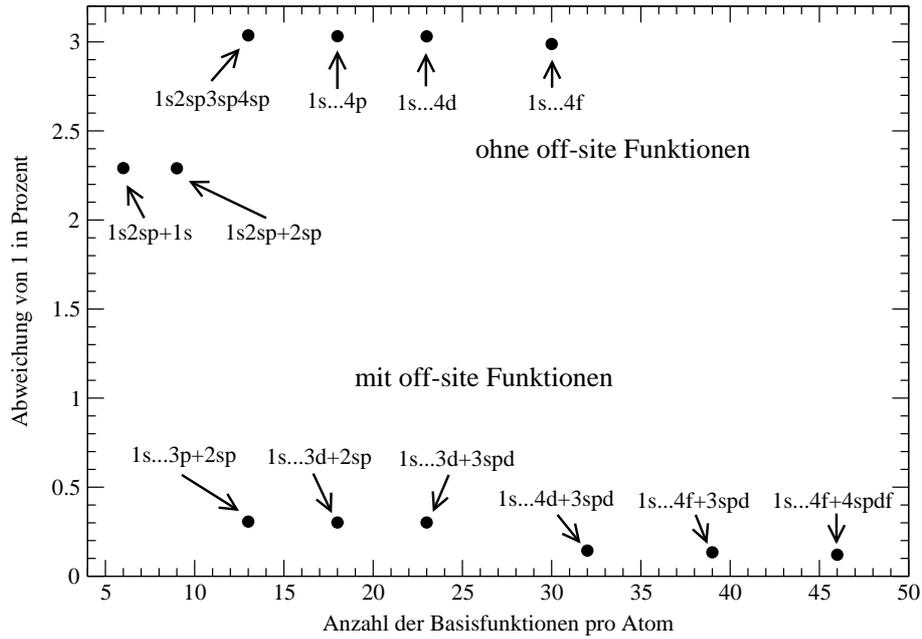


Abbildung 5.5: Faktor $F(\vec{q})$ für Diamant in Abhängigkeit von der Anzahl der Basisfunktionen. Auf der Ordinate ist $(F - 1) * 100 \%$ aufgetragen.

Bei den Transformationen 5.68 und 5.69 wurde zweimal die Vollständigkeit der LCAO-Basis vorausgesetzt. Diese ist bei einer endlichen Zahl von Basisfunktionen nicht gegeben und führt auf zu kleine Werte der DK. Ich korrigiere dies durch den Faktor

$$F(\vec{q}) = \left[\underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}) \underline{\underline{S}}^{-1}(\vec{q}) (\underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}))^+ \right]_{\vec{G}=\vec{G}'=0}^{-2}, \quad (5.72)$$

der für eine vollständige Basis eins ist und ein Maß für die Güte der Transformation bildet.

In den folgenden Abschnitten vergleiche ich die dielektrische Funktion, die direkt mit der Adler-Wiser-Formel berechnet wurde (ebene-Wellen-DK) mit der DK, die sich aus den Formeln 5.66 bis 5.69 ergibt (LCAO-DK). Es zeigt sich, dass die Darstellung der DK in einer lokalen Basis möglich ist, ohne eine Produktbasis, wie sie von Aryasetiawan und Gunnarsson vorgeschlagen wird, zu verwenden. Die mikroskopische LCAO-DK ist in sehr guter Übereinstimmung mit der ebene-Wellen-Darstellung der DK. Die LFE werden nicht vollständig erfasst, was daraufhindeutet, dass sich die Elemente der Matrix $\underline{\underline{\epsilon}}_F$ für größere \vec{G} -Vektoren schlechter aus der LCAO-DK ergeben als das $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ Element. In den hier gezeigten Beispielen ist dieses Defizit unerheblich, da die LFE keine Verbesserung im Vergleich mit dem Experiment ergeben. In anderen Fällen, wie etwa den Übergängen aus *semi-core*-Zuständen, d.h. bei höheren Anregungsenergien ω , ist die Berücksichtigung der LFE hingegen notwendig [42].

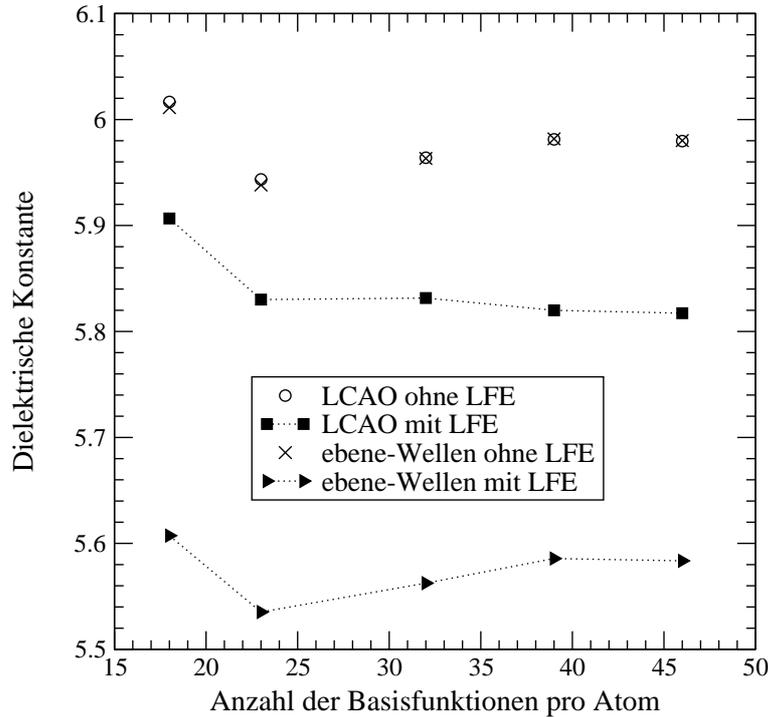


Abbildung 5.6: Dielektrische Konstante von Diamant

5.4.1 LCAO-DK von Diamant

Da der Faktor $F(\vec{q})$ (Gleichung 5.72) ein Maß für die Güte der Transformation von der LCAO-Basis auf die ebene-Wellen-Basis ist, berechne ich ihn für verschiedene LCAO-Basissätze. Die Matrixelemente werden mit einer großen Anzahl von Integrationspunkten (26614) in der Einheitszelle berechnet, um präzise Werte für $F(\vec{q})$ zu erhalten. Der Wellenvektor beträgt $\vec{q} = (0.0001, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$. Aus der Abbildung 5.5 entnimmt man, dass eine Basis, die nur aus atomaren Orbitalen besteht, also keine *off-site*-Funktionen enthält, ca. 3% Abweichung von 1 ergibt. Die Hinzunahme von *off-site*-Funktionen (z.B. notiert durch „+3spd“, wenn Funktionen mit *s*, *p* und *d* Charakter den atomaren Orbitalen hinzugefügt werden) verbessert die Basis erheblich und führt auf $F(\vec{q}) = 1.0012$ für die größte Basis. Die Konvergenz des Faktors $F(\vec{q})$ gegen 1 mit zunehmender Zahl von Basisfunktionen zeigt, dass der Funktionenraum tatsächlich vergrößert wird, ohne lineare Abhängigkeit zu erzeugen. In diesem Fall wäre auch die Überlappmatrix $\underline{S}(\vec{q})$ singulär und könnte nicht invertiert werden. Als weiteren Test untersuche ich die dielektrische Konstante ϵ_0 sowie die Lage des Hauptpeaks E_2 in dem Imaginärteil der DK in Abhängigkeit von der Basisgröße. Für die Berechnung der ebene-Wellen-DK wurden 65 reziproke Gittervektoren berücksichtigt. Das Integral über die Brillouin-Zone wurde mit 1154 \vec{k} -Vektoren berechnet, wobei die

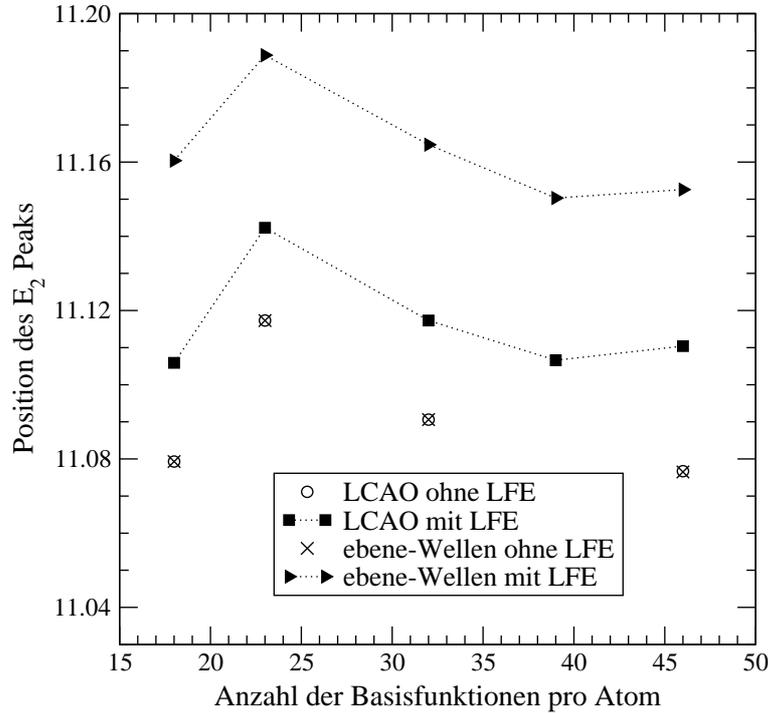


Abbildung 5.7: Lage des E_2 -Peaks von Diamant

Aufweichung $2\eta = 0.27$ eV betrug. Bei Berücksichtigung bzw. Vernachlässigung der LFE ergeben sich zwei unterschiedliche Ergebnisse. Aus den Abbildungen 5.6 und 5.7 ersieht man, dass ϵ_0 und E_2 -Position für die mikroskopische LCAO-DK (Kreise) hervorragend mit den Werten der ebene-Wellen-DK (Kreuze) übereinstimmen. Wenn die LFE berücksichtigt werden, gibt es hingegen Abweichungen, die mit steigender Zahl von Basisfunktionen nur langsam kleiner werden. Die absoluten Differenzen aller vier Rechnungen in der Lage des E_2 -Peaks sind dabei sehr klein. Die zu großen Werte der LCAO-DK gegenüber der ebene-Wellen-DK zeigt sich nicht nur für $\omega = 0$ sondern gleichmäßig im gesamten Energiebereich. Dies wird im nächsten Beispiel demonstriert.

5.4.2 LCAO-DK von Galliumarsenid

In Abbildung 5.8 vergleiche ich die LCAO-DK und die ebene-Wellen-DK von $GaAs$ mit und ohne LFE. Der Basissatz umfasst die atomaren Orbitale $1s$ bis $4f$ von Arsen und Gallium sowie *off-site*-Funktionen mit den Drehimpulsen s , p und d . Dies ergibt 39 Basisfunktionen pro Atom und einen Faktor $F(\vec{q}) = 1.002$ für $\vec{q} = (0.0001, 0, 0)\frac{2\pi}{a}$. Die Dimension von $\underline{\epsilon}_F$ beträgt 65, und das Brillouin-Zonen-Integral wird mit 6007 \vec{k} -Vektoren berechnet bei $2\eta = 0.16$ eV. Um den Vergleich mit dem Experiment zu erleichtern, habe ich die Kurven um 0.6 eV zu höheren

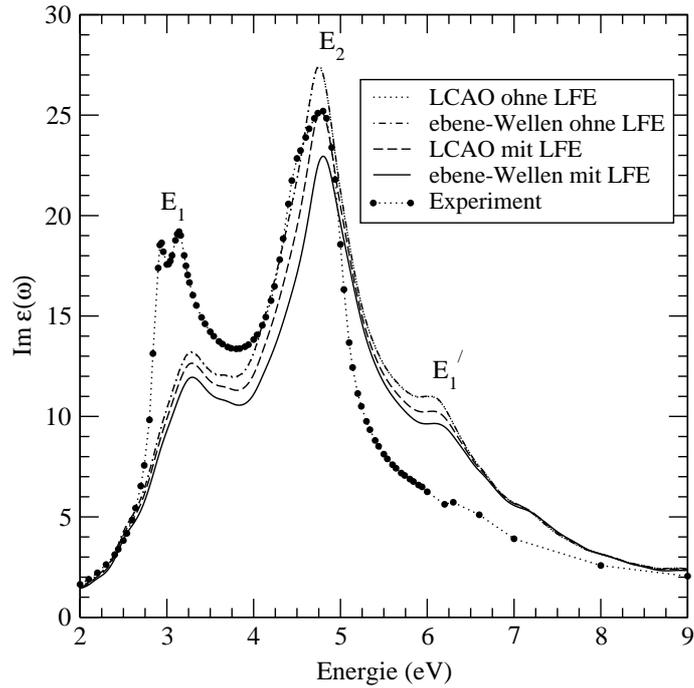


Abbildung 5.8: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von *GaAs*

Energien verschoben. Die direkte Bandlücke ist hingegen - aufgrund der LDA - nur um 0.17 eV zu klein (Experiment: $E_{gap} = 1.52$ eV [26]).

Die DK zeigt das gleiche Verhalten wie bei Diamant: Bei Vernachlässigung der LFE liegen LCAO-DK und ebene-Wellen-DK übereinander, bei Berücksichtigung der LFE treten Unterschiede in der Größe aber kaum in den Peakpositionen auf. Die Übereinstimmung mit dem Experiment [1] wird durch die LFE nicht verbessert. Wiederum sind die exzitonen Effekte für die Umverteilung der Intensität von höheren zu niedrigeren Energien verantwortlich [36]. Dies führt dazu, dass der Peak E_1' im Experiment kaum erkennbar ist, der Peak E_1 jedoch viel größer als in der DFT Rechnung ist. Die Aufspaltung dieses Peaks wird durch die *spin*-Bahn-Aufspaltung der obersten Valenzbänder verursacht. Dieser Effekt ist in meinen Rechnungen nicht enthalten.

5.5 Berechnung der DK aus der Greenschen Funktion

Das Ziel dieser Arbeit ist die Berechnung der DK für einen Halbraum. Für dieses System stehen aufgrund der fehlenden dreidimensionalen Periodizität weder ebene Wellen noch Wellenfunktionen zur Verfügung. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, kann die Entwicklung der DK nach ebenen Wellen durch eine Entwick-

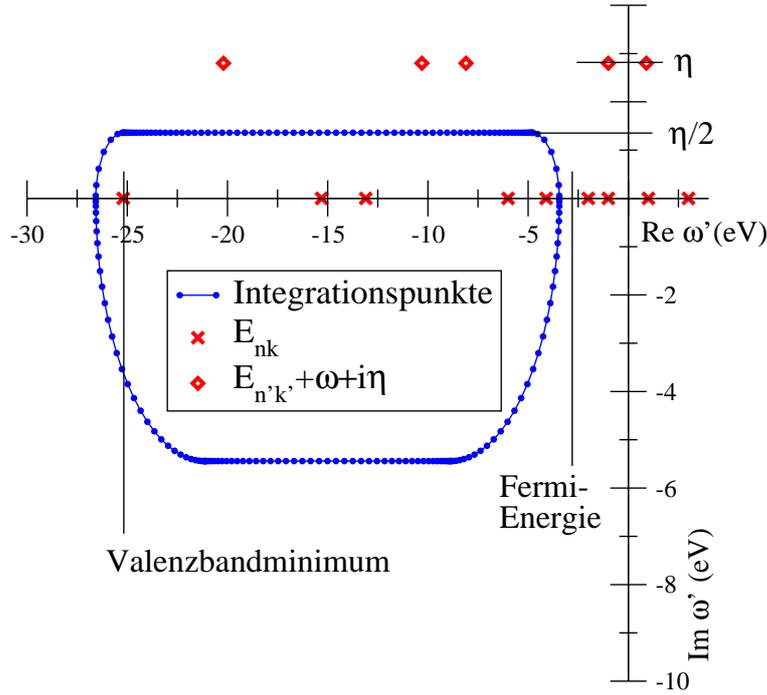


Abbildung 5.9: Konturintegral in der komplexen Energieebene

lung nach lokalen Basisfunktionen ersetzt werden. In diesem Abschnitt zeige ich, dass die Wellenfunktionen, die bisher zur Berechnung der DK verwendet wurden, durch die Greensche Matrix ersetzt werden können. Für den Volumenkristall ist das natürlich eine unnötige Erschwernis, doch können in diesem Falle die Ergebnisse mit einer „konventionellen“, d.h. auf Wellenfunktionen basierenden Rechnung, verglichen werden. Für den Halbkristall, auf den im wesentlichen die Formeln dieses Abschnitts angewendet werden, gilt das nicht. Hier ist die Verifikation der Ergebnisse nur sehr indirekt möglich, z.B. durch Berechnung einer Observablen und Vergleich mit dem Experiment oder mit Rechnungen, die auf einer Superzellen- oder Schichtgeometrie beruhen.

Die direkte Umsetzung der Formel 5.38 zur Berechnung der Polarisation aus der Greenschen Funktion ist nicht möglich. Die Berechnung des Frequenzintegrals verlangt eine Verschiebung der Pole in die komplexe Ebene. Das Vorzeichen dieser Verschiebung ist nach Gleichung 5.31 durch die Eigenenergien E_{nk} gegeben. Diese sind für einen Halbraum aber nicht berechenbar. Die Einführung der Greenschen Matrix gelingt jedoch mithilfe der folgenden Identitäten [43], die für eine reelle Frequenz ω gelten:

$$\frac{f_{nk}}{E_{nk} - E_{n'k'} - \omega - 2i\eta} = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{d\omega'}{(\omega' - E_{nk})(\omega' - E_{n'k'} - \omega - 2i\eta)} \quad (5.73)$$

$$\frac{f_{n'k'}}{E_{nk} - E_{n'k'} - \omega - 2i\eta} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{C'} \frac{d\omega'}{(\omega' - E_{n'k'}) (\omega' - E_{nk} + \omega + 2i\eta)}. \quad (5.74)$$

Der Weg C in der komplexen Energieebene umschließt die besetzten Energien E_{nk} , wie in Abbildung 5.9 skizziert. Der Weg C' ist gleich dem komplex-konjugierten des Weges C und umschließt die Energien $E_{n'k'}$. Einsetzen dieser Formeln in die Gleichung 5.66 und Entwicklung der Wellenfunktionen nach den Basisfunktionen ergibt gerade die Elemente der Greenschen Matrix in der Spektraldarstellung

$$G_{ij}(\vec{k}, \omega) = \sum_n \frac{c_{ni}(\vec{k}) c_{nj}^*(\vec{k})}{\omega - E_{nk}}. \quad (5.75)$$

Die Zahlen $c_{ni}(\vec{k})$ sind die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion ψ_{nk} , siehe Gleichung 3.1. Die verbleibenden Raumintegrale werden in den vektorwertigen Matrizen

$$\vec{A}_{\alpha\beta}^{i\vec{q}}(\vec{k}', \vec{k}) = \int d^3r \varphi_{\alpha k'}^*(\vec{r}) \varphi_{\beta k}(\vec{r}) \vec{\Phi}_{i\vec{q}}^*(\vec{r}) \quad (5.76)$$

zusammengefasst. Damit folgt für die DK:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ij}(\vec{q}, \omega) &= S_{ij}(\vec{q}) \overset{\leftrightarrow}{1} + \frac{i}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} \text{Spur} \left[\oint_C d\omega' \vec{A}^{i\vec{q}}(\vec{k} - \vec{q}, \vec{k}) \underline{\underline{G}}(\vec{k}, \omega') \otimes \right. \\ &\quad \left(\vec{A}^{j\vec{q}}(\vec{k} - \vec{q}, \vec{k}) \right)^+ \underline{\underline{G}}(\vec{k} - \vec{q}, \omega' - \omega - 2i\eta) - \\ &\quad \oint_{C'} d\omega' \vec{A}^{i\vec{q}}(\vec{k} - \vec{q}, \vec{k}) \underline{\underline{G}}(\vec{k}, \omega' + \omega + 2i\eta) \otimes \\ &\quad \left. \left(\vec{A}^{j\vec{q}}(\vec{k} - \vec{q}, \vec{k}) \right)^+ \underline{\underline{G}}(\vec{k} - \vec{q}, \omega') \right]. \quad (5.77) \end{aligned}$$

Die Greensche Matrix wird nicht nach Gleichung 5.75 berechnet sondern durch Matrixinversion:

$$\underline{\underline{G}}(\vec{k}, \omega) = \left[\omega \underline{\underline{S}}(\vec{k}) - \underline{\underline{H}}(\vec{k}) \right]^{-1}. \quad (5.78)$$

Da $C' = C^*$ ist, genügt es, nur ein Energieintegral zu betrachten. Die numerische Integration muss sehr sorgfältig geschehen, da der Integrationsweg nahe an den Polen E_{nk} und $E_{n'k'} + \omega + 2i\eta$ verläuft. Die Anzahl der Integrationspunkte wird daher von dem Wert η bestimmt. Ich setze den Weg C aus zwei Geraden parallel zur reellen Achse und vier Viertelkreisen zusammen. Auf jedem Teilstück werden Stützstellen nach der Gauss-Legendre-Integrationsregel verteilt. Die Abbildung 5.9 zeigt ein realistisches Beispiel für den Weg C und die Integrationspunkte. (Die Viertelkreise sind im Bild deformiert, da die Achsen unterschiedliche

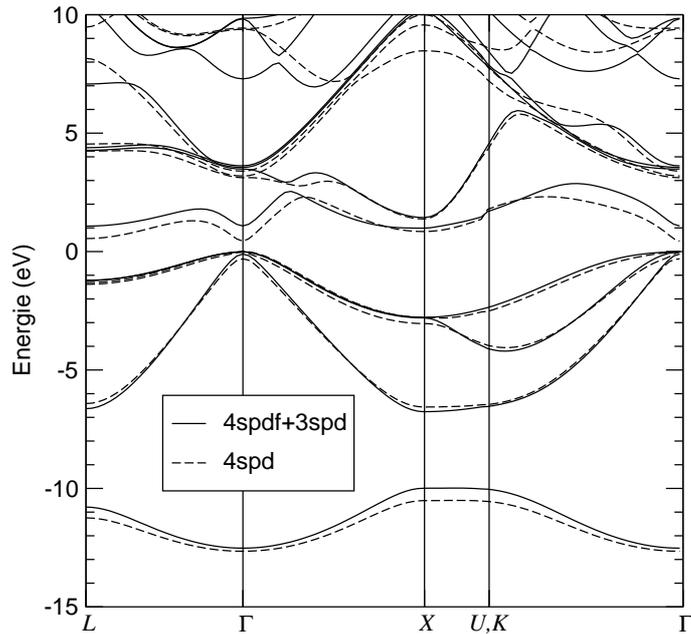


Abbildung 5.10: Bandstruktur von *GaAs*. Vergleich einer genauen Rechnung (durchgezogene Kurven) mit einer weniger genauen Rechnung (gestrichelte Kurven).

Maßstäbe haben.) Die Konvergenz des Integrals mit der Anzahl der Integrationspunkte ist sehr ungleichmäßig. Typischerweise ist der Fehler sehr groß, wenn zu wenig Punkte vorhanden sind, und wird sehr klein, wenn eine gewisse untere Grenze überschritten wird. Für Halbleiter und Isolatoren ist das Schneiden der Fermi-Energie problemlos, wenn diese in die Mitte der fundamentalen Bandlücke gelegt wird. Für Metalle hingegen muss dieses Teilintegral sehr genau berechnet werden, da möglicherweise Eigenwerte E_{nk} genau auf der Fermi-Kante liegen. Dies ist von den \vec{k} -Vektoren abhängig, mit denen das Integral über die Brillouin-Zone ausgeführt wird. Deren Anzahl hängt ebenfalls von dem Wert η ab, der somit ganz wesentlich den numerischen Aufwand bestimmt.

5.5.1 DK von Galliumarsenid mittels Greenscher Funktion

Da bei der Bestimmung der DK aus der Greenschen Funktion ein zusätzliches Integral zu berechnen ist, steigt der Rechenaufwand um den Faktor $N_{\omega'} = \text{Anzahl der Integrationspunkte } \omega' \text{ in der komplexen Energieebene}$. Um die CPU-Zeiten in einem erträglichen Rahmen zu halten, nehme ich weniger Basisfunktionen und *Good-Lattice-Points*. Alternativ könnte auch die $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode benutzt werden, doch habe ich diese nicht für die Berechnung der DK aus der Greenschen Funktion

Basis	N_{Basis}	E_1/eV	E_2/eV	E'_1/eV	Abbildung
$4spd$	18	3.1	4.9	6.4	5.11
$4spdf + 3spd$	50	3.2	4.8	6.1	5.1
$1s\dots 4f + 3spd$	78	3.3	4.8	6.1	5.8
Experiment [1]		3.0, 3.2	4.8	≈ 6.3	5.11

Tabelle 5.2: Vergleich der Peakpositionen in dem Imaginärteil der DK (ohne LFE) von $GaAs$ für verschiedene Rechnungen und mit dem Experiment. N_{Basis} bezeichnet die Anzahl der Basisfunktionen. Bei allen Rechnungen wurde ein *scissor operator shift* von 0.6 eV berücksichtigt. Der E_1 -Peak ist im Experiment aufgrund der *spin*-Bahn-Kopplung aufgespalten.

implementiert. Der Basissatz wird auf die $4s$ -, $4p$ - und $4d$ -Orbitale von Arsen und Gallium eingeschränkt, enthält also nur 18 Funktionen. Zur Berechnung der Matrixelemente werden nur 816 Integrationspunkte in der Einheitszelle verwendet. In Abbildung 5.10 vergleiche ich die Bandstruktur, die aus diesen Werten folgt, mit einer aufwendigeren Rechnung. Diese beinhaltet die $4s$ - bis $4f$ -Orbitale von Arsen und Gallium sowie *off-site*-Funktionen mit den Drehimpulsen s , p und d und wurde mit 15989 *Good-Lattice-Points* durchgeführt. Zur Anpassung der einfachen *spd*-Bandstruktur an die aufwendigere wurden die Parameter x_l , die die Ausdehnung der Basis-Orbitale bestimmen (siehe Abschnitt 3.1), per Hand optimiert. Die so erhaltenen Werte sind:

$$\begin{aligned}
x_0^{As} &= 1.20 & x_0^{Ga} &= 1.20 \\
x_1^{As} &= 1.00 & x_1^{Ga} &= 1.25 \\
x_2^{As} &= 1.17 & x_2^{Ga} &= 0.90 .
\end{aligned}$$

Die Valenzbänder zeigen Abweichungen bis zu 0.5 eV. Die Aufspaltung der obersten beiden Valenzbänder um 0.3 eV in der Rechnung mit dem *spd*-Basissatz hat ihre Ursache in der ungenaueren Bestimmung der Matrixelemente wegen der kleinen Anzahl von *Good-Lattice-Points*. Die Dispersion der Leitungsbänder ist bis ca. 7 eV miteinander vergleichbar. Die Abweichungen liegen in diesem Bereich unter einem eV. Eine ausreichende Übereinstimmung der Bandstrukturen bedeutet aber nicht, dass auch die Wellenfunktionen und die DK in dieser Basis gut dargestellt werden. Ich berechne daher sowohl die ebene-Wellen-DK für $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ nach Formel 5.43 (gestrichelte Kurve in Abbildung 5.11) als auch die LCAO-DK nach 5.66 und 5.68 (durchgezogene Kurve in Bild 5.11) für den Wellenvektor $\vec{q} = (0.001, 0, 0)\frac{2\pi}{a}$. Ich berechne keine makroskopische DK, da nach den Ergebnissen des Abschnittes 5.4 eine gute Wiedergabe der vollen $\underline{\epsilon}_F$ Matrix mit dieser kleinen Basis nicht zu erwarten ist. Das Integral über die Brillouin-Zone wird mit 10007 \vec{k} -Punkten berechnet bei $2\eta = 0.1$ eV. Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist sehr gut und zeigt, dass der Basissatz genügt, um die DK darzustellen. Der Vergleich mit genaueren Rechnungen (siehe Abschnitt 5.3.1, Bild 5.1

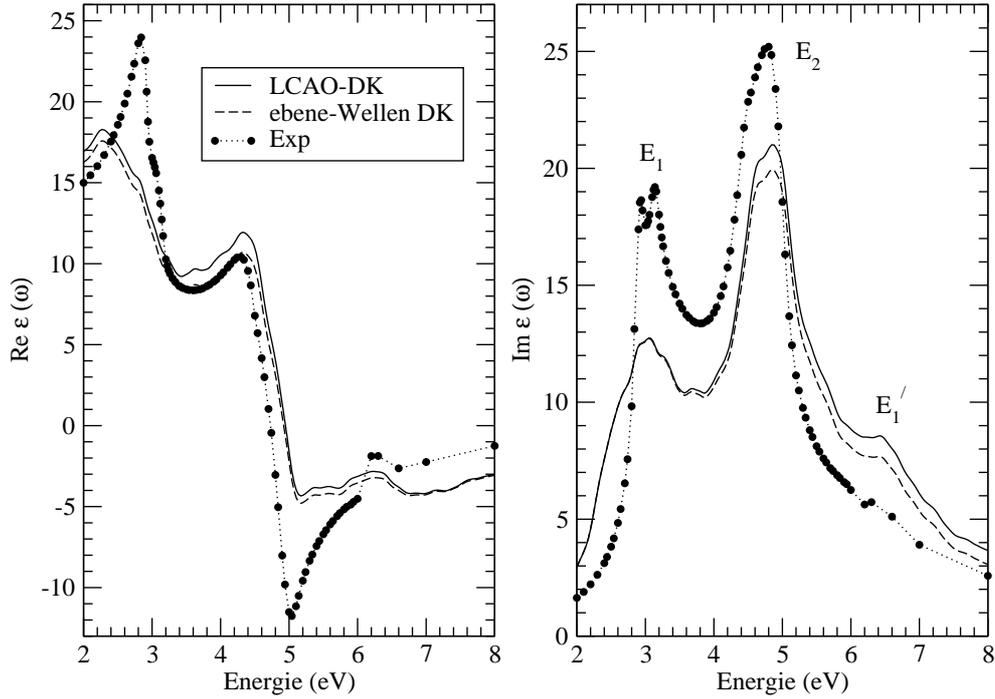


Abbildung 5.11: Realteil und Imaginärteil der DK von *GaAs* in ebene-Wellen-Darstellung (gestrichelte Kurven) und LCAO-Darstellung (durchgezogene Kurven) mit einem Basissatz aus 9 Funktionen pro Atom. Die theoretischen Kurven wurden um 0.6 eV zu höheren Energien verschoben.

und Abschnitt 5.4.2, Bild 5.8) zeigt eine gute Übereinstimmung der Peakpositionen, die in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Die unterschiedlichen Peakhöhen ergeben sich durch die verschiedenen Werte für die Anzahl der \vec{k} -Punkte, der Auflösung η und des Wellenvektors \vec{q} . Erstaunlicherweise ist die Gewichtung der Peaks in der Rechnung mit dem kleinsten Basissatz in der besten Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Breite des E_1 -Peaks rührt von der Aufspaltung der Valenzbänder her, ist also durch Rechenungenauigkeit begründet.

Schließlich komme ich zum eigentlichen Ziel dieses Abschnittes, der Bestimmung der DK aus der Greenschen Funktion. Die Rechnung folgt der Formel 5.77 sowie der anschließenden Transformation auf die ebene-Wellen-Basis nach 5.68. Das Energieintegral wird mit insgesamt $N_{\omega'} = 432$ Punkten berechnet. Diese sind für die Auflösung von $2\eta = 0.3$ eV erforderlich. Das Integral über die Brillouin-Zone ist dann bereits mit 2129 \vec{k} -Vektoren nahezu auskonvergiert. Der Wellenvektor beträgt $\vec{q} = (0.001, 0, 0)\frac{2\pi}{a}$. In Abbildung 5.12 ist die so berechnete DK sowie Rechnungen nach Formel 5.66 und für $\vec{q} = 0$ nach Formel 5.43 dargestellt. In den letzten beiden Rechnungen werden Wellenfunktionen benutzt. Die Übereinstimmung der beiden Kurven für $\vec{q} = (0.001, 0, 0)\frac{2\pi}{a}$ ist hervorragend. Nur für

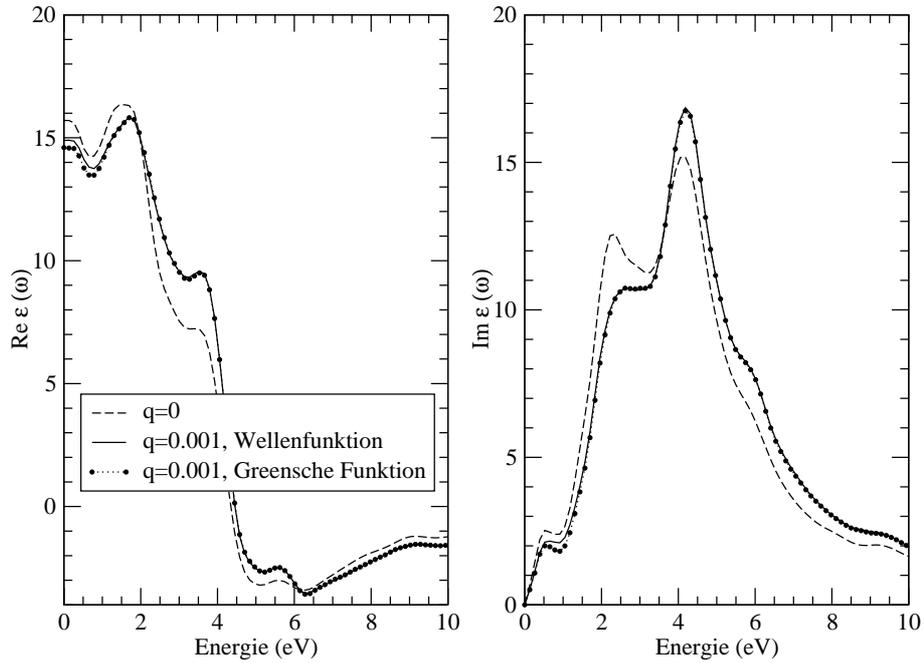


Abbildung 5.12: Realteil und Imaginärteil der DK von *GaAs*. Die gestrichelte und die durchgezogene Kurve sind aus Wellenfunktionen für $\vec{q} = 0$ bzw. $\vec{q} = (0.001, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$ berechnet worden. Die gepunktete Kurve mit Kreisen resultiert aus der Rechnung mit Greenschen Funktionen.

Energien $\omega < 1$ eV sind geringe Abweichungen zu erkennen. Im Vergleich mit der Abbildung 5.11, die auf dem gleichen Basissatz beruht, sind diese Kurven weniger strukturiert, da die Verbreiterung η größer ist. Daher ist der E_1 -Peak abgeschwächt und der E'_1 -Peak nicht mehr zu sehen. Die Schulter in $\text{Im}\epsilon$ bei 0.8 eV ist auf den zu kleinen Satz von \vec{k} -Punkten zurückzuführen. Sie findet sich bei allen Varianten zur Berechnung der DK und verschwindet mit zunehmender Anzahl von \vec{k} -Punkten.

Kapitel 6

Halbraum

In diesem Kapitel wird die Berechnung der elektronischen Struktur eines Kristalls mit Oberfläche beschrieben. Die Oberflächennormale zeigt in die z -Richtung; in der x,y -Ebene wird Periodizität vorausgesetzt. Die Kristalloberfläche kann auf drei Weisen modelliert werden:

Filmgeometrie: Es wird eine begrenzte Anzahl von Atomlagen, die in x - und y -Richtung unendlich ausgedehnt sind, übereinander gestapelt. Diese Schicht ist oben und unten von Vakuum begrenzt, so dass sie zwei Oberflächen hat.

Superzellen: Wie bei der Filmmethode wird der Festkörper durch Atomlagen aufgebaut. Durch periodische Wiederholung der Anordnung von Atom- und Vakuumschichten wird dreidimensionale Periodizität wie bei einem Volumenkristall erreicht. Dies ist in Abbildung 6.1 skizziert.

Halbraum: Der dreidimensionale Raum wird in die Hälften $z \leq 0$ und $z > 0$ aufgeteilt. Der Kristall befindet sich im Gebiet $z \leq 0$. Im Gegensatz zu der Film- und Superzellegeometrie gibt es also nur eine Oberfläche. Die Einheitszelle ist - wie bei der Filmmethode - in der z -Richtung nicht beschränkt.

Die meisten Rechnungen werden in der Superzellegeometrie ausgeführt, da existierende Volumenprogramme verwendet werden können. Nachteilig ist die Existenz der zwei Oberflächen, so dass z.T. sehr dicke Atom- und Vakuumschichten nötig sind, um deren Entkopplung zu erreichen. Die Behandlung von polaren Oberflächen ist schwierig und verlangt die Modifikation einer Oberfläche, um Konvergenz der Selbstkonsistenzschleife zu erzielen. In der weniger verwendeten Filmmethode muss ebenfalls eine genügend große Zahl von Atomlagen verwendet werden. Die Vakuumschicht ist hingegen unendlich ausgedehnt. Daher ist die Einheitszelle genau wie bei der Halbraumgeometrie nur parallel zur Oberfläche periodisch.

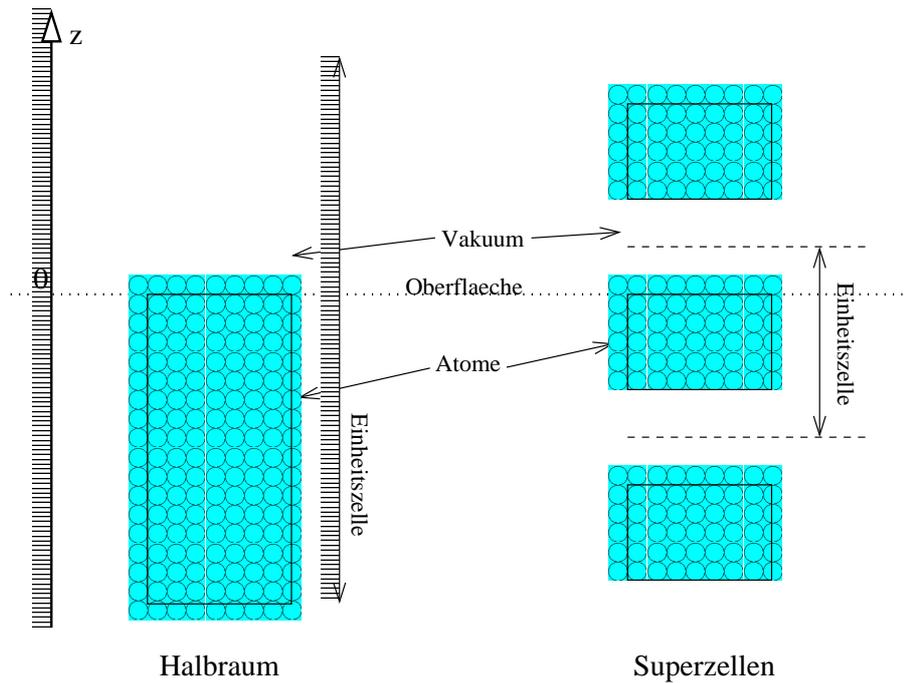


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Halbraumes und der Superzellengeometrie

Die Berechnung der optischen Eigenschaften von Kristalloberflächen ist mit der Superzellenmethode möglich. Als Observable kann z.B. das RAS (*Reflection-Anisotropy-Spectroscopy*)-Signal aus der Oberflächen-DK berechnet und mit dem Experiment verglichen werden [44].

In dieser Arbeit wird die Oberfläche durch einen halbunendlichen Kristall modelliert. Dies ist notwendig, da die Ergebnisse in einem bestehenden Photoemissionsprogramm weiterverwendet werden sollen und dieses die Halbraumgeometrie benötigt. Weiterhin ist der Halbraum ein realistisches Modell der Wirklichkeit, da es nur eine Oberfläche gibt. Wie in jeder Volumenrechnung werden nur die endliche Größe und Gitterfehler eines realen Kristalls vernachlässigt. In den nächsten Abschnitten beschreibe ich die Berechnung der elektronischen Struktur und der optischen Eigenschaften eines halbunendlichen Kristalls.

6.1 Die elektronische Struktur eines halbunendlichen Kristalls

Die Bestimmung der elektronischen Struktur des Halbraumes verläuft zum größten Teil wie bei dem Volumenprogramm, siehe Abschnitt 4.1. Da jedoch wegen der unbegrenzten Einheitszelle die Hamilton- und Überlappmatrix von unendlicher

Dimension sind, können weder Wellenfunktionen noch Eigenenergien berechnet werden. Durch die Verwendung lokalisierter Basisfunktionen sind die Matrizen aber banddiagonal, so dass auf iterativem Wege die Greensche Matrix bestimmt werden kann. Aus der Spektraldarstellung 5.31 folgt für $\eta \rightarrow 0$ mithilfe der Dirac-Identität (P bezeichnet den Hauptwert)

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{E - E' + i\eta} = P \frac{1}{E - E'} - i\pi\delta(E - E') \quad (6.1)$$

die lokale Zustandsdichte

$$D(\vec{r}, E) = 2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \delta(E - E_{n\vec{k}}) = -\frac{2}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} G(\vec{r}, \vec{r}, E) . \quad (6.2)$$

Damit kann man die Zustandsdichte $D(E)$ und die Teilchendichte $\varrho(\vec{r})$ durch Integration über den Ort bzw. die Energie bestimmen:

$$D(E) = 2 \sum_{n\vec{k}} \delta(E - E_{n\vec{k}}) = -\frac{2}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int d^3r G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (6.3)$$

$$\varrho(\vec{r}) = 2 \sum_{n\vec{k}}^{\text{occ.}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 = -\frac{2}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE G(\vec{r}, \vec{r}, E) . \quad (6.4)$$

Um diese Formeln auf Matrixgleichungen abzubilden, muss eine Basis eingeführt werden, die der verringerten Periodizität des Halbraumes Rechnung trägt. Analog zu den Volumen-Bloch-Summen 3.3 definiere ich daher die Basisfunktionen folgendermaßen:

$$\varphi_{i\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{\vec{R}_{\parallel}} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} u_i(\vec{r} - \vec{R}_{\parallel} - \vec{\tau}_i) . \quad (6.5)$$

Die Summe geht über die Gittervektoren $\vec{R}_{\parallel} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, $n, m \in \mathbb{Z}$. Die primitiven Translationsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 spannen das zweidimensionale Gitter der Oberfläche auf. Die Basisvektoren $\vec{\tau}_i$ geben die Position der Atome im Einheitsstab an. Der Bloch-Vektor \vec{k}_{\parallel} liegt in der Oberflächen-Brillouin-Zone (OBZ). Zur Berechnung der elektronischen Struktur kann er auf den irreduziblen Teil eingeschränkt werden. Ich benutze die *special points*, die von Cunningham in [45] angegeben werden oder berechne Integrationspunkte nach der Methode von Verne et al. [46]. Damit ist die Zustandsdichte

$$D(E) = -\frac{2}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \text{Spur} \left[\underline{\underline{S}}(\vec{k}_{\parallel}) \underline{\underline{G}}(\vec{k}_{\parallel}, E) \right] . \quad (6.6)$$

Die Greensche Matrix ist durch 5.78 definiert, wobei $\omega = E + i\eta$ ist. Die Elemente der Hamilton- und Überlappmatrix werden wie im Volumenfall durch numerische Integration als Summe über *Good-Lattice-Points*, die im Einheitsstab

verteilt sind, berechnet. Die Integration der Zustandsdichte bis zur Fermi-Energie ergibt die Anzahl der Elektronen im System. Da diese bekannt ist, kann man so die Fermi-Energie bestimmen. Ebenso wie für die numerische Berechnung der Teilchendichte ist es günstiger, die Pole der Greenschen Funktion zu umgehen, indem man den Integrationsweg auf die komplexe Ebene ausdehnt. Wenn der Weg C alle besetzten Energien umschließt, so gilt:

$$\varrho(\vec{r}) = \frac{1}{\pi i} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \sum_{ii'} \varphi_{ik_{\parallel}}(\vec{r}) \oint_C G_{ii'}(\vec{k}_{\parallel}, \omega) d\omega \varphi_{i'k_{\parallel}}^*(\vec{r}) . \quad (6.7)$$

Wegen der Relation $G(\vec{r}, \vec{r}, \omega^*) = G^*(\vec{r}, \vec{r}, \omega)$ kann die Integration auf eine Halbebene beschränkt werden. Die Berechnung des Potentials aus der Ladungsdichte wird in dem nächsten Abschnitt beschrieben. Zunächst erläutere ich das Verfahren, mit dem die Greensche Matrix bestimmt wird.

Für die Berechnung der Greenschen Matrix eines halbumendlichen Kristalls wurden in der Vergangenheit mehrere Algorithmen entwickelt. Einige Verfahren gehen von der Lösung des Volumenproblems aus, um mittels der Dyson-Gleichung [47, 48] oder Streutheorie [49] die Oberflächeneffekte zu erfassen. Andere Verfahren führen über ein Rekursionsverfahren zu einer Kettenbruchentwicklung der Greenschen Matrix [50]. In mehreren Methoden werden Wellenfunktionen oder die Greensche Funktion des Halbraumes an Lösungen des Volumens angepasst („*matching*“) [51, 52]. In unserer Arbeitsgruppe hat sich ein Renormierungsverfahren etabliert, das auf [53] und [54] zurückgeht. Es erlaubt die iterative Bestimmung aller Elemente der Greenschen Matrix mit einem einfachen und effizienten Algorithmus ohne vorherige Lösung des Volumenproblems. Die aufwendige Iteration der Dyson-Gleichung wird ebenso vermieden wie die notorisch instabilen *matching*-Verfahren. Ein Nachteil der Green-Funktions-Methoden gegenüber den Wellenfunktionsmethoden ist, dass die Greensche Funktion nicht nur für jeden Bloch-Vektor \vec{k}_{\parallel} , sondern auch für jede Energie E neu berechnet werden muss. Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Renormierungsverfahrens findet sich in [54] und insbesondere [55], so dass ich darauf verzichten kann und nur auf die hier relevanten Details eingehe.

Die Darstellung der Hamilton- und Überlappmatrix in der Basis 6.5 führt zu Banddiagonalität, da die Reichweite der Schichten-Bloch-Summen in z-Richtung beschränkt ist:

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{00}^s & \underline{\underline{H}}_{01}^s & 0 & 0 & \dots \\ \underline{\underline{H}}_{10}^s & \underline{\underline{H}}_{11} & \underline{\underline{H}}_{01} & 0 & \dots \\ 0 & \underline{\underline{H}}_{10} & \underline{\underline{H}}_{11} & \underline{\underline{H}}_{01} & \dots \\ 0 & 0 & \underline{\underline{H}}_{10} & \underline{\underline{H}}_{11} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{ebenso für } \underline{\underline{S}}) . \quad (6.8)$$

Die Oberfläche beeinflusst sowohl die Basisfunktionen (aufgrund der veränderten Geometrie und eventuell auch Stöchiometrie) als auch das Potential. Diese

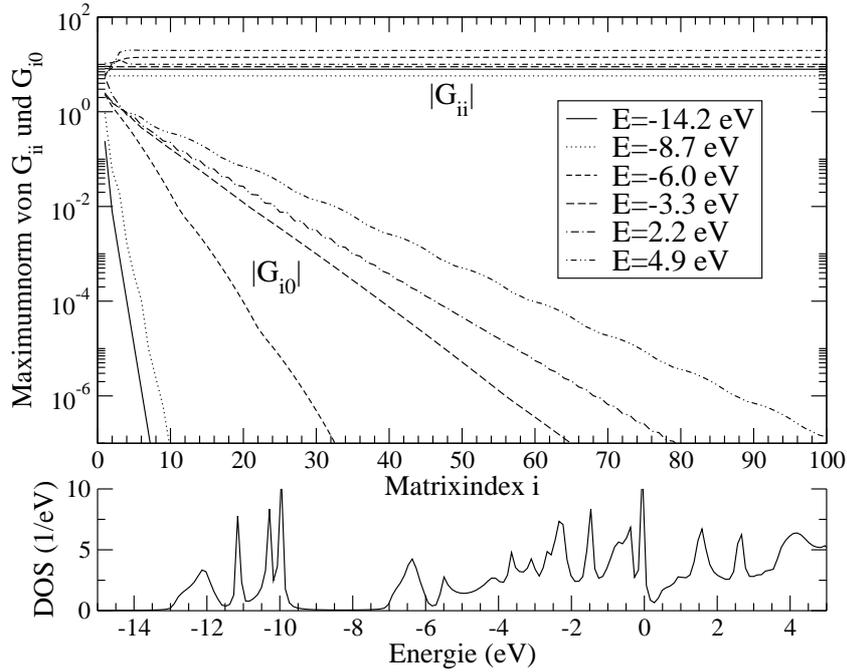


Abbildung 6.2: Oberes Bild: Norm der \underline{G}_{i0} - und \underline{G}_{ii} -Blöcke der Greenschen Matrix von *GaAs* über dem Index i für $\vec{k}_{\parallel} = 0$ und verschiedene Energien. Unteres Bild: Zustandsdichte für $\vec{k}_{\parallel} = 0$ bezogen auf die Fermi-Energie.

Effekte nehmen in das Volumen hinein ab, so dass sich die Matrizen \underline{H}_{11} und $\underline{H}_{01} = \underline{H}_{10}^+$ wiederholen. Die Dimension der Oberflächenmatrix (bezeichnet mit dem Superscript s) \underline{H}_{00}^s ist im allgemeinen größer als die Dimension der Volumenmatrizen. Daher sind die Nebendiagonalen \underline{H}_{01}^s und \underline{H}_{10}^s nicht quadratisch. Die Greensche Matrix ist in die gleiche Blockstruktur aufteilbar, hat aber nicht die gleiche Bandbreite:

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} \underline{G}_{00} & \underline{G}_{01} & \underline{G}_{02} & \underline{G}_{03} & \cdots \\ \underline{G}_{10} & \underline{G}_{11} & \underline{G}_{12} & \underline{G}_{13} & \cdots \\ \underline{G}_{20} & \underline{G}_{21} & \underline{G}_{22} & \underline{G}_{23} & \cdots \\ \underline{G}_{30} & \underline{G}_{31} & \underline{G}_{32} & \underline{G}_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (6.9)$$

Der Renormierungsalgorithmus erlaubt die sukzessive Berechnung aller Blöcke \underline{G}_{ij} der Greenschen Matrix. Der Einfluss der Oberfläche auf die Diagonalelemente \underline{G}_{ii} verschwindet für $i \rightarrow \infty$. Daher ist zur Berechnung der Spur in der Zustandsdichte 6.6 nur eine begrenzte Anzahl von Summanden $\underline{S}(\vec{k}_{\parallel}) \underline{G}(\vec{k}_{\parallel}, E)$ zu berücksichtigen. Alle weiteren tragen nur Volumenanteile bei und sind daher nicht von Interesse.

Für die Greensche Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ ist bekannt, dass sie für große Abstände $d = |\vec{r} - \vec{r}'|$ schneller als quadratisch in d gegen Null geht [56]. Dieses Verhalten überträgt sich auf die Greensche Matrix, die daher banddiagonal ist. In Abbildung 6.2 ist für *GaAs* die Norm von $\underline{\underline{G}}_{i0}$ über dem Index i für verschiedene Energien am Γ -Punkt logarithmisch dargestellt. Offensichtlich geht $\underline{\underline{G}}_{i0}$ exponentiell gegen Null, wobei der Exponent davon abhängt, wie groß die Zustandsdichte für diese Energie und diesen Wellenvektor ist. Die Zustandsdichte ist in dem unteren Teil des Bildes gezeigt. Die Details der Rechnung werden in Abschnitt 6.3 beschrieben. In Abbildung 6.2 ist weiterhin der Diagonalblock $\underline{\underline{G}}_{ii}$ dargestellt. Das Erreichen des Volumenwertes hängt ebenfalls von der Energie und dem Wellenvektor ab. Physikalisch beruht die Banddiagonalität auf der Interpretation der Greenschen Funktion als Propagator: $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ beschreibt für $\omega > E_{Fermi}$ ($\omega < E_{Fermi}$) die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron (Loch) der Energie ω am Ort \vec{r}' zu erzeugen und am Ort \vec{r} zu vernichten. Dies ist umso unwahrscheinlicher, je größer der Abstand von \vec{r} und \vec{r}' ist und je weniger Zustände zur Verfügung stehen.

In dem nächsten Abschnitt gehe ich auf die Berechnung des Coulombpotentials in der vorliegenden Halbraumgeometrie ein und demonstriere danach die Anwendung der vorgestellten Theorie an zwei Beispielen. Es wird gezeigt, dass die berechnete Oberflächenbandstruktur sowohl für einen Halbleiter als auch für ein Metall in guter Übereinstimmung mit anderen *ab initio* Rechnungen ist.

6.2 Lösung der Poisson-Gleichung

Wie im Volumenfall wird von der Dichte der Valenzelektronen 6.7 die Überlagerung der atomaren Valenzdichten ϱ_{val}^{at} abgezogen

$$\delta\varrho(\vec{r}) = \varrho(\vec{r}) - \varrho_{val}^{at}(\vec{r}) \quad (6.10)$$

und an den *Good-Lattice-Points* \vec{r} tabelliert. Wegen der zweidimensionalen Periodizität kann die Poisson-Gleichung

$$\Delta\delta V(\vec{r}) = 4\pi\delta\varrho(\vec{r}) \quad (6.11)$$

durch Entwicklung von δV und $\delta\varrho$ in eine Fourier-Reihe auf eine gewöhnliche Differentialgleichung transformiert werden. Durch Einsetzen von

$$\delta V(\vec{r}_{\parallel}, z) = \sum_{\vec{G}_{\parallel}} e^{i\vec{G}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) \quad (6.12)$$

und

$$\delta\varrho(\vec{r}_{\parallel}, z) = \sum_{\vec{G}_{\parallel}} e^{i\vec{G}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \delta\varrho(\vec{G}_{\parallel}, z) \quad (6.13)$$

in die Poisson-Gleichung ergibt sich

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \vec{G}_{\parallel}^2\right) \delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) = 4\pi \delta \varrho(\vec{G}_{\parallel}, z). \quad (6.14)$$

Die reziproken Gittervektoren $\vec{G}_{\parallel} = n\vec{b}_1 + m\vec{b}_2$, $n, m \in \mathbb{Z}$ werden durch die primitiven Translationsvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 des reziproken Gitters aufgespannt. Die Fourier-Transformierte ist durch ein Integral über die Oberflächeneinheitszelle mit Fläche $S = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ gegeben:

$$\delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) = \frac{1}{S} \int_S e^{-i\vec{G}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \delta V(\vec{r}_{\parallel}, z) d^2 r_{\parallel} \quad (6.15)$$

$$\delta \varrho(\vec{G}_{\parallel}, z) = \frac{1}{S} \int_S e^{-i\vec{G}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \delta \varrho(\vec{r}_{\parallel}, z) d^2 r_{\parallel}. \quad (6.16)$$

Die Randbedingungen für die Differentialgleichung 6.14 lauten:

1. Konstantes Potential im Vakuum: $\delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) = \text{const.}$ für $z \rightarrow \infty$.
2. Periodizität im Volumen: $\delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) = \delta V(\vec{G}_{\parallel}, z + H)$ für $z \rightarrow -\infty$.

H sei die Höhe einer Volumenzelle und damit die Periodizitätslänge in z -Richtung im Volumen. Die Differentialgleichung kann durch Diskretisierung gelöst werden. Dies ist im Rahmen meiner Implementation jedoch unpraktisch, da die Dichte nur auf den Integrationspunkten vorliegt und das Potential auch nur an diesen Punkten benötigt wird. Diese Integrationspunkte sind aber nicht in Schichten (\vec{r}_{\parallel}, z) eingeteilt, wie es für die zweidimensionalen Fouriertransformationen und Diskretisierung in z -Richtung nötig ist. Um dieses Problem zu umgehen, verwende ich einen Trick, der in [57] beschrieben wird und sich an die Superzellenmethode anlehnt. Dabei wird ausgenutzt, dass das Potential im Vakuum schnell gegen eine Konstante geht und im Kristall nur in einer dünnen Schicht nahe der Oberfläche von der periodischen Lösung abweicht. Dadurch werden zwei Größen definiert:

1. $z_0 > 0$ ist gegeben durch: $\delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) = \text{const.}$ für $z \geq z_0$.
2. $L > 0$ ist gegeben durch: $\delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) = \delta V^b(\vec{G}_{\parallel}, z)$ für $z \leq z_0 - \frac{L}{2}$.

Dabei ist δV^b das Volumenpotential. Außerdem sollen z_0 und $L/2$ ganzzahlige Vielfache von H und $L > 2z_0$ sein. Mit der Definition

$$\Delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) = \begin{cases} \delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) - \delta V^b(\vec{G}_{\parallel}, z) & \text{für } z \leq z_0 \\ \delta V(\vec{G}_{\parallel}, 2z_0 - z) - \delta V^b(\vec{G}_{\parallel}, 2z_0 - z) & \text{für } z > z_0 \end{cases} \quad (6.17)$$

erhält man eine Funktion, die nur in dem Bereich $[z_0 - \frac{L}{2}, z_0 + \frac{L}{2}]$ von Null verschieden ist und Spiegelsymmetrie zum Punkt z_0 zeigt. Durch periodisches Fortsetzen von $\Delta V(\vec{G}_{\parallel}, z)$, also der Definition einer weiteren Funktion

$$\Delta V'(\vec{G}_{\parallel}, z) = \sum_{\vec{G}_{\perp}} e^{i\vec{G}_{\perp} \cdot z} \Delta V'(\vec{G}_{\parallel}, \vec{G}_{\perp}) \quad (6.18)$$

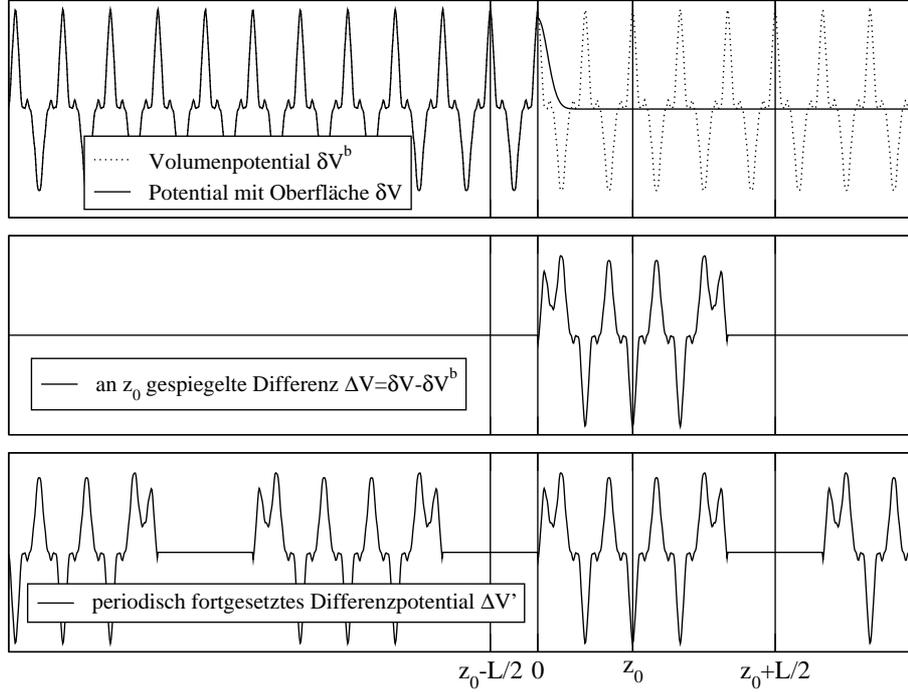


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung einer Fourier-Komponenten der Differenzpotentiale $\delta V^b(\vec{G}_{\parallel}, z)$ und $\delta V(\vec{G}_{\parallel}, z)$ über der z -Achse (oberes Bild). In der Mitte ist das an z_0 gespiegelte Differenzpotential $\Delta V(\vec{G}_{\parallel}, z)$ skizziert. Das untere Bild enthält die periodisch fortgesetzte Differenz $\Delta V'(\vec{G}_{\parallel}, z)$.

mit

$$\Delta V'(\vec{G}_{\parallel}, \vec{G}_{\perp}) = \frac{1}{L} \int_{z_0 - \frac{L}{2}}^{z_0 + \frac{L}{2}} e^{-iG_{\perp}z} \Delta V(\vec{G}_{\parallel}, z) dz, \quad (6.19)$$

kann man schließlich die Differentialgleichung 6.14 lösen:

$$\Delta V'(\vec{G}) = -\frac{4\pi}{G^2} \Delta \varrho'(\vec{G}). \quad (6.20)$$

Dabei sind $\vec{G}_{\perp} = \hat{z} \frac{2\pi}{L} k$, $k \in \mathbb{Z}$ und $\vec{G} = \vec{G}_{\parallel} + \vec{G}_{\perp}$. Für die Dichte gelte eine entsprechende Reihe von Definitionen. In Abbildung 6.3 sind die Funktionen δV , δV^b , ΔV und $\Delta V'$ skizziert.

Das gesuchte Potential δV ist damit

$$\delta V(\vec{r}) = -4\pi \sum_{\vec{G} \neq 0} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \frac{\delta \varrho(\vec{G})}{G^2}. \quad (6.21)$$

Der $\vec{G} = 0$ Summand entfällt, da der Mittelwert von $\delta\rho$ verschwindet. Die Fourier-Transformierte von $\delta\rho$ kann wegen der Spiegelsymmetrie von $\Delta\rho$ zu z_0 durch ein Integral über das Gebiet $S \times [z_0 - \frac{L}{2}, z_0]$ berechnet werden:

$$\delta\rho(\vec{G}) = \delta\rho^b(\vec{G}) + \Delta\rho'(\vec{G}) \quad (6.22)$$

$$= \frac{1}{LS} \int_S \int_{z_0 - \frac{L}{2}}^{z_0 + \frac{L}{2}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} (\delta\rho^b(\vec{r}) + \Delta\rho(\vec{r})) d^3r \quad (6.23)$$

$$= \frac{1}{LS} \int_S \int_{z_0 - \frac{L}{2}}^{z_0} e^{-i\vec{G}_{\parallel}\cdot\vec{r}_{\parallel}} (e^{-iG_{\perp}z} + e^{-iG_{\perp}(2z_0-z)}) \delta\rho(\vec{r}) d^3r . \quad (6.24)$$

Da $z_0 - \frac{L}{2}$ und z_0 ganzzahlige Vielfache von H sind, geht das Raumintegral über vollständige Volumenzellen und die Oberflächenzelle und kann daher durch eine Summe über die *Good-Lattice-Points* approximiert werden. Eine Aufteilung des Raumes in Schichten parallel zur Oberfläche ist also nicht nötig.

6.3 Oberflächenbandstruktur von $GaAs(110)$

Die (110)-Oberfläche von $GaAs$ ist eine nicht-polare Oberfläche, enthält also gleich viele Arsen- und Galliumatome in der obersten Lage. In Abbildung 6.4 sind die obersten zwei Einheitszellen sowie die Anordnung der Atome in den ersten beiden Lagen abgebildet. Da für die obersten Atome Bindungspartner fehlen, kommt es zu einer Relaxation, d.h. Abweichungen der Atompositionen von den idealen Orten ohne Veränderung der Periodizität.

Die zweidimensionale Einheitszelle wird durch die Vektoren

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= (1, 0)a \\ \vec{a}_2 &= (0, 1/\sqrt{2})a \end{aligned}$$

aufgespannt. Die experimentelle Gitterkonstante beträgt

$$a = 10.683 a_{Bohr} = 5.653 \text{ \AA} .$$

Die Basisvektoren der obersten Zelle sind nach [58]:

$$\begin{aligned} \vec{r}_{As,0}^s &= (0.959, 0, 0.0289)a \\ \vec{r}_{As,1}^s &= (0.5, 0.354, -0.359)a \\ \vec{r}_{Ga,0}^s &= (0.159, 0.354, -0.0931)a \\ \vec{r}_{Ga,1}^s &= (0.75, 0, -0.348)a . \end{aligned}$$

Diese gemessenen Werte werden von Gesamtenergierechnungen im wesentlichen bestätigt [59, 60]. In der nächsten Zelle sind die Atome an den idealen Orten:

$$\vec{r}_{As,0}^b = (1, 0, -\sqrt{2}/2)a$$

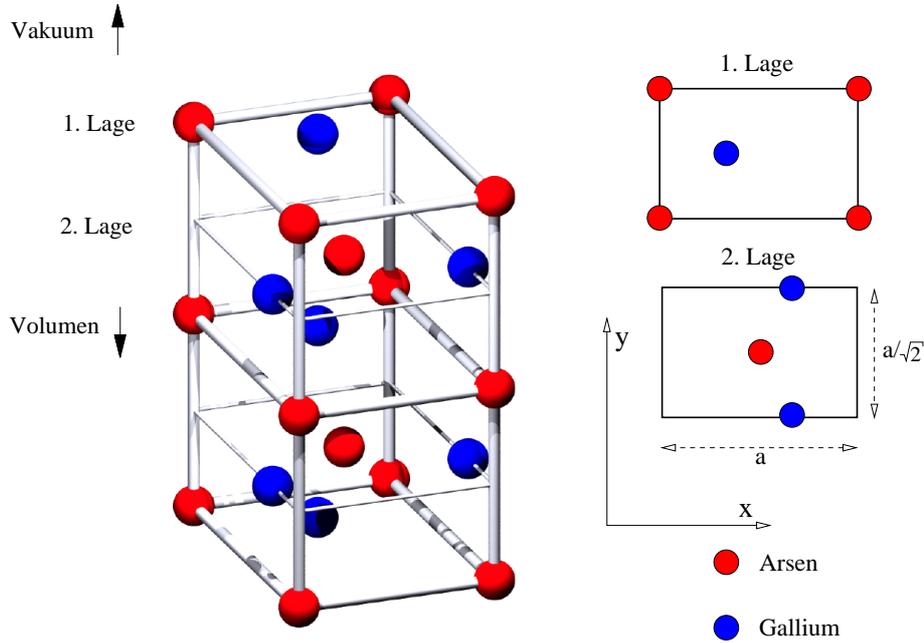


Abbildung 6.4: Geometrie der idealen, nicht relaxierten (110)-Oberfläche von *GaAs*

$$\begin{aligned}\vec{\tau}_{As,1}^b &= (0.5, \sqrt{2}/4, -3\sqrt{2}/4)a \\ \vec{\tau}_{Ga,0}^b &= (0.25, \sqrt{2}/4, -\sqrt{2}/2)a \\ \vec{\tau}_{Ga,1}^b &= (0.75, 0, -3\sqrt{2}/4)a .\end{aligned}$$

Alle weiteren Basisvektoren im Einheitsstab folgen aus den $\vec{\tau}^b$ Werten durch Translation um $(0, 0, -H)$ mit $H = a/\sqrt{2}$. Zur Berechnung der elektronischen Struktur ist es genau wie im Volumen sinnvoll, Basisfunktionen zwischen den Atomen zu lokalisieren. Durch die Relaxation der obersten Atome sind die Positionen der *off-site*-Funktionen nicht genau bestimmt. Ich platziere sie in der obersten Einheitszelle an folgende Orte:

$$\begin{aligned}\vec{\tau}_0^s &= (0.459, 0, 0)a \\ \vec{\tau}_1^s &= (-0.0414, 0.354, -0.359)a \\ \vec{\tau}_2^s &= (0.659, 0.354, 0)a \\ \vec{\tau}_3^s &= (0.25, 0, -0.348)a \\ \vec{\tau}_4^s &= (0.5, 0.354, 0.354)a \\ \vec{\tau}_5^s &= (0.75, 0, 0.354)a \\ \vec{\tau}_6^s &= (0, 0.354, 0.354)a \\ \vec{\tau}_7^s &= (0.25, 0, 0.354)a ,\end{aligned}$$

so dass die nächsten umliegenden Atome ungefähr gleich weit entfernt sind. Die

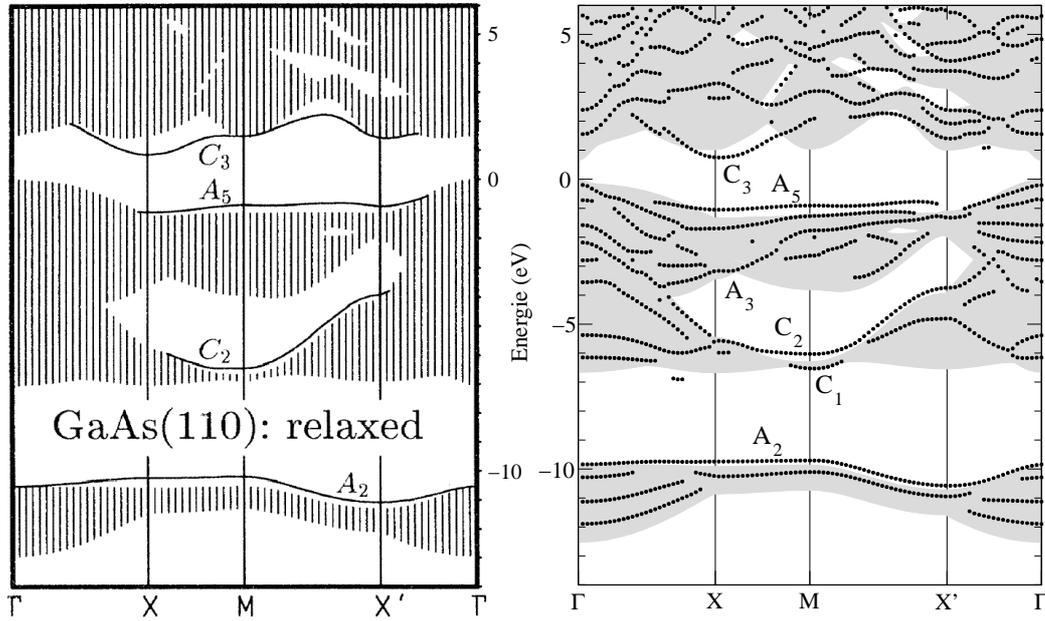


Abbildung 6.5: Oberflächenbandstruktur von $GaAs(110)$ nach Sabisch et al. (links) und dieser Arbeit (rechts). Die Fermi-Energie ist in beiden Fällen bei 0 eV.

obersten vier dieser Funktionen liegen bereits im Vakuum und sind für eine genaue Berechnung der Austrittsarbeit erforderlich. Im Volumen liegen die *off-site*-Funktionen wieder an den idealen Orten:

$$\begin{aligned}
 \vec{\tau}_0^b &= (0.5, 0, -\sqrt{2}/2)a \\
 \vec{\tau}_1^b &= (0, \sqrt{2}/4, -3\sqrt{2}/4)a \\
 \vec{\tau}_2^b &= (0.75, \sqrt{2}/4, -\sqrt{2}/2)a \\
 \vec{\tau}_3^b &= (0.25, 0, -3\sqrt{2}/4)a .
 \end{aligned}$$

Die Verwendung der $4s$ -, $4p$ - und $4d$ -Orbitale von Gallium und Arsen sowie s -, p - und d -*off-site*-Funktionen führt auf Matrixdimensionen von $dim^s = 180$ für die Oberflächenblöcke und $dim^b = 72$ für die Volumenblöcke. Die Berechnung der Zustandsdichte nach Formel 6.6 und Bestimmung der Peaks ergibt die Oberflächenbandstruktur, die in Abbildung 6.5 auf der rechten Seite dargestellt ist. Hinterlegt ist die projizierte Volumenbandstruktur, d.h. die Eigenwerte des Volumenkristalls für ein gegebenes $\vec{k}_{||}$ aus der Oberflächen-Brillouin-Zone und alle \vec{k}_{\perp} aus der 1. Brillouin-Zone des Volumens. Man erkennt vier Oberflächenzustände, die nicht innerhalb der projizierten Volumenbandstruktur liegen:

A_2 beruht auf den Arsen-4s-Orbitalen und erscheint schwach dispersiv an der Kante der projizierten Volumenbandstruktur in der heteropolaren Bandlücke.

C_2 leitet sich von den Gallium-4s-Orbitalen ab, liegt in dem sogenannten *stomach gap* und zeigt recht starke Dispersion.

A_5 liegt nahezu waagrecht in der fundamentalen Bandlücke und taucht nur in der Umgebung des Γ -Punktes in die projizierte Volumenbandstruktur ein. Er besteht aus den Arsen- p_y - und p_z -Orbitalen, die in das Vakuum hineinreichen. Aufgrund der Oberfläche fehlen diesem Zustand Bindungspartner, weshalb A_5 den Namen *dangling bond* hat.

C_3 ist ein unbesetzter Zustand, der von den Gallium- p -Orbitalen abgeleitet ist.

In älteren Rechnungen, vor allem nach der *tight-binding*-Methode, erscheinen die Zustände C_1 und A_3 als Oberflächenzustände in der heteropolaren Bandlücke bzw. dem *stomach gap*. C_1 leitet sich von den Gallium-4s-Orbitalen ab. A_3 ist der schwach ausgeprägte *parallel bond*, der aus den p_x - und p_y -Orbitalen von Arsen gebildet wird. In der vorliegenden wie auch in der neueren Arbeit von Sabisch et al. [59] (1994) liegen diese Zustände vollkommen in der projizierten Volumenbandstruktur. Diese Rechnung ist in Abbildung 6.5 auf der linken Seite zu sehen. Die Übereinstimmung mit meinem Ergebnis ist sehr gut. Die Unterschiede, insbesondere die Lage des C_3 -Bandes relativ zu den Volumenbändern, rühren von der benutzten Gitterkonstanten her: Während in dieser Arbeit der experimentelle Wert von $a = 10.683 a_{Bohr}$ verwendet wird, benutzen Sabisch et al. die theoretische Gitterkonstante $a_{theo} = 10.469 a_{Bohr}$. Dies führt zu einer größeren Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Bändern. Sowohl Sabisch et al. als auch Alves et al. modellieren die Oberfläche durch eine Superzellegeometrie und benutzen Pseudopotentiale.

Neben den genannten Oberflächenzuständen sind in der rechten Bandstruktur viele Zustände innerhalb der projizierten Volumenbandstruktur zu erkennen. Dies sind zum Teil Resonanzen, also Oberflächenzustände, die an Volumenzustände ankoppeln, zum Teil auch Bandkanten der Volumenbandstruktur. Für eine eingehende Untersuchung eignet sich die lokale Zustandsdichte nach 6.2, was aber hier nicht ausgeführt werden soll.

Die Austrittsarbeit Φ ist die Energiedifferenz zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Vakuumwert des Potentials und beträgt nach dieser Rechnung $\Phi = 5.47$ eV. Das ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $\Phi_{exp} = 5.5$ eV [61]. Dieses Resultat darf aber nicht überbewertet werden, da aufgrund der LDA sowohl das Potential im Vakuum als auch derartige Energiedifferenzen fragwürdig sind. So finden Alves et al. einen Wert von $\Phi = 5.0$ eV.

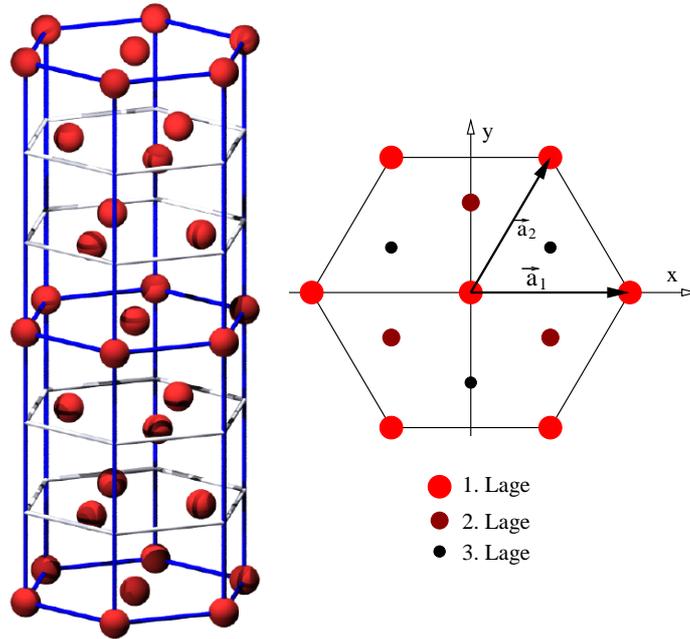


Abbildung 6.6: Geometrie der (111)-Oberfläche von Kupfer

6.4 Elektronische Struktur der $Cu(111)$ -Oberfläche

Die meisten niedrig indizierten Metalloberflächen zeigen keine Rekonstruktion sondern nur eine geringe Verschiebung der obersten Atomlagen entlang der Normalen. Diese Relaxation ist für die offenen Oberflächen, wie z.B. die (100)-Oberfläche, größer als für die dichtgepackten, wie z.B. die (111)-Oberfläche eines *fcc*-Kristalls. Für $Cu(111)$ ist die Relaxation sehr gering und wird daher hier wie auch in den meisten anderen Rechnungen vernachlässigt.

Das hexagonale Oberflächengitter wird durch die Vektoren

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= (1, 0)a \\ \vec{a}_2 &= (1/2, \sqrt{3}/2)a\end{aligned}$$

aufgespannt, wobei die Gitterkonstante $a = 4.822 a_{Bohr}$ ist. Der Abstand der Atomlagen beträgt $d = \frac{\sqrt{6}}{3}a$. Die Volumeneinheit zelle mit (111)-Oberfläche wird durch drei Atomlagen gebildet, so dass die Höhe $H = \sqrt{6}a$ ist. In Abbildung 6.6 sind auf der linken Seite zwei Einheitszellen (blau umrandet) sowie rechts die Lage der Atome in der x,y-Ebene dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Anordnung in der dichtesten Kugelpackung.

Die Basisvektoren der Atome in der obersten Zelle sind:

$$\begin{aligned}\vec{\tau}_0^s &= (0, 0, 0)a \\ \vec{\tau}_1^s &= (1, \sqrt{3}/3, -\sqrt{6}/3)a\end{aligned}$$

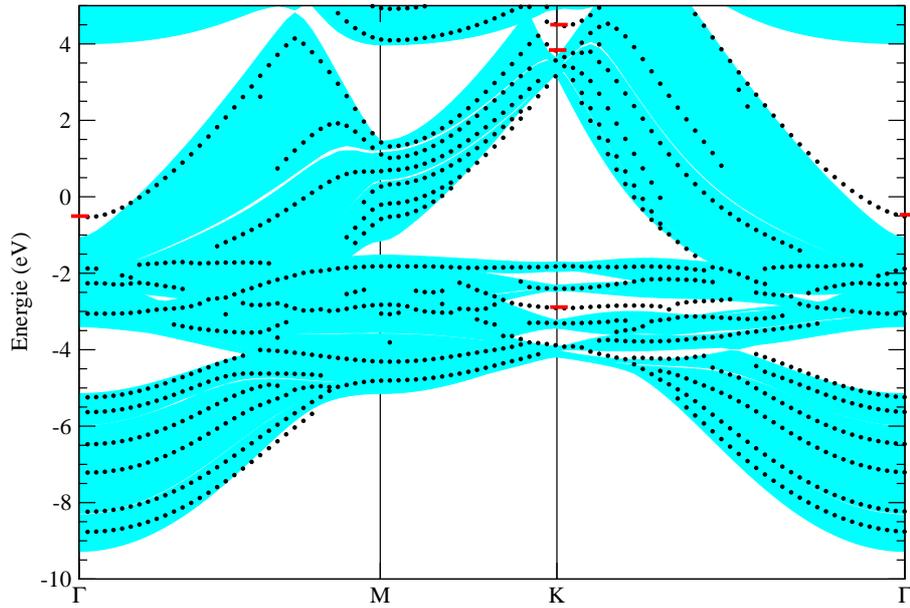


Abbildung 6.7: Oberflächenbandstruktur von Cu(111). Die roten Striche markieren die Lage von Zuständen, die mit den Werten von Euceda et al. verglichen werden.

$$\vec{\tau}_2^s = (1/2, \sqrt{3}/6, -2\sqrt{6}/3)a$$

und in der folgenden:

$$\vec{\tau}_0^b = (0, 0, -\sqrt{6})a$$

$$\vec{\tau}_1^b = (1, \sqrt{3}/3, -4\sqrt{6}/3)a$$

$$\vec{\tau}_2^b = (1/2, \sqrt{3}/6, -5\sqrt{6}/3)a .$$

Die genaue Bestimmung der Fermi-Energie eines Metalls verlangt die Berücksichtigung vieler \vec{k} -Punkte in der Oberflächen-Brillouin-Zone. Im Gegensatz zu Galliumarsenid, wo vier Punkte genügen, benutze ich für Kupfer 18 Punkte im irreduziblen Teil. Für die Lösung der Poisson-Gleichung müssen Dichte und Potential in weit mehr Fourier-Komponenten entwickelt werden als bei Galliumarsenid. Der Grund liegt in dem größeren Unterschied zwischen der Überlagerung der atomaren Dichten im Vergleich zu der tatsächlichen Dichte, da für eben diese Differenz die Poisson-Gleichung gelöst wird (siehe Gleichung 6.11). Weiterhin ist die Konvergenz der Selbstkonsistenzschleife durch Verringerung der sogenannten *mixing Parameter* zu verlangsamen, um unerwünschte Oszillationen zu verhindern.

Die Basis besteht aus den besetzten $3d$ - und $4s$ -Orbitalen und den unbesetzten $4p$ - und $4d$ -Orbitalen. Zusätzlich wird im Vakuum eine *off-site*-Funktion mit

Quelle	Γ	K	K	K
Euceda et al.	-0.58	-2.89	3.74	4.42
diese Arbeit	-0.53	-2.92	3.83	4.50

Tabelle 6.1: Energetische Lage der Oberflächenzustände von $Cu(111)$ in eV.

s -Charakter an dem Ort $\vec{r} = (1/2, \sqrt{3}/6, \sqrt{6}/3)a$ lokalisiert, um eine gute Beschreibung des Vakuums zu erzielen. Wie bei Galliumarsenid sind diese Funktionen im Vakuum nicht für eine genaue Berechnung der Oberflächenbandstruktur sondern der Austrittsarbeit erforderlich. Für die Volumenrechnung wurden die Wellenfunktionen in die $3d$ - bis $4f$ -Orbitale entwickelt und an 270 *special points* im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone berechnet. Die projizierte Volumenbandstruktur als auch die Oberflächenbandstruktur, siehe Abbildung 6.7, stimmen gut mit einer LCGO (*Linear Combination of Gaussian Orbitals*)-Superzellenrechnung von Euceda, Bylander und Kleinman [62] überein. Ein Vergleich der Energien an den hochsymmetrischen Punkten ist in der Tabelle 6.1 zusammengestellt. Neben den aufgeführten Zuständen finden Euceda et al. sowohl in $M - K$ -Richtung als auch am K -Punkt im d -Bandkomplex weitere Zustände, was von meiner Rechnung nicht bestätigt wird. Experimentelle Daten hierzu sind mir nicht bekannt. Zusätzlich zu diesen Zuständen gibt es Messungen von zwei parabelförmigen Bildladungszuständen am Γ -Punkt bei ca. 4 eV und 4.6 eV. Diese werden nicht in den LDA-Rechnungen reproduziert, da aufgrund der lokalen Dichteapproximation das Potential die falsche Asymptotik beim Übergang vom Kristall ins Vakuum aufweist. Mithilfe einer empirischen Formel für das Bildladungspotential ergeben sich diese Zustände auch in der Theorie [63]. Die Austrittsarbeit ist hingegen sehr gut in LDA berechenbar und ergibt sich in dieser Rechnung zu $\Phi = 4.88$ eV. Euceda et al. finden einen Wert von $\Phi = 5.014$ eV, und der experimentelle Wert wird in dem Buch [64] mit $\Phi_{exp} = 4.98$ eV zitiert. In diesem findet sich auch eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse für den parabelförmigen Oberflächenzustand am Γ -Punkt, siehe Abbildung 6.8. Dieser Zustand wurde mit Photoemission (Kreise), inverser Photoemission (Quadrate) und Rastertunnelmikroskopie (Kreuze) untersucht. Am Γ -Punkt beträgt die Energie dieses Zustandes -0.39 eV. Der Unterschied zu den Rechnungen kann seine Ursache in einer ungenauen Bestimmung der Fermi-Energie sowohl im Experiment als auch in der Rechnung haben. Die relative Lage zur projizierten Volumenbandstruktur wird von der Rechnung sehr gut wiedergegeben.

In Abbildung 6.9 sind Potential und Dichte für die Ebene $y = 0$ dargestellt. Diese verläuft durch die obersten Atome und zwischen den Atomen der zweiten und dritten Lage (Abbildung 6.6). Es ist zu erkennen, dass die laterale Korrugation des Potentials im Vakuum schnell verschwindet. Diese Näherung eines rein z -abhängigen Potentials ausserhalb des *muffin-tin*-Radiusses ist bei LEED (*Low Energy Electron Diffraction*)- und Photoemissionsrechnungen gebräuchlich.

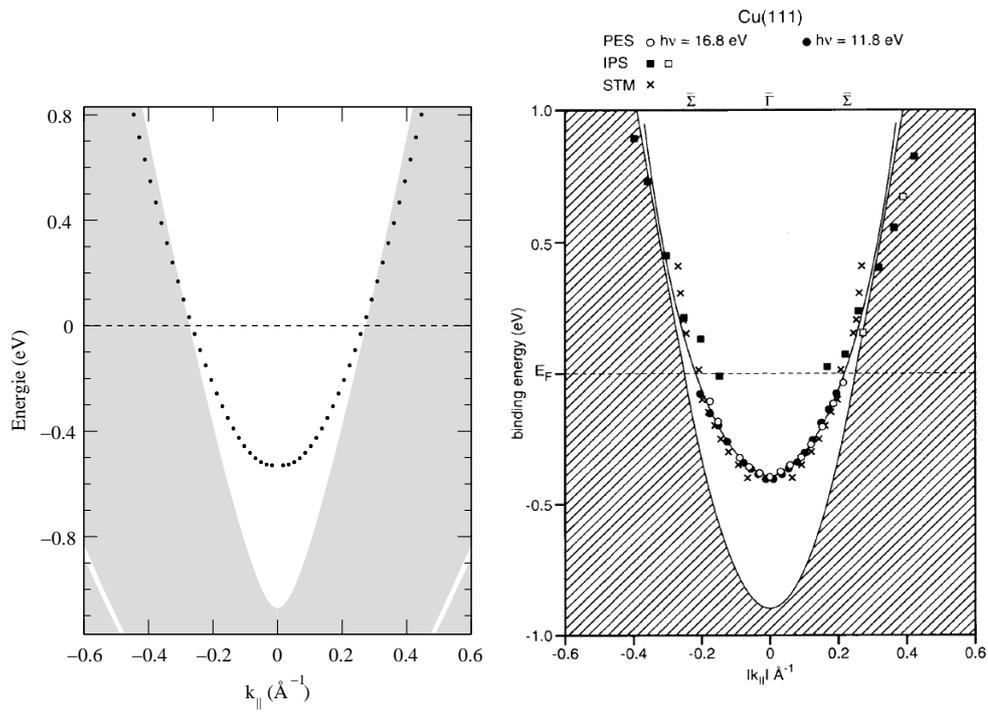


Abbildung 6.8: Der Oberflächenzustand am Γ -Punkt. Links: Rechnung. Rechts: Experiment.

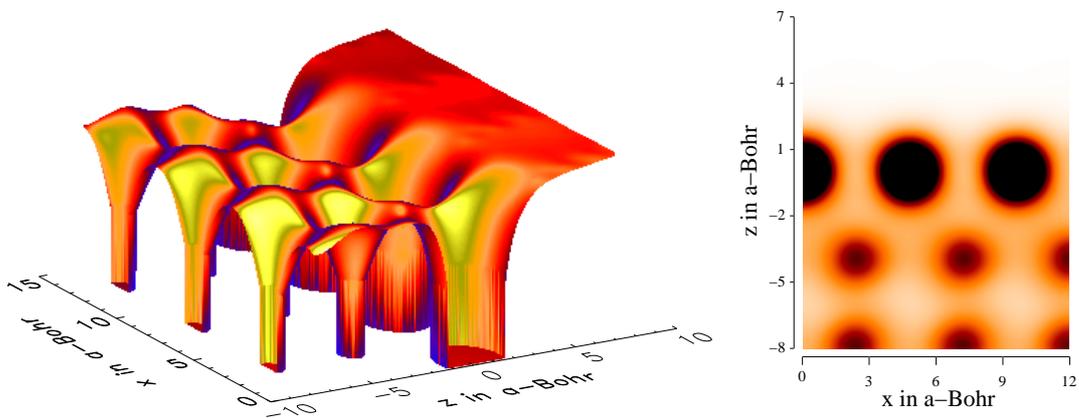


Abbildung 6.9: Potential (links) und Dichte (rechts) der $Cu(111)$ -Oberfläche

Kapitel 7

Dielektrische Funktion für den Halbraum

In diesem Teil werden die Ergebnisse der beiden vorigen Kapitel - die Bestimmung der DK aus der Greenschen Funktion und die Behandlung des Halbraumes - zusammengeführt. Die Grundlage der Berechnung der DK eines halbunendlichen Kristalls ist durch die Formel 5.77 gegeben. Diese kann ohne weitere Rechnung auf das Oberflächensystem übertragen werden, obwohl die Herleitung in Abschnitt 5.1 dreidimensionale Periodizität des Raumes voraussetzt. Diese Voraussetzung wurde nur genutzt, um Vektoren des reziproken Raumes \vec{k} als Summe von einem Gittervektor \vec{G} und einem Vektor $\vec{q} \in 1. \text{BZ}$ zu schreiben. Wegen der periodischen Randbedingungen ist \vec{q} ein diskreter Vektor. Weder diese Randbedingungen noch die Aufteilung $\vec{k} = \vec{G} + \vec{q}$ ist jedoch zwingend erforderlich. Die gesamte Rechnung ist ebenfalls mit kontinuierlichen Vektoren \vec{k} durchführbar, bzw. mit der Aufteilung $\vec{k} = \vec{k}_\perp + \vec{k}_\parallel$ in einen diskreten Vektor \vec{k}_\parallel und einen kontinuierlichen Vektoren \vec{k}_\perp . Die Berücksichtigung der zweidimensionalen Periodizität führt auf die Formel

$$\begin{aligned}
 \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ij}(\vec{q}_\parallel, \omega) = & S_{ij}(\vec{q}_\parallel) \overset{\leftrightarrow}{1} + \frac{i}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}_\parallel}^{1.OBZ} \text{Spur} \left[\right. \\
 & \oint_C d\omega' \underline{\underline{A}}^{\vec{i}q_\parallel}(\vec{k}_\parallel - \vec{q}_\parallel, \vec{k}_\parallel) \underline{\underline{G}}(\vec{k}_\parallel, \omega') \otimes \\
 & \left(\underline{\underline{A}}^{\vec{j}q_\parallel}(\vec{k}_\parallel - \vec{q}_\parallel, \vec{k}_\parallel) \right)^+ \underline{\underline{G}}(\vec{k}_\parallel - \vec{q}_\parallel, \omega' - \omega - 2i\eta) - \\
 & \oint_{C'} d\omega' \underline{\underline{A}}^{\vec{i}q_\parallel}(\vec{k}_\parallel - \vec{q}_\parallel, \vec{k}_\parallel) \underline{\underline{G}}(\vec{k}_\parallel, \omega' + \omega + 2i\eta) \otimes \\
 & \left. \left(\underline{\underline{A}}^{\vec{j}q_\parallel}(\vec{k}_\parallel - \vec{q}_\parallel, \vec{k}_\parallel) \right)^+ \underline{\underline{G}}(\vec{k}_\parallel - \vec{q}_\parallel, \omega') \right]. \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

Die Indizes i und j sind dabei im Gegensatz zu dem Volumenfall nicht begrenzt. Die Matrix $\vec{A}_{\alpha\beta}^{i\vec{q}_{\parallel}}$ ist durch

$$\vec{A}_{\alpha\beta}^{i\vec{q}_{\parallel}}(\vec{k}_{\parallel}, \vec{k}_{\parallel}) = \int d^3r \varphi_{\alpha k_{\parallel}}^*(\vec{r}) \varphi_{\beta k_{\parallel}}(\vec{r}) \vec{\Phi}_{i q_{\parallel}}^*(\vec{r}) \quad (7.2)$$

gegeben. Das Integral umfasst den Einheitsstab. Wegen der Lokalisierung der Schichten-Bloch-Wellen in z -Richtung ist $\vec{A}_{\alpha\beta}^{i\vec{q}_{\parallel}}$ banddiagonal in den Indizes α und β . Da auch die Orbitalfelder $\vec{\Phi}_{i q_{\parallel}}$ in z -Richtung lokalisiert sind, ist für einen festen Index i nur ein endlicher Teil der Matrix $\vec{A}^{i q_{\parallel}}$ von Null verschieden. Dies ermöglicht die Berechnung der Spur der Matrixprodukte in 7.1, obwohl die Green-schen Matrizen von unendlicher Dimension sind. Die Berechnung der Orbitalfelder unterscheidet sich leicht von dem Volumenfall und wird in Anhang C behandelt.

Die numerische Auswertung der Formel 7.1 ist ausgesprochen aufwendig und kann nur mit Blick auf die endgültige Verwendung der DK geschehen. Diese legt fest, für welche Indizes i und j und welche Tensor-komponenten die rechte Seite programmiert und berechnet wird. Wie im Volumenfall legt die gewünschte Auflösung η die benötigte Anzahl der Integrationspunkte in der komplexen Energie-Ebene ω' und die Zahl der \vec{k}_{\parallel} -Punkte in der Oberflächen-Brillouin-Zone fest. Der Betrag des Wellenvektors \vec{q}_{\parallel} bestimmt die Größe der Matrix $\vec{A}^{i q_{\parallel}}$. Diese steigt mit kleiner werdendem $|\vec{q}_{\parallel}|$ exponentiell an.

Um die Richtigkeit der berechneten Größen zu überprüfen, können die Ergebnisse für den Halbraum weit unterhalb der Oberfläche mit dem Volumen verglichen werden. Der Zusammenhang der schichtaufgelösten Bloch-Wellen, Orbitalfelder und Matrizen mit den korrespondierenden Volumengrößen folgt aus den Relationen:

$$\varphi_{i q}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\perp}}} \sum_Z e^{i q_{\perp} R_Z} \varphi_{Z i q_{\parallel}}(\vec{r}) \quad (7.3)$$

$$\varphi_{Z i q_{\parallel}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\perp}}} \sum_{q_{\perp}} e^{-i q_{\perp} R_Z} \varphi_{i q}(\vec{r}). \quad (7.4)$$

Dabei ist $\varphi_{i q}(\vec{r})$ eine Volumen-Bloch-Welle mit dem Multiindex i und dem dreidimensionalen Wellenvektor \vec{q} . Zur Unterscheidung trägt die Schichten-Bloch-Welle $\varphi_{Z i q_{\parallel}}(\vec{r})$ neben dem Index i einen Index Z für die Zelle, in der diese Schichten-Bloch-Welle lokalisiert ist. Mit $R_Z = ZH$ wird der Betrag eines Gittervektors in z -Richtung bezeichnet. Diese Gleichungen beziehen sich auf einen Volumenkristall. Für einen halbunendlichen Kristall gelten sie weit unterhalb der Oberfläche. Für die Orbitalfelder, für die sie analog gültig sind, habe ich beide Relationen anhand der idealen $GaAs(110)$ -Oberfläche numerisch überprüft. Die q_{\perp} -Summe über die Volumenorbitalfelder konvergiert mit ca. 20 Werten und ergibt die schichtaufgelösten Orbitalfelder mit großer Genauigkeit. Das Testen der ersten Gleichung

ist sehr viel aufwendiger, da $\vec{\Phi}_{Zi q_{\parallel}}(\vec{r})$ für genügend viele Zellen Z berechnet werden muss. Summation über drei, fünf und sieben Zellen zeigt jedoch bereits Konvergenz gegen den Volumenwert. Aus den Gleichungen 7.3 und 7.4 folgt für die Transformation einer Matrix \underline{T} von den Schichten-Bloch-Wellen auf die Volumen-Bloch-Wellen und zurück:

$$T_{ii'}(\vec{q}) = \sum_Z e^{iq_{\perp} R_Z} T_{Zi,0i'}(\vec{q}_{\parallel}) \quad (7.5)$$

$$T_{Zi,Z'i'}(\vec{q}_{\parallel}) = \frac{1}{N_{\perp}} \sum_{q_{\perp}} e^{-iq_{\perp}(R_Z - R_{Z'})} T_{ii'}(\vec{q}) . \quad (7.6)$$

Auch diese Relationen wurden anhand der Überlapp- und Hamiltonmatrix numerisch getestet. Zusammen mit den ausführlichen Vorarbeiten für den Volumenkristall - insbesondere die Berechnung der DK aus der Greenschen Funktion (Abschnitt 5.5.1) - ergibt dies einen ausreichenden Test für die Richtigkeit des Programms zur Berechnung der Halbraum DK. Es bleiben jedoch noch mehrere Konvergenzfragen zu klären:

Basissatz: Die verwendete Basis bestimmt die Güte der Oberflächenbandstruktur und damit die Übergänge, die im Imaginärteil der DK als Peaks erscheinen. Auf die Qualität der LCAO-Darstellung der DK hat die Größe des Basissatzes nur geringen Einfluss, da die entscheidenden Elemente diejenigen sind, in denen s -Orbitale beteiligt sind. Dies wird im nächsten Abschnitt an einem Beispiel demonstriert.

\vec{k}_{\parallel} -Integral: Die Anzahl der benötigten \vec{k}_{\parallel} -Punkte zur Berechnung des Integrals über die Oberflächen-Brillouin-Zone wird allein durch die Auflösung η bestimmt. Eine ungenügende Anzahl führt zu Strukturen in der DK, die von tatsächlichen Peaks kaum zu unterscheiden sind.

Energieintegral: Konvergenz der Energieintegration ist sehr leicht zu erkennen, da zu wenig Integrationspunkte große Fehler verursachen. Typischerweise wird der Imaginärteil der DK bei kleinen Energien negativ (was ausgeschlossen ist) und zeigt starke Schwankungen. Auf dieses Integral hat die Auflösung η den größten Einfluss.

Matrixgröße: Die Anzahl der Matrixblöcke in den $\underline{\underline{A}}^{\vec{i}q_{\parallel}}$ - und $\underline{\underline{G}}^{\vec{i}}$ -Matrizen wird durch die Reichweite der Orbitalfelder in z -Richtung bestimmt. Nach den ersten Erfahrungen genügen selbst für kleine Wellenvektoren wenige Matrixblöcke.

Diese Fragen werden im Abschnitt 7.2 am Beispiel der $GaAs(110)$ -Oberfläche eingehender untersucht.

7.1 Eine Näherung für die makroskopische Halbraum-DK

Aus der LCAO-Darstellung der DK können durch einen Basiswechsel - analog zu den Gleichungen 5.68 und 5.69 - die mikroskopische und die makroskopische DK gewonnen werden. Wegen der fehlenden Periodizität in z-Richtung kann die DK nicht in der gewöhnlichen ebene-Wellen-Basis dargestellt werden, sondern muss in die Laue-Darstellung transformiert werden. Die Basisfunktionen dieser Darstellung lauten:

$$\chi_{\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, \vec{z}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, \vec{z} \rangle = \frac{1}{\sqrt{SN_{\parallel}}} e^{i(\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}) \cdot \vec{r}_{\parallel}} \delta(z - \vec{z}), \quad (7.7)$$

so dass für die mikroskopische DK folgt:

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}_{\parallel}, \vec{G}'_{\parallel}}(\vec{q}_{\parallel}, z, z', \omega) = \langle \vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, z | \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\omega) | \vec{G}'_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, z' \rangle \quad (7.8)$$

$$= \left[\underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}_{\parallel}, z) \underline{\underline{S}}^{-1}(\vec{q}_{\parallel}) \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \underline{\underline{S}}^{-1}(\vec{q}_{\parallel}) (\underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}_{\parallel}, z'))^+ \right]_{\vec{G}_{\parallel}, \vec{G}'_{\parallel}}. \quad (7.9)$$

Dabei sind

$$S_{\vec{G}_{\parallel} i}^{FL}(\vec{q}_{\parallel}, z) = \int \chi_{\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, z}^*(\vec{r}') \varphi_{i\vec{q}_{\parallel}}(\vec{r}') d^3 r' \quad (7.10)$$

die Überlappmatrix zwischen der Laue-Funktion $\chi_{\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}, z}$ und der Schichten-Bloch-Welle $\varphi_{i\vec{q}_{\parallel}}$ und $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ die LCAO-DK. (Der Index für die Zelle wird nicht mehr explizit erwähnt, sondern ist in dem Multiindex i enthalten.) Die inverse Überlappmatrix $\underline{\underline{S}}^{-1}(\vec{q}_{\parallel})$ kann mit dem Renormierungsalgorithmus berechnet werden. Sie ist banddiagonal, so dass die Matrixprodukte in 7.9 wohldefiniert und mit geringem Aufwand berechenbar sind.

Die Berücksichtigung der lokalen Feldeffekte verlangt die Inversion der mikroskopischen DK (in Laue- oder LCAO-Darstellung). Da die Berechnung der DK nach Gleichung 7.1 jedoch ausgesprochen aufwendig ist, kann nur ein kleiner Teil der halbunendlichen Matrix $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ bestimmt werden. Ich vernachlässige daher lokale Feldeffekte und betrachte die Laue-Darstellung der DK für $\vec{G}_{\parallel} = \vec{G}'_{\parallel} = 0$ und $\vec{q}_{\parallel} \rightarrow 0$ als eine Approximation an die makroskopische DK. Im Volumenfall konnte ich für die Halbleiter *GaAs* und Diamant (siehe Kapitel 5.3 und 5.4) demonstrieren, dass diese Näherung für den hier untersuchten Energiebereich gerechtfertigt ist und LFE nur eine kleine Korrektur darstellen. An der Oberfläche sind die Dichteschwankungen zwar größer, dennoch beschränke ich mich wegen des enormen Rechenaufwandes auf die mikroskopische DK.

Die so definierte Funktion $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{G}'_{\parallel}}(\vec{q}_{\parallel}, z, z', \omega)$ hat den Nachteil, von z und z' abhängig und daher sehr unanschaulich zu sein. Zur Beurteilung der berechneten DK ist es daher vorteilhaft, eine Fourier-Transformation bezüglich z und z' durchzuführen. Ich definiere für beliebige, reelle Zahlen q_{\perp}, q'_{\perp} :

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{G}'_{\parallel}}(\vec{q}_{\parallel}, q_{\perp}, q'_{\perp}, \omega) = \frac{1}{N_{\perp}H} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' e^{-iq_{\perp}z} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{G}'_{\parallel}}(\vec{q}_{\parallel}, z, z', \omega) e^{iq'_{\perp}z'}. \quad (7.11)$$

Für einen Volumenkristall mit dreidimensionaler Periodizität ist dies die gewöhnliche mikroskopische DK in ebene-Wellen-Darstellung. Für einen Halbraum sind q_{\perp} und q'_{\perp} keine guten Quantenzahlen. Der spezielle Fall $q_{\perp} \rightarrow 0, q'_{\perp} \rightarrow 0$ erlaubt die analytische Integration über z und z' und führt auf eine Funktion, die für $\vec{G}_{\parallel} = \vec{G}'_{\parallel} = 0, \vec{q}_{\parallel} \rightarrow 0$ im Folgenden einfach mit $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\omega)$ bezeichnet wird:

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\omega) = \left[\underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}_{\parallel}) \underline{\underline{S}}^{-1}(\vec{q}_{\parallel}) \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \underline{\underline{S}}^{-1}(\vec{q}_{\parallel}) (\underline{\underline{S}}^{FL}(\vec{q}_{\parallel}))^{+} \right]_{\vec{G}_{\parallel}=\vec{G}'_{\parallel}=0}. \quad (7.12)$$

Dabei ist $\underline{\underline{S}}^{FL}_{\vec{G}_i}$ durch die Gleichungen 5.70 und 5.71 gegeben. Diese Formel ist die Grundlage für die anschließende Diskussion der DK und des RAS-Signals der *GaAs*(110)-Oberfläche.

7.2 Dielektrische Funktion der *GaAs*(110)-Oberfläche

Diese Oberfläche wurde bereits im Abschnitt 6.3 vorgestellt. Die dort eingeführte Basis mit 180 Funktionen für die oberste Zelle ist jedoch bei weitem zu groß, um eine Berechnung der DK zu ermöglichen. Ich beschränke mich daher auf die *s*- und *p*-Orbitale von Arsen und Gallium, was auf Matrixdimensionen von $\dim^s = 32$ und $\dim^b = 16$ für die Oberflächen- bzw. Volumenmatrixblöcke führt. In dieser Basis sind Konvergenztests möglich, die mit einer besseren Basis am Rechenaufwand scheitern müssten. In Abbildung 7.1 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. In den Bildern sind der Realteil (links) und der Imaginärteil (rechts) der *xx*-Komponente des DK-Tensors $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\omega)$, wie er im vorigen Abschnitt definiert wurde, aufgetragen. Der Wellenvektor beträgt $\vec{q} = (0.001, 0, 0)2\pi/a$. Auf eine Darstellung der Konvergenzeigenschaften des Energieintegrals wurde verzichtet, da die sprunghafte Änderung von „falsch“ nach „richtig“ eine Wahl der Anzahl der Stützstellen und damit des Fehlers verhindert.

Für Bild (a) wurde die Anzahl der Matrixblöcke erhöht. Die erste Kurve mit der Bezeichnung „0“ berücksichtigt nur $\underline{\underline{A}}_{00}^{\vec{i}q_{\parallel}}$, die nächste berücksichtigt $\underline{\underline{A}}_{00}^{\vec{i}q_{\parallel}}, \underline{\underline{A}}_{01}^{\vec{i}q_{\parallel}}, \underline{\underline{A}}_{10}^{\vec{i}q_{\parallel}}$ und $\underline{\underline{A}}_{11}^{\vec{i}q_{\parallel}}$ und so fort. Trotz des sehr kleinen Wellenvektors genügt es offensichtlich, die obersten neun Matrixblöcke in den $\underline{\underline{A}}^{\vec{i}q_{\parallel}}$ - und $\underline{\underline{G}}$ -Matrizen zu betrachten. Für diese Rechnung beträgt die Auflösung $\eta = 0.1$ eV in der Green-schen Matrix und damit $2\eta = 0.2$ eV in der DK. Dies erfordert 637 Stützstellen

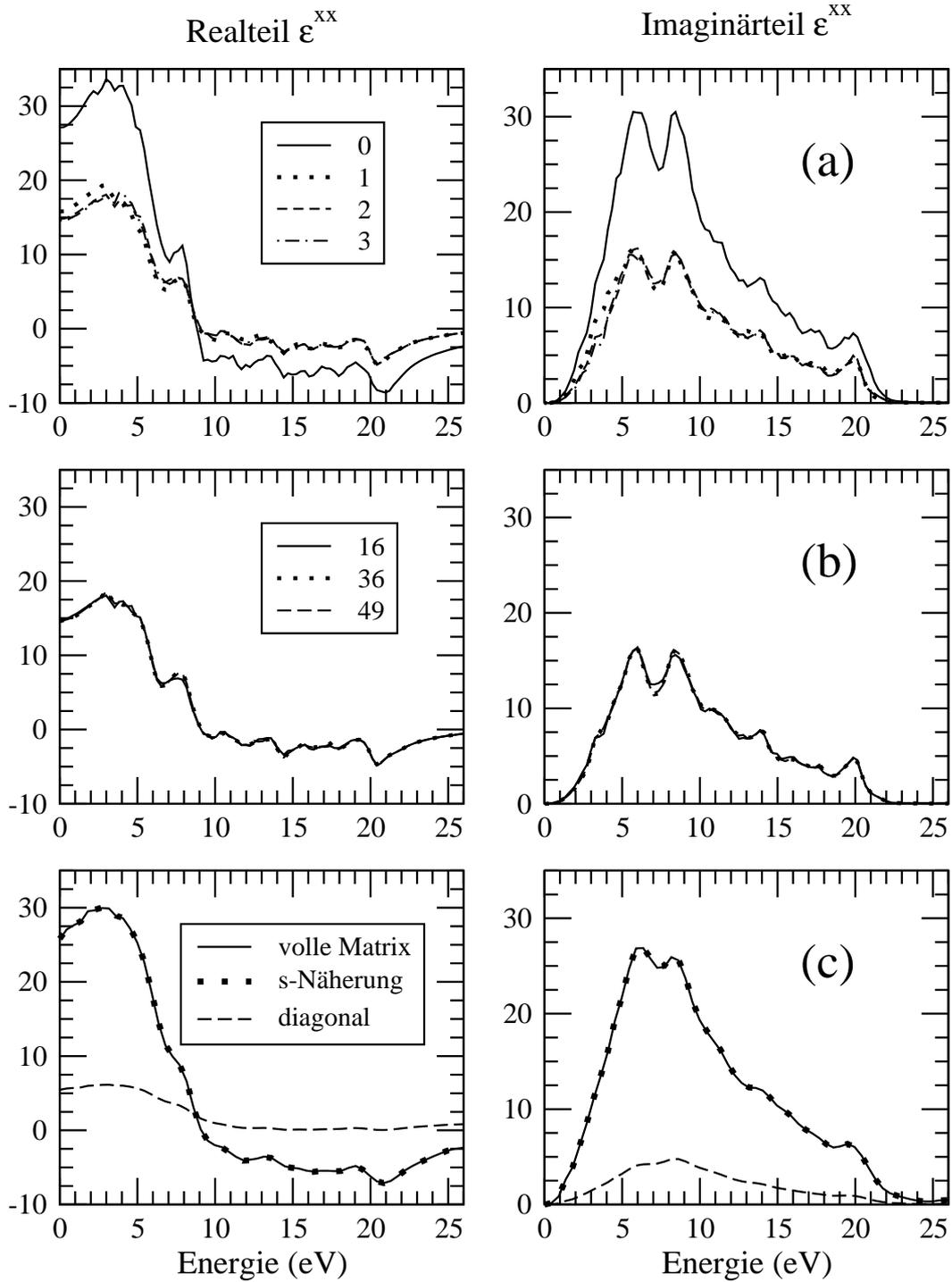


Abbildung 7.1: Konvergenztest bezüglich der Matrixdimensionen (a), der Anzahl $\vec{k}_{||}$ -Punkte (b) und der Matrixelemente der LCAO-DK (c).

für das Energieintegral und 16 \vec{k}_{\parallel} -Punkte im irreduziblen Teil der Oberflächen-Brillouin-Zone.

Im mittleren Bild (b) wird die Konvergenz des \vec{k}_{\parallel} -Integrals dargestellt. Die Parameter sind wie in Bild (a), Kurve „2“. Mit 16 \vec{k}_{\parallel} -Punkten werden bereits alle Strukturen aufgelöst und keine weiteren, falschen erzeugt. Mit 36 Punkten scheint vollständige Konvergenz erreicht zu sein.

Im unteren Bild werden Näherungen für die LCAO-DK verglichen. Für die durchgezogene Kurve wurde die gesamte Matrix $\epsilon_{ij}^{xx}(\vec{q}, \omega)$ berechnet. Die gepunktete Kurve zeigt das Resultat, wenn alle Matrixelemente, in denen i und j kein s -Orbital indizieren, vernachlässigt werden. Das bedeutet die Berücksichtigung der $As\ 4s$ - $As\ 4s$ -, $Ga\ 4s$ - $Ga\ 4s$ -, $As\ 4s$ - $Ga\ 4s$ - und $Ga\ 4s$ - $As\ 4s$ -Matrixelemente der obersten vier atomaren Ebenen. Ich möchte dies mit s -Näherung bezeichnen. Die gestrichelte Kurve berücksichtigt nur die Diagonalelemente der LCAO-DK, wie in [39] vorgeschlagen. Diese Diagonálnäherung ergibt eine DK mit den richtigen Peaklagen, die jedoch etwa um einen Faktor fünf zu klein ist. Dieser Faktor ist für die unterschiedlichen Tensorkomponenten verschieden. Die s -Näherung ist hingegen für alle Tensorkomponenten eine hervorragende Approximation und ermöglicht eine drastische Reduktion des Rechenaufwandes. Für diese Abbildung wurde der Parameter η auf 0.54 eV erhöht und nur der Matrixblock $\underline{\underline{\underline{A}}}_{00}^{\vec{i}q_{\parallel}}$ berücksichtigt. Daher genügen 88 Stützstellen für das Energieintegral und 16 \vec{k}_{\parallel} -Punkte. Die Kurven der Abbildungen (a) und (b) wurden in der s -Näherung berechnet, um die aufwendigen Konvergenztests zu ermöglichen.

Die Strukturen in dem Imaginärteil der DK können in der Oberflächenbandstruktur als Übergänge von besetzten in unbesetzte Bänder gedeutet werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist groß für parallel verlaufende Bänder. In der Abbildung 7.2 wird für zwei verschiedene Energieskalen der Imaginärteil der DK dargestellt und anhand der Bandstruktur interpretiert. Die Parameter der Berechnung sind: $\eta = 0.1$ eV, 36 \vec{k}_{\parallel} -Punkte, 637 komplexe Energien, Berücksichtigung von $\underline{\underline{\underline{A}}}_{00}^{\vec{i}q_{\parallel}}$ bis $\underline{\underline{\underline{A}}}_{22}^{\vec{i}q_{\parallel}}$, s -Näherung, 36754 *Good-Lattice-Points* im Einheitsstab. Im oberen Bild sind $\text{Im } \epsilon^{xx}(\omega)$ und $\text{Im } \epsilon^{yy}(\omega)$ für x - bzw. y -polarisiertes Licht, d.h. $\hat{q} \parallel \hat{x}$ bzw. $\hat{q} \parallel \hat{y}$ zu sehen. Die beiden Tensorkomponenten sind kaum zu unterscheiden. Dies ist bereits von dem Polarisationsensor, berechnet in einer Superelementnäherung, bekannt [65]. Für den kleineren Energiebereich, der im unteren Bild zu sehen ist, wurde die Verbreiterung auf $\eta = 0.05$ eV verringert, um eine bessere Auflösung zu erreichen. Das Energieintegral erfordert dann bereits 1400 Stützstellen. Die Anzahl der Integrationspunkte im Einheitsstab wurde auf 73541 Punkte erhöht, um eine genaue Integration der Matrixelemente zu erzielen. Dies ist für die Berechnung des RAS-Signals wichtig, wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird. Den meisten Peaks können einzelne Übergänge in der Bandstruktur zugeordnet werden. Ausnahmen bilden die Peaks b , oberes Bild, und ϵ , unteres Bild, für die eventuell beide eingezeichneten Möglichkeiten eine Rolle spielen. Wegen der geringen Anzahl von parallel verlaufenden Bändern ist die Interpretation

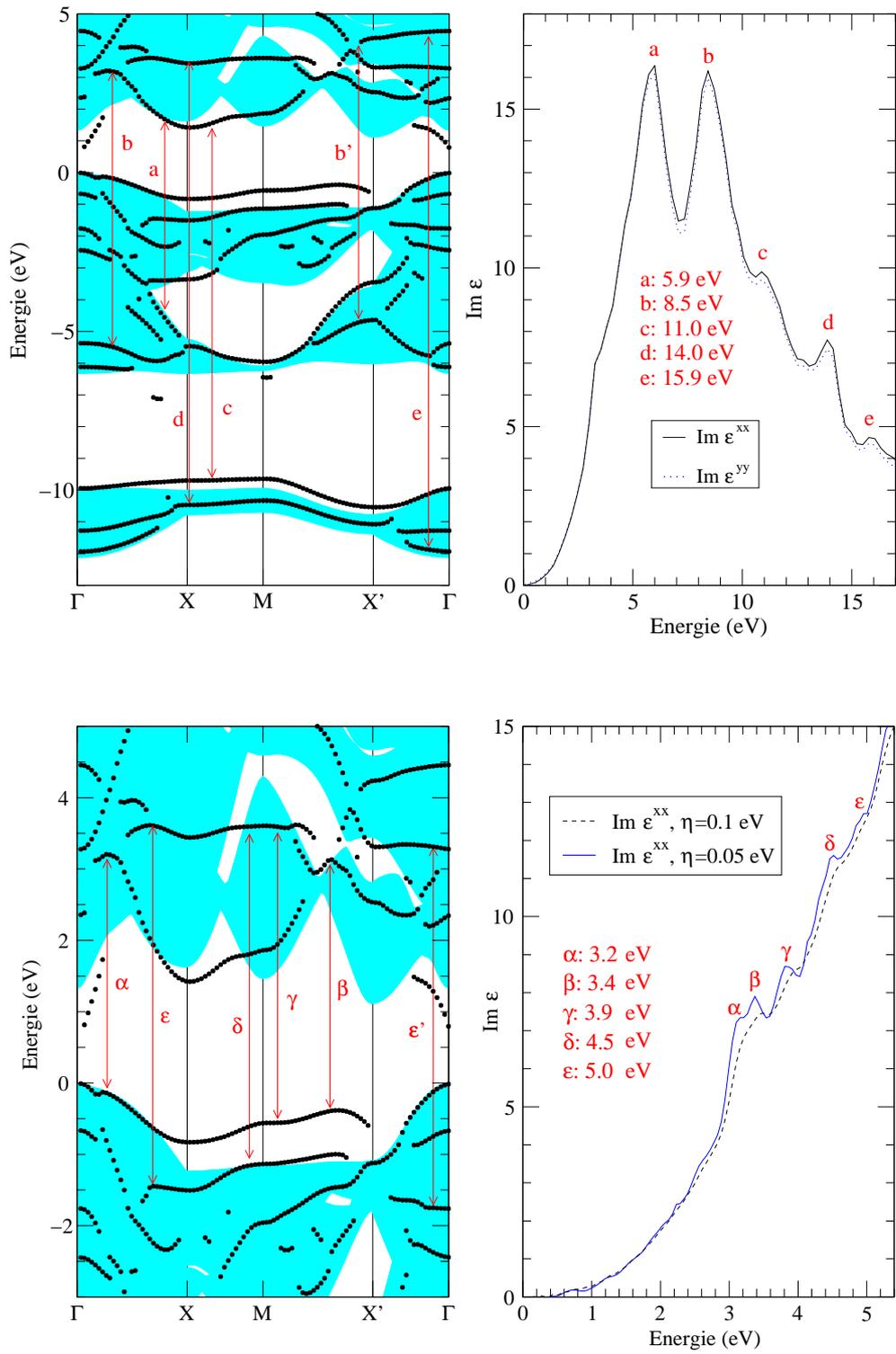


Abbildung 7.2: Oberflächenbandstruktur und Imaginärteil der DK in der *tight-binding*-Näherung.

eindeutig. Andere Bereiche der Brillouin-Zone, die hier nicht dargestellt sind, scheinen von untergeordneter Bedeutung zu sein. Neben den Übergängen zwischen Oberflächenzuständen bzw. Resonanzen gibt es auch Übergänge zwischen Volumenzuständen. Wie aus Formel 7.6 ersichtlich werden diese Matrixelemente über alle \vec{k}_\perp summiert. Daher erscheinen die zugehörigen Übergänge nicht als scharfe Strukturen sondern stark verbreitert.

Die Qualität der *tight-binding*-Bandstruktur kann durch den Vergleich mit Abbildung 6.5 beurteilt werden. Sie zeigt die gleichen Oberflächenzustände wie die genauere Rechnung und zusätzlich einen Zustand in der Umgebung des Γ -Punktes in der fundamentalen Bandlücke. Dieser hat nur eine geringe Zustandsdichte und keinen Einfluss auf die DK.

7.3 RAS-Signal für $GaAs(110)$

Die Differenz zwischen $\epsilon^{xx}(\omega)$ für x -polarisiertes Licht und $\epsilon^{yy}(\omega)$ für y -polarisiertes Licht ergibt im wesentlichen das RAS-Signal. Die theoretische Beschreibung sowohl für einen Halbraum als auch für Superzellen geht auf Del Sole zurück und wird zum Beispiel in Referenz [66] ausführlich beschrieben. Demnach ist der Oberflächenbeitrag zur Reflektivität für α -polarisiertes Licht bei senkrechtem Einfall durch den Ausdruck

$$\frac{\Delta R^\alpha(\omega)}{R_0(\omega)} = \frac{4\omega}{c} \text{Im} \frac{\Delta \epsilon^{\alpha\alpha}(\omega)}{\epsilon_{bulk}(\omega) - 1} \quad (7.13)$$

gegeben. Dabei bezeichnen c die Lichtgeschwindigkeit und $R_0(\omega)$ die klassische Fresnel-Reflektivität (siehe z.B. [67]). Mit $\Delta \epsilon^{\alpha\alpha}(\omega)$ wird die über z gemittelte Differenz zwischen der makroskopischen, z - und z' -abhängigen DK des Halbraums $\epsilon^{\alpha\alpha}(z, z', \omega)$ und der DK der idealen Kristall-Vakuum-Grenzfläche

$$\epsilon_0(z, \omega) = \epsilon_{bulk}(\omega)\theta(-z) + \theta(z) \quad (7.14)$$

notiert. Die makroskopische DK des Volumens wird durch $\epsilon_{bulk}(\omega)$ bezeichnet, $\theta(z)$ ist die Sprungfunktion. Vernachlässigt man die Nebendiagonalelemente des DK-Tensors, so ist

$$\Delta \epsilon^{\alpha\alpha}(\omega) = \int dz \int dz' [\epsilon^{\alpha\alpha}(z, z', \omega) - \delta(z - z')\epsilon_0(z, \omega)] \quad (7.15)$$

Das RAS-Signal ist nun gegeben durch

$$\frac{\Delta R^x(\omega) - \Delta R^y(\omega)}{R_0(\omega)} = \frac{4\omega}{c} \text{Im} \frac{\Delta \epsilon^{xx}(\omega) - \Delta \epsilon^{yy}(\omega)}{\epsilon_{bulk}(\omega) - 1} \quad (7.16)$$

$$= \frac{4\omega}{c} \text{Im} \frac{\int dz \int dz' [\epsilon^{xx}(z, z', \omega) - \epsilon^{yy}(z, z', \omega)]}{\epsilon_{bulk}(\omega) - 1} \quad (7.17)$$

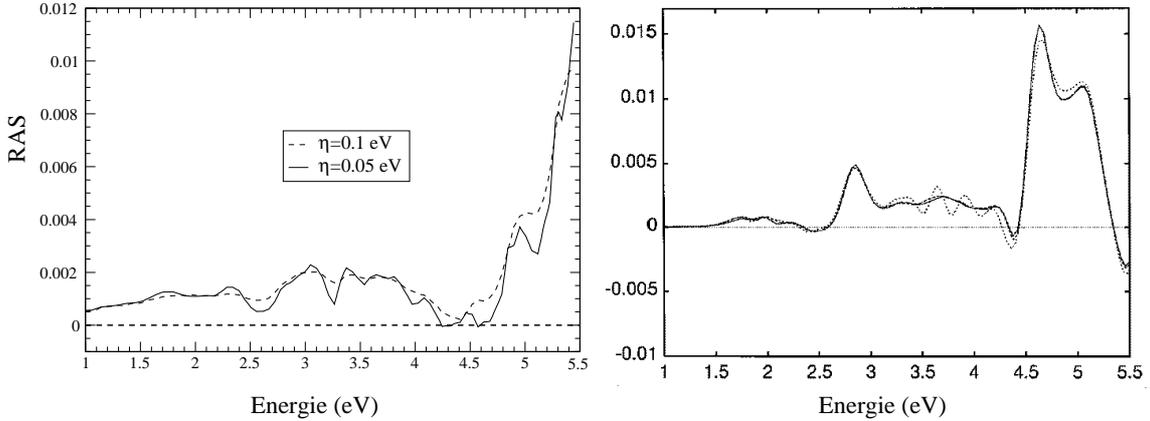


Abbildung 7.3: Links: RAS-Signal nach dieser Arbeit für zwei verschiedene Auflösungen. Rechts: RAS-Signal von Del Sole und Onida für verschiedene Anzahl von k -Punkten: 4096 (durchgezogen), 1024 (gestrichelt) und 256 (gepunktet).

Nach Gleichung 7.12 kann das Doppelintegral durch die bereits eingeführte Näherung für die makroskopische DK $\overleftrightarrow{\epsilon}(\omega)$ (Gleichung 7.12) ersetzt werden, so dass folgt:

$$\frac{\Delta R^x(\omega) - \Delta R^y(\omega)}{R_0(\omega)} = \frac{4\omega}{c} \text{Im} \frac{\epsilon^{xx}(\omega) - \epsilon^{yy}(\omega)}{\epsilon_{bulk}(\omega) - 1}. \quad (7.18)$$

Das nach dieser Gleichung berechnete RAS-Signal wird in Abbildung 7.3, links, dargestellt. Die Parameter der Rechnung sind wie bei der DK in Abbildung 7.2. Auf der rechten Seite ist das RAS-Signal nach einer Rechnung von Del Sole und Onida [44] zu sehen. Diese Arbeit beruht ebenfalls auf einem *tight-binding*-Ansatz und modelliert die Oberfläche in einer Superzellegeometrie. Del Sole und Onida widmen sich vor allem Konvergenzfragen bezüglich der Schichtdicke und des Brillouin-Zonen-Integrals. Sie kommen zu der Aussage, dass ca. 30 atomare Lagen sowie ungefähr 1000 \vec{k} -Punkte für die Konvergenz des RAS-Signals notwendig sind. Da sie keinen Wert für die Auflösung η angeben, kann dieses Resultat von meiner Halbraumrechnung nicht bestätigt werden. Nach den Erkenntnissen des vorigen Kapitels genügen für $\eta = 0.1$ eV die obersten acht atomaren Lagen sowie 36 \vec{k} -Punkte für eine auskonvergierte DK. Obwohl das RAS-Signal empfindlicher ist, da es aus der Differenz sehr ähnlicher Größen folgt, erscheint die Zahl von 1000 \vec{k} -Punkten sehr hoch. Von größerer Wichtigkeit ist in dieser Arbeit die genaue Berechnung der Integrale über den Einheitsstab. Aus Volumenrechnungen ist mir bekannt, dass Ungenauigkeiten zu leicht unterschiedlichen Werten für die Diagonalkomponenten des DK-Tensors führen. Diese sollten im Volumen aber gleich sein. In dem RAS-Signal sind solche Fehler stark sichtbar, da gerade diese Differenz der Diagonalkomponenten mit der Energie gewichtet wird und zu einem linear ansteigenden „Untergrund“ führt. In Abbildung 7.3, links, zeigt sich

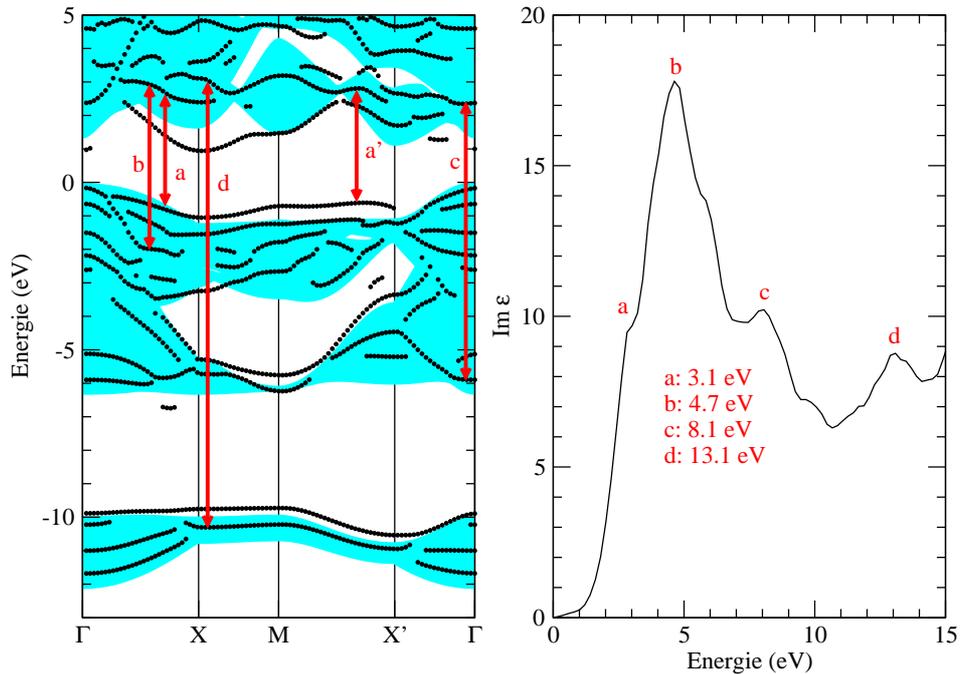


Abbildung 7.4: Oberflächenbandstruktur und Imaginärteil der DK mit einer *spd*-Basis.

dies in zwei Effekten: Zum einen ist die Kurve für kleine Energien zu groß und zum anderen hat sie keine Nulldurchgänge bei den Minima. Dennoch kann man sowohl die Peaklagen als auch die Intensitäten sehr gut mit dem Ergebnis von Del Sole und Onida vergleichen. Meine Kurve zeigt bei 2.6, 3.3 und um 4.5 eV Minima und bei 2.3 sowie 3 eV Maxima. Diese Strukturen treten bei Del Sole und Onida ebenfalls auf und liegen ca. 0.2 eV tiefer. Oberhalb von 4.5 eV sind die Unterschiede größer. Während in meiner Rechnung bei ca. 4.9 eV und 5.3 eV ein Peak und eine Schulter ausgemacht werden können, zeigt die Superzellenrechnung einen Doppelpack mit den Spitzen bei 4.7 und 5.1 eV. Die relative Lage ist also gleich, nur die Intensitäten sind unterschiedlich. Für größere Energien kann aufgrund der *tight-binding*-Näherung, die in den beiden Rechnungen zu sehr unterschiedlichen Leitungsbändern führen kann, keine Übereinstimmung erwartet werden.

7.4 Einfluss der Basis auf die DK von *GaAs*(110)

Ein wesentlicher Parameter, der bisher nicht untersucht wurde, ist der Basissatz. Eine Vergrößerung ergibt eine bessere Beschreibung der Oberflächenbandstruktur aber auch einen deutlich höheren Rechenaufwand, da die Rechenzeit mit der dritten Potenz der Matrixdimensionen skaliert. Es können daher keine ausgiebigen

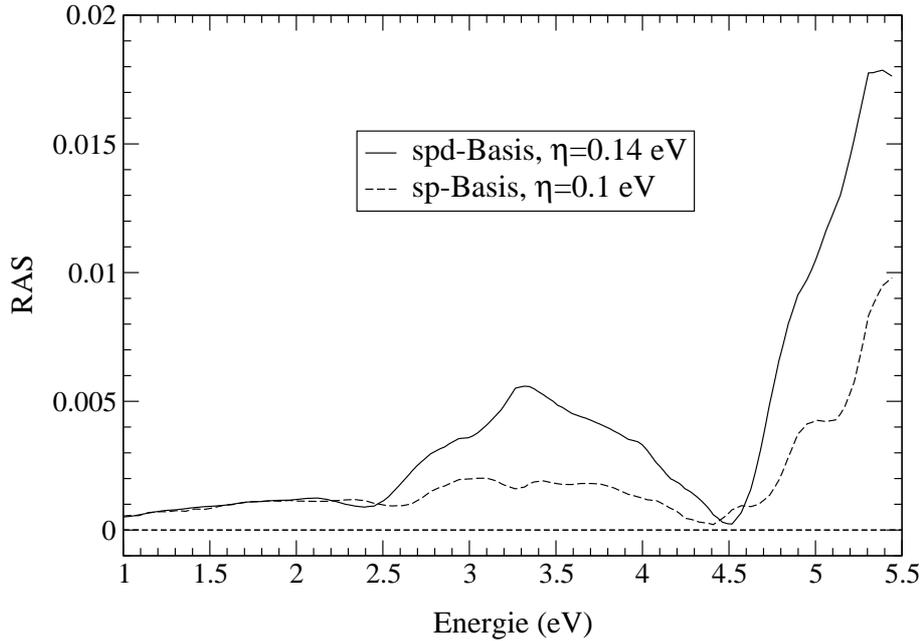


Abbildung 7.5: RAS-Signal von $GaAs(110)$ mit zwei verschiedenen Basissätzen.

Konvergenzstudien betrieben werden. Allein die Berücksichtigung der d -Orbitale von Arsen und Gallium ergibt Matrixdimensionen von $dim^s = 72$ und $dim^b = 36$ anstelle von $dim^s = 32$ und $dim^b = 16$ bei der minimalen Basis und damit eine ca. zehnfach höhere CPU-Zeit. Die Rechnungen wurden daher in der s -Näherung mit einer Auflösung von $\eta = 0.14$ eV, 16 $\vec{k}_{||}$ -Punkten und 522 komplexen Energien durchgeführt. In Abbildung 7.4 werden die Oberflächenbandstruktur und der Imaginärteil der DK dargestellt. Im Unterschied zu Abbildung 7.2 sind in der DK das Fehlen des Doppelpeaks zwischen 5.9 und 8.5 eV sowie die größere Intensität bei höheren Energien auffällig. Der Abfall auf Null beginnt erst oberhalb von 15 eV. Wie bereits in Abschnitt 7.2 mit der kleineren Basis werden auch hier die Peaks in $Im\ \varepsilon$ als Übergänge zwischen parallel verlaufenden Bändern gedeutet. Die Interpretation wird durch die größere Anzahl von Bändern und die geringere Auflösung der DK erschwert, besonders für höhere Energien. Die Oberflächenbandstrukturen zeigen im Valenzbandbereich eine befriedigende Übereinstimmung. Die Leitungsbänder differieren bereits ab 3 eV sehr stark, wie es für diese einfachen Basisfunktionen auch nicht anders zu erwarten ist.

Das RAS-Signal (Abbildung 7.5) zeigt trotz der starken Unterschiede in der DK deutliche Ähnlichkeiten zu den Ergebnissen mit der minimalen Basis. Die erkennbaren Minima bei 2.4 und 4.5 eV liegen 0.2 eV tiefer bzw. 0.1 eV höher als bei der sp -Basis. Bei 2.1, 2.9 und 4.9 eV deuten sich Maxima an und bei 3 eV ein Minimum. Das starke Maximum bei 3.3 eV ist bei der sp -Basis deutlich kleiner. Wegen der geringen Auflösung sind die einzelnen Extrema zu wenig separiert,

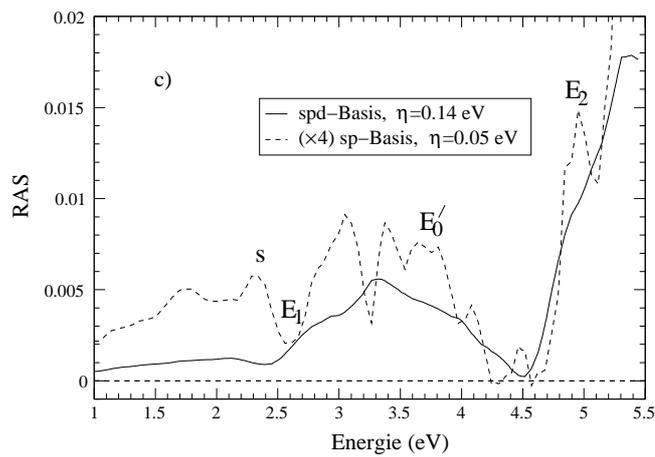
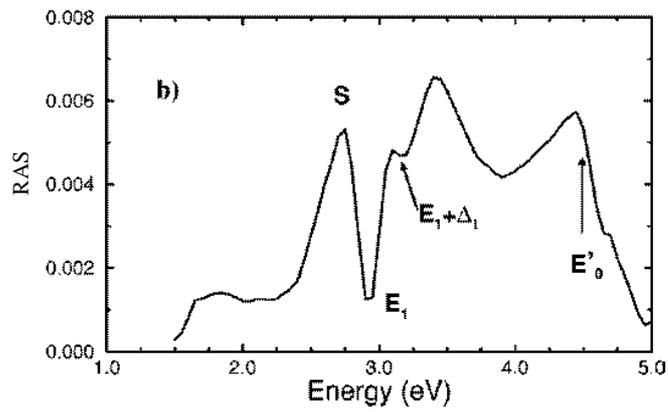
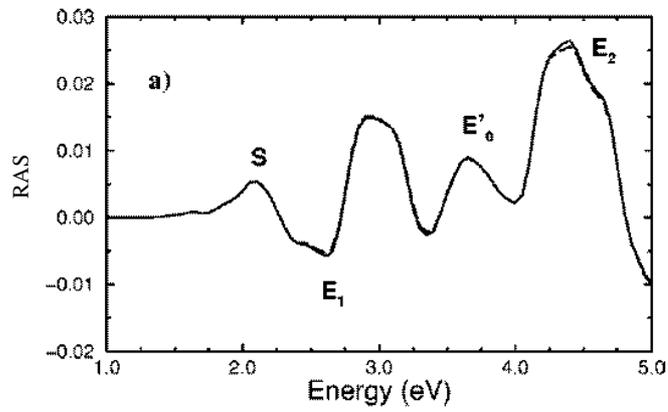


Abbildung 7.6: Bild (a): Superzellenrechnung mit ebenen Wellen. Bild (b): Experiment. Bild (c): Halbraum-LCAO-Rechnung dieser Arbeit.

um einen eindeutigen Vergleich zu ermöglichen. Eine Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment oder anderen *ab-initio*-Rechnungen kann nicht beobachtet werden. Die Vergrößerung des Basissatzes bei gleichzeitiger Erhöhung der Auflösung ist weiterhin zu untersuchen.

In Abbildung 7.6 werden abschliessend eine ebene-Wellen-Rechnung von Pulci et al. [65], das Experiment (entnommen aus [65]) und meine Ergebnisse dargestellt. Die Zuordnung der einzelnen Peaks ist nicht eindeutig, da in meiner Rechnung mit der *sp*-Basis mehr Struktur als in den beiden anderen Kurven vorhanden ist. Der größte Unterschied zwischen den theoretischen und dem gemessenen RAS-Signal ist die Intensitätsverteilung zwischen dem Minimum E_1 und dem Maximum E'_0 . In meinen Kurven gibt es weiterhin einen starken Anstieg oberhalb von E_2 . Für diesen Energiebereich darf wegen der kleinen Basis dem Signal kein Vertrauen geschenkt werden. Die energetische Verschiebung der theoretischen Kurven gegen das Experiment kann durch die zu kleine Bandlücke aufgrund der LDA begründet werden. Tatsächlich ergibt eine Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten in der *GW*-Näherung eine geringe Verschiebung zu höheren Energien, ohne jedoch den Kurvenverlauf entscheidend zu verändern [68]. Ein größerer Schritt Richtung Experiment darf wohl erst von der Einbeziehung exzitonscher Effekte erwartet werden, wie es im Volumen der Fall ist.

7.5 Ausblick auf die Berechnung des abgeschirmten elektrischen Feldes an der Kristalloberfläche

Der Zusammenhang zwischen der von aussen vorgegebenen dielektrischen Verschiebung $\vec{D}(\vec{r}, t)$ und dem resultierenden elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ ist durch Gleichung 5.5 gegeben. Der Übergang vom Zeit- in den Frequenzraum durch eine Fourier-Transformation ergibt:

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \int d^3 r' \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \vec{E}(\vec{r}', \omega) . \quad (7.19)$$

Zur Berechnung des abgeschirmten Feldes \vec{E} muss der Integralkern $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$ invertiert werden. Es ist daher zweckmässig, die obige Formel auf eine Matrixgleichung abzubilden. Die bisherige Behandlung des halbunendlichen Kristalls legt es nahe, auf die Basis der Schichten-Bloch-Wellen zu transformieren. Die Transformationsformeln für einen nicht-lokalen Operator wie die DK sind mit den Gleichungen 5.51 und 5.52 gegeben. Für das elektrische Feld lauten die LCAO-Komponenten:

$$\vec{E}_\alpha(\vec{q}_\parallel, \omega) = \int d^3 r \varphi_{\alpha q_\parallel}^*(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, \omega) . \quad (7.20)$$

Da die Basisfunktionen $\varphi_{\alpha q_{\parallel}}$ nicht orthogonal zueinander sind, gilt für die LCAO-Darstellung des Feldes:

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \sum_{\vec{q}_{\parallel}}^{1.OBZ} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha q_{\parallel}}(\vec{r}) \sum_{\beta} S_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{q}_{\parallel}) \vec{E}_{\beta}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) . \quad (7.21)$$

Dabei bezeichnet $S_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{q}_{\parallel})$ ein Element der inversen Überlappmatrix. Die Gleichung 7.19 geht mit diesen Transformationen in die folgende über:

$$\underline{\vec{D}}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \underline{\underline{\epsilon}}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \underline{S}^{-1}(\vec{q}_{\parallel}) \underline{\vec{E}}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) . \quad (7.22)$$

Die einfache Unterstreichung kennzeichnet einen Vektor bezüglich der LCAO-Komponenten, während die doppelte Unterstreichung wie gewöhnlich eine Matrix in dieser Darstellung notiert. Die Auflösung nach $\underline{\vec{E}}(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ ist jetzt möglich und ergibt nach der Rücktransformation in den Ortsraum das elektrische Feld:

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \sum_{\vec{q}_{\parallel}}^{1.OBZ} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha q_{\parallel}}(\vec{r}) \sum_{\beta} \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\alpha\beta}^{-1}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \vec{D}_{\beta}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) . \quad (7.23)$$

Die Überlappmatrix kürzt sich heraus und wird daher nicht benötigt. Die numerische Auswertung dieser Formel erscheint zunächst sehr aufwendig, da die halbunendliche Matrix des dielektrischen Tensors für (möglicherweise sehr viele) Stützstellen \vec{q}_{\parallel} aus der ersten Oberflächen-Brillouin-Zone berechnet und invertiert werden muss. Wenn man sich aber auf den speziellen Fall der Anregung mit der ebenen Welle

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \vec{D}_0(\omega) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (7.24)$$

mit Amplitude \vec{D}_0 und Wellenvektor \vec{k} beschränkt, so entfällt die Summe über die Brillouin-Zone, da die LCAO-Komponenten von \vec{D} für alle $\vec{q}_{\parallel} \neq \vec{k}_{\parallel}$ verschwinden. Das Integral in Gleichung 7.20 entspricht dann (bis auf einen Faktor) dem komplex-konjugierten der Überlappmatrix $S^{FL}(\vec{q}_{\parallel})$, siehe Gleichungen 5.70 und 5.71. Wenn das abgeschirmte elektrische Feld nur an der Oberfläche berechnet werden soll, so durchläuft der Index α in Formel 7.23 wegen der Lokalisierung der Schichten-Bloch-Wellen nur die obersten Atomlagen. Sowohl aus physikalischen als auch aus numerischen Gründen, kann man annehmen, dass die Inverse der DK-Matrix banddiagonal ist [56]. Daher ist auch der Index β beschränkt und das Matrix-Vektor-Produkt $\underline{\underline{\epsilon}}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \underline{\vec{D}}(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ berechenbar. Die Inversion kann mit dem Renormierungsverfahren, siehe Abschnitt 6.1, durchgeführt werden, wenn genügend Blockmatrizen zur Verfügung stehen. Die Frage nach der tatsächlich benötigten Größe der DK-Matrix kann nur durch Konvergenztests beantwortet werden.

Weiterhin ist die Güte der LCAO-Entwicklung 7.21 der ebenen Welle 7.24 zu untersuchen. Bei der Anregung mit einer Lichtwelle ist der Wellenvektor so klein,

dass er ohne großen Fehler vernachlässigt werden kann. Die dielektrische Verschiebung \vec{D} wird demnach als konstant angesehen. Der vorliegende Fall unterscheidet sich von der Behandlung des freien Elektronengases, wie sie in Abschnitt 4.2.1 durchgeführt wird, da das Potential hier nicht verschwindet. Die Basisfunktionen $\varphi_{\alpha q_{\parallel}}(\vec{r})$ sind daher gut geeignet, um Wellenfunktionen in dem singulären Kristallpotential zu beschreiben. Eine ausreichende Darstellung der konstanten Funktion im gesamten Raum, also auch in Kernnähe, ist hingegen nicht zu erwarten. Durch Hinzufügen von *off-site*-Funktionen sollte zumindest für den interatomaren Raum eine Verbesserung möglich sein.

Die geeignete, mit der Kristallsymmetrie verträgliche Beschreibung der Felder ist durch die Laue-Darstellung 7.7 gegeben. Die Inversion der DK $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{G}'_{\parallel}}(\vec{q}_{\parallel}, z, z', \omega)$ in dieser Basis ist jedoch praktisch nur unter völliger Vernachlässigung der LFE möglich. Das bedeutet sowohl den Verzicht auf die höheren \vec{G}_{\parallel} -Vektoren als auch die Beschränkung auf den lokalen Anteil $z = z'$. Bei der Entwicklung der DK nach Schichten-Bloch-Wellen werden die LFE zumindest im Rahmen der Vollständigkeit der Basis erfasst.

Die Berechnung des abgeschirmten elektrischen Feldes für einen Halbraum verlangt weitergehende Untersuchungen, die in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden können. Voraussetzung ist auf jeden Fall die Bestimmung der dielektrischen Matrix nach dem in den vorigen Kapiteln vorgestellten Schema. Die Schichten-aufgelösten Bloch-Wellen erscheinen mir dafür eine gute Basis zu sein. Das elektrische Feld ist jedoch natürlicherweise im Fourier-Raum gegeben, so dass eine geeignete Verbindung gefunden werden muss.

Kapitel 8

Die Computerprogramme

Die erstellten Computerprogramme wurden in der Sprache C geschrieben und sind ohne Änderung auf verschiedenen Rechnersystemen lauffähig:

- skalare Rechner:
 - SUN-Workstations unter dem Betriebssystem Solaris
 - DEC-Workstations unter DEC-OS oder Linux
 - PC's unter Linux
- Vektorrechner:
 - Fujitsu-Siemens unter UXP/V
 - CRAY unter UNICOS
- Parallelrechner:
 - PC-Cluster unter Linux
 - DEC-Workstation-Cluster unter Linux
 - SUN-SMP (*symmetric multi processor*)-Rechner unter Solaris
 - CRAY T3E-Parallelrechner unter UNICOS/mk

Die Anpassung an die unterschiedlichen Umgebungen werden nur in dem **makefile** sowie der Datei **macro.h** durchgeführt. Besonderen Wert habe ich darauf gelegt, durch entsprechende Daten- und Schleifenstrukturen einen möglichst hohen Vektorisierungsgrad auf den Vektorrechnern zu erreichen. Die einzigen benötigten externen Funktionen sind in der LAPACK (*Linear Algebra Package*)- und der MPI (*Message Passing Interface*)- Bibliothek enthalten.

Der Programmablauf wird vollständig von einer Eingabedatei, die dem Programm als Kommandozeilenparameter übergeben wird, gesteuert. Die Eingabedateien sind ausführlich kommentiert und werden deshalb hier nicht erläutert. In

der Datei **CleRo.input** liegen die Daten für die atomaren Wellenfunktionen der Atome Helium bis Xenon vor. Der überwiegende Teil stammt aus der elektronischen Veröffentlichung von Koga, Tatewaki und Thakkar [20]. Für einige Atome haben sich die Wellenfunktionen von Clementi und Roetti [19] als besser erwiesen. Die meisten der berechneten Größen werden auf der Festplatte gespeichert. Bei einem erneuten Programmstart werden diese Dateien eingelesen. Falls die Datei mit dem selbstkonsistenten Potential vorliegt, wird die Selbstkonsistenzschleife übersprungen und die Berechnung der Bandstruktur, Zustandsdichte oder dielektrischen Funktion begonnen.

Das Volumenprogramm und das Halbraumprogramm haben die gleiche Struktur. Die Unterschiede liegen in der Berechnung der Zustandsdichte, der Elektronendichte und der dielektrischen Funktion aus den Wellenfunktionen (im Volumenfall) statt aus der Greenschen Matrix (Halbraum). In einer älteren Version des Volumenprogramms können ebene Wellen in die Basis aufgenommen werden, um die Zustandsdichte und Bandstruktur zu berechnen. Mit diesem Programm sind reine OPW-, *mixed-basis*- und reine LCAO-Rechnungen möglich.

8.1 Parallelisierung

In dem Volumenprogramm habe ich nur die Berechnung der DK parallelisiert, da sowohl die Selbstkonsistenzschleife als auch die Berechnung der Bandstruktur nur sehr wenig Zeit in Anspruch nehmen. Die Parallelisierung erfolgt über die \vec{k} -Summe, mit der das Integral über die Brillouin-Zone ausgeführt wird. Dies ist die äußerste Schleife und enthält die meiste Arbeit, da die Berechnung der Basisfunktionen, der Matrizen und die Lösung des Eigenwertproblems bzw. Bestimmung der Greenschen Matrix von dem \vec{k} -Vektor abhängen. Jeder Prozessor berechnet einen Teil der \vec{k} -Summe, deren Ergebnisse in einer sogenannten „globalen“ Summe über alle Prozessoren addiert werden. Die Kommunikation ist also sehr gering, was zu einer guten Skalierbarkeit führt. In Abbildung 8.1 ist der sogenannte *speed up* dargestellt, d.h. das Verhältnis der Rechenzeit auf einem Prozessor T_1 gegenüber der Rechenzeit auf N Prozessoren T_N , für die Berechnung der Volumen-DK von *GaAs* nach Formel 5.47. Mit 3001 \vec{k} -Punkten, 2667 *Good-Lattice-Points* und 18 Basisfunktionen beträgt die Rechenzeit auf einer DEC Alpha CPU mit 450 MHz 5373 s. Die parallelisierten Rechnungen wurden auf einer Cray T3E durchgeführt. Da die Rechenzeit mit einem Prozessor deutlich zu hoch ausfällt, wurde die Rechnung mit zwei Prozessoren als Bezugsgrundlage genommen. Die gepunktete Gerade in Abbildung 8.1 ist die Identität, also der ideale Fall, wenn das gesamte Programm parallelisiert ist und keine sequentiellen Anteile enthält. Der *speed up* für die Berechnung der DK ist in der gestrichelten Kurve gezeigt. Sie liegt nahe an der Identität, dieses Teilprogramm ist also sehr gut parallelisiert. Wenn die gesamte Rechenzeit, also alle Initialisierungen, Berechnung der atomaren Orbitale, Durchlaufen der Selbstkonsistenzschleife und

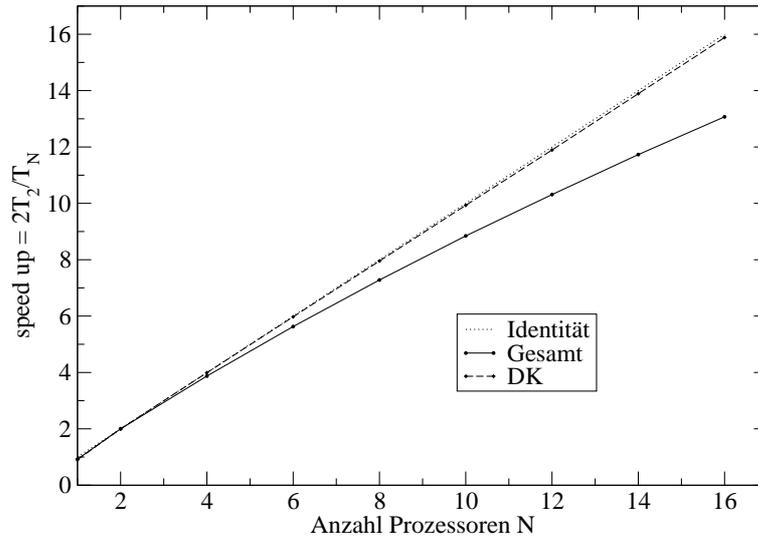


Abbildung 8.1: Geschwindigkeitsgewinn bei Erhöhung der Prozessorenanzahl N für die Berechnung der Volumen-DK von *GaAs*.

Bestimmung der DK berücksichtigt wird, ergibt sich die durchgezogene Linie. Da die Rechenzeit für die DK bei weitem überwiegt, wird immer noch ein sehr guter Parallelisierungsgrad erreicht. Für große N wird der sequentielle Anteil die Rechenzeit bestimmen, so dass kein weiterer Geschwindigkeitsgewinn durch eine höhere Anzahl von Prozessoren erreicht werden kann (*Amdahl's Law*).

Da bei dem Halbraumprogramm bereits die Selbstkonsistenzschleife erhebliche Rechenzeit benötigt, habe ich hier mehrere Teilprogramme parallelisiert. Die meiste CPU-Zeit wird für die Bestimmung der Fermi-Energie aufgewendet. Diese wird durch Integration der Zustandsdichte (Gleichung 6.6) berechnet, bis die Gesamtzahl der Elektronen erreicht ist. Daher ist die Anzahl der Integrations-schritte vorher nicht bekannt und das Integral nicht zur Parallelisierung geeignet. Ich parallelisiere deshalb die Summe über die *special points*. Da in der Selbstkonsistenzschleife aber nur sehr wenige *special points* benötigt werden, z.B. vier, wird der maximale Geschwindigkeitsgewinn bereits mit sehr wenigen Prozessoren erreicht. Andere Teilprogramme, wie z.B. die Berechnung der Dichte nach Gleichung 6.7 und die Lösung der Poisson-Gleichung, wurden ebenfalls parallelisiert und können eine große Anzahl von Prozessoren nutzen. Die Bestimmung der Zustandsdichte zur Berechnung der Oberflächenbandstruktur wurde über die \vec{k} -Vektoren auf den hochsymmetrischen Linien parallelisiert. Für die Berechnung der DK kann sowohl das Integral über die Brillouin-Zone als auch das Integral in der komplexen Energieebene parallel berechnet werden.

8.2 Programmablauf für die Berechnung der Oberflächen-DK

Anhand eines Beispiels wird in diesem Abschnitt der typische Programmablauf sowie der Speicher- und Zeitbedarf für die Berechnung der DK eines halbunendlichen Kristalls vorgestellt. Es handelt sich um die bereits präsentierte *GaAs*(110)-Oberfläche, die in einer *spd*-Basis, also mit neun Funktionen pro Atom, beschrieben wird. Die Dimension der \underline{S}_{00}^s - und \underline{H}_{00}^s -Matrizen beträgt 72, die Dimension der Volumenblöcke \underline{S}_{00} usw. ist 36. Integrale über den Einheitsstab werden mit 67534 *Good-Lattice-Points* ausgeführt. In den \underline{A} -Matrizen (siehe Formeln 7.1 und 6.9) werden die obersten vier Blöcke $\underline{A}_{00}, \underline{A}_{01}, \underline{A}_{10}$ und \underline{A}_{11} berücksichtigt. Das gleiche gilt für die Greensche Matrix \underline{G} . Die DK wird für 100 Energien bei einer Auflösung von $\eta = 0.136$ eV bestimmt. Dies erfordert 16 Punkte im irreduziblen Teil der *OBZ* zur Berechnung der \vec{k}_{\parallel} -Summe und 522 komplexe Energien zur Ausführung des ω' -Integrals. Der Programmablauf gliedert sich in drei Teile:

Selbstkonsistenzschleife: Das selbstkonsistente Potential wird nach dem in Kapitel 6.1 vorgestellten Schema bestimmt und auf der Festplatte gespeichert. Wird die Ladungsdichte mit vier *special points* \vec{k}_{\parallel} berechnet, so beträgt der erforderliche Hauptspeicherbedarf ca. 720 MB. Dieser wächst (zumindest für die betrachtete Systemgröße) nahezu linear mit der Anzahl der *special points*, der *Good-Lattice-Points* und der Basisfunktionen. Die benötigte Rechenzeit ist auf einer Sun Fire mit 16 Prozessoren (750 MHz Sparc Ultra III) ca. 2000 s.

Matrizen: Für jeden der 16 \vec{k}_{\parallel} -Punkte zur Berechnung der DK werden zunächst die \underline{A} -Matrix sowie die Überlapp- und Hamilton-Matrix berechnet und auf der Festplatte gespeichert. Auf dem bereits genannten Rechner benötigt dies ca. 1300 s und belegt 700 MB Plattenplatz.

DK: Im letzten Schritt werden für jeden \vec{k}_{\parallel} -Punkt die bereitgestellten Matrizen eingelesen, das Energieintegral ausgeführt und die Spur berechnet. Der Hauptspeicherbedarf ist mit 100 MB gering, die Rechenzeit jedoch sehr hoch. Selbst wenn nur die *xx*- und *yy*-Komponenten des DK-Tensors bestimmt werden, so arbeiten 131 Prozessoren einer Cray T3E (450 MHz DEC Alpha) mehr als 13 Stunden an dieser Aufgabe. Um bei Abbruch des Programms (z.B. wegen Überschreitung des CPU-Zeitlimits) das bisherige Resultat nicht zu vergeuden, kann das Programm das Zwischenergebnis der \vec{k}_{\parallel} -Summe auf der Festplatte sichern.

Aus der so berechneten DK (in LCAO-Darstellung) kann ohne großen Rechenaufwand die DK in den Fourier-Raum transformiert werden, um damit das RAS-Signal zu bestimmen. Der vorgestellte Programmablauf ergibt sich aus der Notwendigkeit, den rechenintensiven Teil auf einer Cray T3E auszuführen, die nur über

wenig Hauptspeicher pro Prozessor verfügt. Das ausgeführte Programm ist dabei immer das gleiche. Die Ausführung der benötigten Aufgabe wird mit der Eingabedatei gesteuert. Falls ein geeigneter Rechner zur Verfügung steht, kann die DK auch in einem Zuge berechnet werden.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Geheimnisvoll am lichten Tag
Läßt sich Natur des Schleiers nicht berauben
Und was sie deinem Geist nicht offenbaren mag,
Das zwingst du ihr nicht ab mit Hebeln und mit Schrauben.
Goethe, Faust I

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die *ab-initio*-Berechnung der dielektrischen Funktion an der Oberfläche eines Kristalls. Auf dieses Ziel wird in vielen, kleinen Schritten hingearbeitet. Die erforderlichen Computerprogramme wurden vollständig von mir geschrieben - von dem atomaren Problem bis hin zur Optik des Halbraums - und zeigen ihre Leistungsfähigkeit an zahlreichen Beispielen, von denen nur einige in dieser Arbeit präsentiert werden.

Am Anfang steht die Bandstruktur von Volumenkristallen. Dieses Thema wird ausführlich behandelt, da es die Grundlage für die folgenden Schritte bildet. Es wird gezeigt, dass durch numerische Integration der Matrixelemente im Ortsraum sowohl das volle Potential als auch verschiedenartige Basisfunktionen berücksichtigt werden können. Vor allem die Untersuchung der Vorzüge und Grenzen lokaler Basisfunktionen nimmt einen breiten Raum ein. Die Erweiterung der minimalen LCAO-Basis mit unbesetzten Orbitalen und *off-site*-Funktionen führt zu einem sehr guten Basissatz, der sich mit anderen, weit entwickelten Methoden wie der APW-Näherung messen kann. Hierauf aufbauend werden zunächst die optischen Eigenschaften von Volumenkristallen berechnet. Nach einer ausführlichen Herleitung der tensoriellen, longitudinalen DK im Fourier-Raum, die in der RPA auf die Adler-Wiser-Formel führt, demonstriere ich die Anwendung auf mehrere Substanzen. Für verschiedene Halbleiter wie Galliumarsenid und Diamant aber auch für Metalle wie z.B. Kupfer werden mit der LCAO-Basis Ergebnisse erzielt, die in den Grenzen der lokalen Dichteanäherung gut mit dem Experiment und anderen *ab-initio*-Rechnungen übereinstimmen. Die Abweichungen zu gemessenen Daten sind hauptsächlich auf die Vernachlässigung exzitonischer Effekte zurückzuführen.

Mit Blick auf die Anwendung auf einen Halbraum werden Formeln für die Orts- und LCAO-Darstellung der DK hergeleitet. Dies stützt sich auf Vorarbeiten aus unserer Arbeitsgruppe [39]. Die numerische Auswertung dieser Gleichungen ergibt eine hervorragende Übereinstimmung der mikroskopischen DK mit den Ergebnissen der Adler-Wiser-Formel. Die lokalen Feldeffekte werden hingegen nicht vollständig erfasst, was aber für die untersuchten Materialien im unteren Energiebereich keinen großen Mangel darstellt.

Die Arbeiten an dem Volumenkristall werden mit der Entwicklung einer Formel abgeschlossen, die die Basis für die Bestimmung der optischen Eigenschaften an Oberflächen bildet: Die Berechnung der DK aus der Greenschen Funktion. Die Untersuchung eines Beispiels nutzt eine besondere Stärke des LCAO-Zuganges: Da die einzelnen Basisfunktionen physikalisch sinnvoll sind - im Gegensatz zu ebenen Wellen -, können selbst mit wenigen Funktionen durch sorgfältige Einstellung der Parameter befriedigende Resultate erzielt werden.

Damit komme ich zum eigentlichen Ziel dieser Arbeit, dem halbbunendlichen Kristall. An zwei sehr verschiedenen Beispielen, der $GaAs(110)$ - und der $Cu(111)$ -Oberfläche, zeige ich die Berechnung der elektronischen Eigenschaften wie Bandstruktur und Austrittsarbeit. Wie bei den Volumenkristallen sind diese Größen in sehr guter Übereinstimmung mit anderen *ab-initio*-Ergebnissen. Der Rechenaufwand ist trotz der Berücksichtigung der gebrochenen Periodizität vergleichbar mit der Superzellenmethode. Die theoretische Beschreibung und die Implementation der hier vorgestellten Methode sind jedoch aufwendiger, da für den Halbraum der Hamilton-Operator nicht diagonalisiert werden kann und nur die Greensche Funktion zur Verfügung steht. Die Berechnung der DK erfordert daher eine zusätzliche Integration in der komplexen Energieebene, die viel Zeit in Anspruch nimmt. Die vorgestellten Rechnungen zur Oberflächen-DK von $GaAs(110)$ müssen sich daher auf wenige Basisfunktionen beschränken. Die Resultate sind jedoch vielversprechend. Zum einen lassen sich die Strukturen in der DK auf Übergänge in der Oberflächenbandstruktur zurückführen. Zum anderen ist das berechnete RAS-Signal in guter Übereinstimmung mit einer Superzellenrechnung, die ebenfalls einen *tight-binding*-Ansatz nutzt. Obwohl es umfangreiche, theoretische Arbeiten zu der Halbraum-DK gibt, ist dies die erste numerische Umsetzung.

Eine interessante Anwendung der vorgestellten Theorie ist zweifelsohne die Bestimmung des abgeschirmten elektrischen Feldes an der Oberfläche. Damit könnten erstmalig die bisher in der Photoemission benutzten klassischen oder empirischen Formeln (Fresnel-Gleichungen und hydrodynamisches Modell) durch eine *ab-initio*-Theorie ersetzt werden. Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe für Schichtkristalle zeigen selbst bei Vernachlässigung der Oberflächeneffekte einen starken und positiven Einfluss bei Berücksichtigung der Abschirmung auf berechnete Spektren [69].

Nicht minder interessant sind die Vielteilcheneffekte und ihre Auswirkungen sowohl auf den Photostrom als auch auf die Anfangszustände, wie bereits mit ei-

ner einfachen Näherung für die DK gezeigt wurde [70]. Die DK bestimmt im Rahmen der GW -Theorie das abgeschirmte Coulomb-Feld W und damit die Selbstenergie Σ . Die Berechnung von Σ für einen halbunendlichen Kristall ist sicher eine anspruchsvolle aber lohnende Herausforderung.

Anhang A

$\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode

Die $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode erlaubt die schnelle Berechnung der Hamilton-Matrix für einen Bloch-Vektor \vec{k} , wenn die Energien und die Impulsmatrix für einen Referenzvektor \vec{k}_0 bekannt sind. Damit lassen sich Brillouin-Zonen-Integrale, wie sie bei der Berechnung der Zustandsdichte und der dielektrischen Funktion nötig sind, schnell ausführen.

Die Wellenfunktionen für einen Bloch-Vektor \vec{k} werden nach Wellenfunktionen für einen Bloch-Vektor \vec{k}_0 entwickelt. Ein zusätzlicher Faktor $e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}}$ sorgt für die Einhaltung des Bloch-Theorems:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_i c_{ni}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \psi_{ik_0}(\vec{r}) . \quad (\text{A.1})$$

Für diese Basis ist die Überlappmatrix

$$S_{ij}(\vec{k}) = \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \psi_{ik_0}^*(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \psi_{jk_0}(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij} \quad (\text{A.2})$$

diagonal und die Hamilton-Matrix lautet

$$H_{ij}(\vec{k}) = \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \psi_{ik_0}^*(\vec{r}) \hat{H} e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \psi_{jk_0}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{A.3})$$

$$= \left(E_{ik_0} + \frac{1}{2}(\vec{k} - \vec{k}_0)^2 \right) \delta_{ij} + (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{ij}(\vec{k}_0) , \quad (\text{A.4})$$

wobei $\vec{p}_{ij}(\vec{k}_0) = \frac{1}{i} \int \psi_{ik_0}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_{jk_0}(\vec{r}) d^3r$ die Impulsmatrix ist. Die Energien und Wellenfunktionen zum Bloch-Vektor \vec{k} ergeben sich also aus der Lösung eines einfachen Eigenwertproblems

$$\underline{\underline{H}}(\vec{k}) \underline{c}_n(\vec{k}) = E_{nk} \underline{c}_n(\vec{k}) . \quad (\text{A.5})$$

Die $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode ist nur anwendbar, wenn genügend Basisfunktionen zur Verfügung stehen. Der Fehler nimmt dabei mit dem Abstand zum Referenzvektor zu. Insbesondere werden Zustände mit l -Charakter nur dann gut dargestellt, wenn Basisfunktionen mit $l + 1$ -Charakter vorhanden sind. Dies zeigt sich im Vergleich der

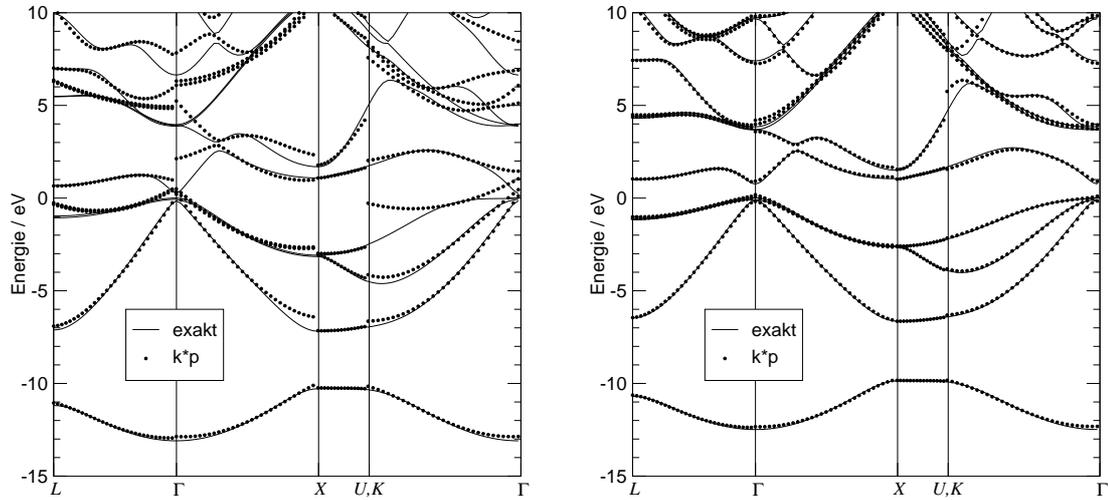


Abbildung A.1: Linkes Bild: $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Bandstruktur von *GaAs* mit einer Basis aus *s*- und *p*-Orbitalen, die an den Atomorten und den *interstitial sites* lokalisiert sind. Rechtes Bild: Wie links aber mit *s*-, *p*- und *d*-Orbitalen. Der Referenzvektor liegt bei beiden Abbildungen zwischen den hochsymmetrischen Punkten.

in Abbildung A.1 dargestellten Bandstrukturen. So wird z.B. das *p*-artige oberste Valenzband in Richtung *K* – Γ in einer *sp*-Basis sehr schlecht beschrieben. Die Hinzunahme von *d*-Orbitalen verbessert die Übereinstimmung mit der exakten Rechnung erheblich.

Anhang B

Berechnung der Orbitalfelder für den Volumenkristall

In diesem Abschnitt beschreibe ich die Berechnung des Integrals

$$\vec{\Phi}_{sq}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \int d^3r' \frac{\varphi_{sq}(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{B.1})$$

für eine LCAO-Basisfunktion φ_{sq} . Die wesentlichen Ideen zu dieser Rechnung stammen von Lukas [39].

Die Berechnung der Orbitalfelder nutzt die explizite Darstellung der Funktion φ_{sq} als Summe von lokalisierten Orbitalen $u_s(\vec{r}) = Y_{lm}(\hat{r})R_{nl}(r)$. Ohne den Normierungsfaktor $\frac{1}{\sqrt{N}}$ der Bloch-Welle φ_{sq} folgt durch Einsetzen:

$$\vec{\Phi}_{sq}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r' \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} u_s(\vec{r}' - \vec{R} - \vec{\tau}_s) \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} . \quad (\text{B.2})$$

Das Integral lässt sich dann mithilfe der aus der Elektrostatik bekannten Multipolentwicklung des Coulomb-Potentials berechnen:

$$\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}(\vartheta, \phi) Y_{lm}^*(\vartheta', \phi') . \quad (\text{B.3})$$

Dabei sind $r_{>} = \max(r, r')$, $r_{<} = \min(r, r')$ und (r, ϑ, ϕ) bzw. (r', ϑ', ϕ') die Kugelkoordinaten von \vec{r} bzw. \vec{r}' . Mit der Abkürzung $\vec{t} = \vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_s$ folgt

$$\vec{\Phi}_{sq}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} Y_{lm}(\hat{t}) \tilde{R}_{nl}(t) . \quad (\text{B.4})$$

Die transformierte Radialfunktion $\tilde{R}_{nl}(t)$ ist gegeben durch

$$\tilde{R}_{nl}(t) = \frac{4\pi}{2l+1} \left[t^{-l-1} \int_0^t r^{l+2} R_{nl}(r) dr + t^l \int_t^\infty r^{1-l} R_{nl}(r) dr \right] \quad (\text{B.5})$$

mit der Ableitung

$$\tilde{R}'_{nl}(t) = \frac{4\pi}{2l+1} \left[-(l+1)t^{-l-2} \int_0^t r^{l+2} R_{nl}(r) dr + lt^{l-1} \int_t^\infty r^{1-l} R_{nl}(r) dr \right]. \quad (\text{B.6})$$

Diese eindimensionalen Integrale lassen sich leicht durch numerische Integration aus den Radialteilen $R_{nl}(r)$ der Basisfunktionen gewinnen. Mit der Definition

$$c_{nl} = \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty r^{l+2} R_{nl}(r) dr \quad (\text{B.7})$$

folgen

$$\tilde{R}_{nl}(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} c_{nl} t^{-l-1} \quad \text{sowie} \quad \tilde{R}'_{nl}(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} -(l+1)c_{nl} t^{-l-2}. \quad (\text{B.8})$$

Aus der Eigenschaft der Radialfunktionen R_{nl} , mit r^l für $r \rightarrow 0$ gegen Null zu gehen, folgt für diesen Limes

$$l = 0 : \quad \tilde{R}_{nl}(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} 4\pi \int_0^\infty r R_{nl}(r) dr, \quad \tilde{R}'_{nl}(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} 0 \quad (\text{B.9})$$

$$l = 1 : \quad \tilde{R}_{nl}(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} 0, \quad \tilde{R}'_{nl}(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty R_{nl}(r) dr \quad (\text{B.10})$$

$$l > 1 : \quad \tilde{R}_{nl}(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} 0, \quad \tilde{R}'_{nl}(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} 0. \quad (\text{B.11})$$

Die Summe B.4 ist also auch für $t = 0$ definiert. Im Gegensatz zu den üblichen Bloch-Summen fallen die Summanden jedoch nicht exponentiell mit $|\vec{R}|$ sondern nur mit der $(-l-2)$ -ten Potenz (nach Bildung des Gradienten). Die Konvergenz ergibt sich aus dem Integralkriterium, da für $l = 0$ gilt:

$$\left| \int_{\mathbb{R}^3} d^3 R \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}|^2} \right| = \left| \frac{2\pi^2}{q} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{\tau})} \right| = \frac{2\pi^2}{q} < \infty \quad \text{für} \quad \vec{q} \neq 0. \quad (\text{B.12})$$

Für $l > 0$ folgt daraus ebenfalls Konvergenz nach dem Majorantenkriterium.

Um die zu berechnende Summe B.4 in eine numerisch traktable Form zu bringen, zerlege ich sie in zwei Teile, von denen der erste schnell konvergiert und der zweite analytisch behandelt werden kann:

$$\vec{\Phi}_{sq}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} Y_{lm}(\hat{t}) \left[\tilde{R}_{nl}(t) - \frac{c_{nl}}{t^{l+1}} \right] - \vec{\nabla} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} Y_{lm}(\hat{t}) \frac{c_{nl}}{t^{l+1}}. \quad (\text{B.13})$$

Weil es für einige Integrationspunkte \vec{r} und Gittervektoren \vec{R} möglich ist, dass $t = |\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}|$ verschwindet, muss diese Summe weiter aufgeteilt werden. Da \vec{r} innerhalb der Einheitszelle liegt, gibt es einen Gittervektor \vec{M} , so dass sicher gilt:

$$\text{Für alle } \vec{R} \text{ mit } |\vec{R}| > |\vec{M}| \text{ ist } t = |\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}| \neq 0.$$

Daher wird die Summe in einen Teil mit $|\vec{R}| > |\vec{M}|$ und einen Teil mit $|\vec{R}| \leq |\vec{M}|$ aufgeteilt:

$$\begin{aligned} \vec{\Phi}_{sq}(\vec{r}) &= -\vec{\nabla} \sum_{\vec{R}}^{R \leq M} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{R}_{nl}(t) Y_{lm}(\hat{t}) - \\ &\quad \vec{\nabla} \sum_{\vec{R}}^{R > M} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} Y_{lm}(\hat{t}) \left[\tilde{R}_{nl}(t) - \frac{c_{nl}}{t^{l+1}} \right] - \\ &\quad \vec{\nabla} \sum_{\vec{R}}^{R > M} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} Y_{lm}(\hat{t}) \frac{c_{nl}}{t^{l+1}} . \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Die erste Summe ist unproblematisch, da sie nur endlich viele Summanden hat und diese auch für $t = 0$ definiert sind. Die zweite Summe konvergiert exponentiell, und $t = 0$ kommt nicht vor. Nur die dritte Summe muss weiter umgeformt werden, um schnelle Konvergenz zu erreichen. Schreibt man die Kugelflächenfunktionen mit den Operatoren \hat{D}_{lm} als Ableitung von $1/t$

$$Y_{lm}(\hat{t}) \frac{1}{t^{l+1}} = \hat{D}_{lm} \frac{1}{t} , \quad (\text{B.15})$$

so erhält man folgende, einfache Summe:

$$\vec{\Phi}_{sq}^{(3)}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \sum_{\vec{R}}^{R > M} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} Y_{lm}(\hat{t}) \frac{c_{nl}}{t^{l+1}} \quad (\text{B.16})$$

$$= -c_{nl} \hat{D}_{lm} \vec{\nabla} \sum_{\vec{R}}^{R > M} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \frac{1}{t} . \quad (\text{B.17})$$

Die Kugelflächenfunktionen, deren Gradienten und die Differentialoperatoren \hat{D}_{lm} sind in den Tabellen B.1 und B.2 aufgeführt. Die Summe über $1/t$ kann mithilfe der Ewald-Technik [71] in schnell konvergente Summen über direkte und reziproke Gittervektoren umgewandelt werden. Die Aufteilung geschieht mit der Fehlerfunktion

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du = \frac{2x}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2 u^2} du \quad (\text{B.18})$$

und ihrem Komplement

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) . \quad (\text{B.19})$$

Mit dem reellen Ewald-Parameter α , der die Konvergenzgeschwindigkeit der Teilsummen bestimmt, und der Abkürzung

$$G(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}}^{R > M} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \frac{1}{t} \quad (\text{B.20})$$

ist also

$$G(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}}^{R>M} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{1}{t} [\operatorname{erf}(\alpha t) + \operatorname{erfc}(\alpha t)] \quad (\text{B.21})$$

$$= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{\operatorname{erf}(\alpha t)}{t} - \sum_{\vec{R}}^{R\leq M} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{\operatorname{erf}(\alpha t)}{t} + \sum_{\vec{R}}^{R>M} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha t)}{t}. \quad (\text{B.22})$$

Wie in [39] gezeigt, kann die erste Summe über eine Fourier-Transformation in eine exponentiell konvergierende Summe über reziproke Gittervektoren umgerechnet werden. Für die zweite Summe zeige ich später, dass die Summanden und alle Ableitungen für $t = 0$ existieren. Die dritte Teilsumme ist ebenfalls unproblematisch, da immer $t \neq 0$ ist und $\operatorname{erfc}(\alpha t)$ für wachsendes t schnell gegen Null geht. Man erhält

$$G(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Omega_{EZ}} \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}} \frac{1}{|\vec{G}+\vec{q}|^2} e^{-\frac{|\vec{G}+\vec{q}|^2}{4\alpha^2}} - \sum_{\vec{R}}^{R\leq M} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{\operatorname{erf}(\alpha t)}{t} + \sum_{\vec{R}}^{R>M} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha t)}{t}. \quad (\text{B.23})$$

Nach Zusammenfassung mit den ersten beiden Teilsummen der Formel B.14 und Bildung des Gradienten folgt

$$\begin{aligned} \vec{\Phi}_{sq}(\vec{r}) = & - \sum_{\vec{R}}^{R\leq M} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \left\{ \frac{\vec{t}}{t} \tilde{R}'_{nl}(t) Y_{lm}(\hat{t}) + \tilde{R}_{nl}(t) \vec{\nabla} Y_{lm}(\hat{t}) - \right. \\ & \left. c_{nl} \hat{D}_{lm} \vec{t} \left[\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} - t^{-3} \operatorname{erf}(\alpha t) \right] \right\} - \\ & \sum_{\vec{R}}^{R>M} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \left\{ \vec{t} \left[\frac{\tilde{R}'_{nl}(t)}{t} + \frac{(l+1)c_{nl}}{t^{l+3}} \right] Y_{lm}(\hat{t}) + \right. \\ & \left[\tilde{R}_{nl}(t) - \frac{c_{nl}}{t^{l+1}} \right] \vec{\nabla} Y_{lm}(\hat{t}) - \\ & \left. c_{nl} \hat{D}_{lm} \vec{t} \left[\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} + t^{-3} \operatorname{erfc}(\alpha t) \right] \right\} - \\ & \frac{4\pi i c_{nl}}{\Omega_{EZ}} \hat{D}_{lm} \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot(\vec{r}-\vec{r}_s)} \frac{\vec{G}+\vec{q}}{|\vec{G}+\vec{q}|^2} e^{-\frac{|\vec{G}+\vec{q}|^2}{4\alpha^2}}. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Die Anwendung des Operators \hat{D}_{lm} erfordert Ableitungen bis zur l -ten Ordnung. In der Summe über die reziproken Gittervektoren ergibt jede Ableitung nach r_μ einen Faktor $i(G_\mu + q_\mu)$. Für die Bildung von $\hat{D}_{lm} \vec{t} f(t)$ mit f entweder gleich

$$f_1(t) = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} - t^{-3} \operatorname{erf}(\alpha t) = \frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{1}{3} + \frac{\alpha^2 t^2}{5} - \frac{\alpha^4 t^4}{14} \right) + O(t^6) \quad (\text{B.25})$$

oder

$$f_2(t) = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} + t^{-3} \operatorname{erfc}(\alpha t) \quad (\text{B.26})$$

sind die gemischten Ableitungen von $\vec{t}f(t)$ zu berechnen. Die ersten drei sind:

$$\partial_i \vec{t}f(t) = \vec{e}_i f(t) + \vec{t} t_i g(t) \quad (\text{B.27})$$

$$\partial_j \partial_i \vec{t}f(t) = \vec{e}_i t_j g(t) + \vec{e}_j t_i g(t) + \vec{t} [h(t) t_i t_j + g(t) \delta_{ij}] \quad (\text{B.28})$$

$$\begin{aligned} \partial_k \partial_j \partial_i \vec{t}f(t) &= \vec{e}_i [\delta_{kj} g(t) + t_j t_k h(t)] + \vec{e}_j [\delta_{ki} g(t) + t_i t_k h(t)] + \\ &+ \vec{e}_k [\delta_{ij} g(t) + t_i t_j h(t)] + \\ &+ \vec{t} [t_i t_j t_k p(t) + h(t) (\delta_{ki} t_j + \delta_{kj} t_i + \delta_{ij} t_k)] . \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

Dabei bezeichnen

$$g(t) = \frac{f'(t)}{t} \quad (\text{B.30})$$

$$h(t) = \frac{g'(t)}{t} \quad (\text{B.31})$$

$$p(t) = \frac{h'(t)}{t} . \quad (\text{B.32})$$

Für $f_1(t)$ sind die expliziten Formeln mit der Entwicklung für kleine t :

$$g_1(t) = -\frac{6\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-4} e^{-\alpha^2 t^2} - \frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} + 3t^{-5} \operatorname{erf}(\alpha t) \quad (\text{B.33})$$

$$= \frac{4\alpha^5}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{5} - \frac{2}{7} \alpha^2 t^2 + \frac{1}{9} \alpha^4 t^4 \right) + O(t^6) \quad (\text{B.34})$$

$$h_1(t) = \frac{30\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-6} e^{-\alpha^2 t^2} + \frac{20\alpha^3}{\sqrt{\pi}} t^{-4} e^{-\alpha^2 t^2} + \quad (\text{B.35})$$

$$\begin{aligned} &\frac{8\alpha^5}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} - 15t^{-7} \operatorname{erf}(\alpha t) \\ &= \frac{8\alpha^7}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{2}{7} + \frac{2}{9} \alpha^2 t^2 - \frac{1}{11} \alpha^4 t^4 \right) + O(t^6) \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

$$p_1(t) = -\frac{210\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-8} e^{-\alpha^2 t^2} - \frac{140\alpha^3}{\sqrt{\pi}} t^{-6} e^{-\alpha^2 t^2} - \quad (\text{B.37})$$

$$\begin{aligned} &\frac{56\alpha^5}{\sqrt{\pi}} t^{-4} e^{-\alpha^2 t^2} - \frac{16\alpha^7}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} + 105t^{-9} \operatorname{erf}(\alpha t) \\ &= \frac{8\alpha^9}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{4}{9} - \frac{4}{11} \alpha^2 t^2 + \frac{2}{13} \alpha^4 t^4 \right) + O(t^6) . \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

Die Formeln für $g_2(t)$, $h_2(t)$ und $p_2(t)$ ergeben sich daraus durch Ersetzen von $\operatorname{erf}(\alpha t)$ durch $-\operatorname{erfc}(\alpha t)$. Mithilfe dieser Formeln und der Tabelle B.1 lässt sich

die Darstellung der Summe B.24 für s -, p -, d - und f -Orbitale gewinnen. Ich verzichte aus Platzgründen auf die Wiedergabe. Zu betonen ist jedoch, dass die endgültige Form der Summe numerisch stabil ist und sehr schnell konvergiert. Die Notwendigkeit der Aufteilung der Summe über die direkten Gittervektoren in $|\vec{R}| \leq |\vec{M}|$ und $|\vec{R}| > |\vec{M}|$ zeigt sich in der Entwicklung der Formeln B.25 und B.33 bis B.38: Während f_1 , g_1 , h_1 und p_1 für kleine t wohldefiniert sind, divergieren $f_2(t) = t^{-3} + f_1(t)$ und die Ableitungen von f_2 für $t \rightarrow 0$. Da $\alpha < 1$ ist, genügt die Entwicklung von f_1, \dots, p_1 bis zur vierten Ordnung noch für $t \leq 1/100$. Die Korrektheit der Rechnung und der Implementation kann leicht getestet werden: Das Ergebnis darf nicht von dem Konvergenzparameter α abhängen. Er bestimmt jedoch die Konvergenzgeschwindigkeit. Ein großer Wert begünstigt die \vec{R} -Summen und ein kleiner Wert die \vec{G} -Summe. Das Optimum liegt in etwa bei $\alpha \approx 0.3$.

Tabelle B.1: Kugelflächenfunktionen und der Operator \hat{D}_{lm}

l	m	Y_{lm}	\hat{D}_{lm}
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	-1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$	$-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \partial_x$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$	$-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \partial_y$
1	1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$	$-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \partial_z$
2	-2	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \partial_x \partial_y$
2	-1	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}$	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \partial_y \partial_z$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (2\partial_z^2 - \partial_x^2 - \partial_y^2)$
2	1	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2}$	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \partial_x \partial_z$
2	2	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (\partial_x^2 - \partial_y^2)$
3	-3	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$	$-\frac{1}{3} \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \partial_z^3$
3	-2	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}} \frac{y(5z^2 - r^2)}{r^3}$	$-\frac{1}{3} \sqrt{\frac{21}{32\pi}} \partial_y \partial_z^2$
3	-1	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}} \frac{x(5z^2 - r^2)}{r^3}$	$-\frac{1}{3} \sqrt{\frac{21}{32\pi}} \partial_x \partial_z^2$
3	0	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} \frac{z(x^2 - y^2)}{r^3}$	$-\frac{1}{15} \sqrt{\frac{105}{16\pi}} (\partial_x^2 \partial_z - \partial_y^2 \partial_z)$
3	1	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} \frac{xyz}{r^3}$	$-\frac{1}{15} \sqrt{\frac{105}{16\pi}} \partial_x \partial_y \partial_z$
3	2	$\sqrt{\frac{35}{32\pi}} \frac{x(x^2 - 3y^2)}{r^3}$	$-\frac{1}{15} \sqrt{\frac{35}{32\pi}} (\partial_x^3 - 3\partial_y^2 \partial_x)$
3	3	$\sqrt{\frac{35}{32\pi}} \frac{y(y^2 - 3x^2)}{r^3}$	$\frac{1}{15} \sqrt{\frac{35}{32\pi}} (\partial_y^3 - 3\partial_x^2 \partial_y)$

Tabelle B.2: Gradient der Kugelflächenfunktionen

l	m	$\vec{\nabla} Y_{lm}$
0	0	$(0, 0, 0)$
1	-1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} r^{-3} (y^2 + z^2, -xy, -xz)$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} r^{-3} (-xy, x^2 + z^2, -yz)$
1	1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} r^{-3} (-xz, -yz, x^2 + y^2)$
2	-2	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} r^{-4} (y(r^2 - 2x^2), x(r^2 - 2y^2), -2xyz)$
2	-1	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} r^{-4} (-2xyz, z(r^2 - 2y^2), y(r^2 - 2z^2))$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} r^{-4} (-6xz^2, -6yz^2, 6z(x^2 + y^2))$
2	1	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} r^{-4} (z(r^2 - 2x^2), -2xyz, x(r^2 - 2z^2))$
2	2	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} r^{-4} (2x(2y^2 + z^2), -2y(2x^2 + z^2), -2z(x^2 - y^2))$
3	-3	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} r^{-5} (3xz(r^2 - 5z^2), 3yz(r^2 - 5z^2), 3(x^2 + y^2)(5z^2 - r^2))$
3	-2	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}} r^{-5} (xy(r^2 - 15z^2), 4z^4 + 3x^2z^2 - x^4 - x^2y^2 - 11y^2z^2, yz(11r^2 - 15z^2))$
3	-1	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}} r^{-5} (4z^4 + 3y^2z^2 - y^4 - x^2y^2 - 11x^2z^2, xy(r^2 - 15z^2), xz(11r^2 - 15z^2))$
3	0	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} r^{-5} (xz(2z^2 - x^2 + 5y^2), yz(y^2 - 5x^2 - 2z^2), (x^2 - y^2)(r^2 - 3z^2))$
3	1	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} r^{-5} (yz(r^2 - 3x^2), xz(r^2 - 3y^2), xy(r^2 - 3z^2))$
3	2	$\sqrt{\frac{35}{32\pi}} r^{-5} (3(3x^2y^2 - y^4 + x^2z^2 - y^2z^2), 3xy(y^2 - 3x^2 - 2z^2), 3xz(3y^2 - x^2))$
3	3	$\sqrt{\frac{35}{32\pi}} r^{-5} (3xy(3y^2 + 2z^2 - x^2), 3(x^4 - 3x^2y^2 + x^2z^2 - y^2z^2), 3yz(y^2 - 3x^2))$

Anhang C

Berechnung der Orbitalfelder für den Halbraum

Die Bestimmung des Integrals

$$\vec{\Phi}_{sq_{\parallel}}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \int d^3 r' \frac{\varphi_{sq_{\parallel}}(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{C.1})$$

für eine Schichtenblochwellen $\varphi_{sq_{\parallel}}$ folgt formal der Rechnung im Anhang B bis zur Gleichung B.22. Dabei sind die Gittervektoren \vec{R} und der Wellenvektor \vec{q} jedoch zweidimensional. Der eigentliche „Ewald-Trick“, d.h. die Transformation der ersten Teilsumme von B.22 in eine Summe über reziproke Gittervektoren \vec{G}_{\parallel} , ist jedoch nicht mehr problemlos übertragbar. Ich zeige daher hier einen alternativen Weg, der ebenfalls auf schnell konvergente Summen führt.

Zu berechnen ist die Summe

$$F(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_{\parallel}} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} \frac{\text{erf}(\alpha |\vec{r} - \vec{R}_{\parallel}|)}{|\vec{r} - \vec{R}_{\parallel}|}. \quad (\text{C.2})$$

Mit der Fehlerfunktion B.18 folgt

$$F(\vec{r}) = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{R}_{\parallel}} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} \int_0^1 \exp\left(-\alpha^2 \left(|\vec{r}_{\parallel} - \vec{R}_{\parallel}|^2 + z^2\right) v^2\right) dv. \quad (\text{C.3})$$

Die Fourier-Darstellung dieser Funktion bezüglich \vec{r}_{\parallel} ist durch

$$F(\vec{r}_{\parallel}, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 k_{\parallel} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} F(\vec{k}_{\parallel}, z) \quad (\text{C.4})$$

gegeben. Für die Fourier-Transformierte folgt nach einfacher Rechnung

$$F(\vec{k}_{\parallel}, z) = \int_{\mathbb{R}^2} d^2 r_{\parallel} e^{-i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} F(\vec{r}_{\parallel}, z) \quad (\text{C.5})$$

$$= \frac{2\sqrt{\pi}(2\pi)^2}{S\alpha} \sum_{\vec{G}_{\parallel}} \delta(\vec{q}_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}) \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha^2 z^2}{u^2} - \frac{k_{\parallel}^2 u^2}{4\alpha^2}\right) du \quad (\text{C.6})$$

Dabei ist S die Fläche der Oberflächeneinheitszelle. Die Rücktransformation in den reellen Raum ergibt sich aufgrund der δ -Funktionen ohne Rechnung zu

$$F(\vec{r}_{\parallel}, z) = \frac{2\sqrt{\pi}}{S\alpha} \sum_{\vec{G}_{\parallel}} e^{i(\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}) \cdot \vec{r}_{\parallel}} \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha^2 z^2}{u^2} - \frac{|\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}|^2 u^2}{4\alpha^2}\right) du. \quad (\text{C.7})$$

Für das verbliebene Integral ist mir keine analytische Lösung bekannt. Es strebt für $|\vec{G}_{\parallel}| \rightarrow \infty$ exponentiell gegen Null, so dass die Summe für eine numerische Berechnung geeignet ist. Die Bildung des Gradienten führt auf:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} F(\vec{r}_{\parallel}, z) &= \frac{4\sqrt{\pi}i}{S} \sum_{\vec{G}_{\parallel}} e^{i(\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}) \cdot \vec{r}_{\parallel}} \frac{\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}}{|\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}|} I_1(\alpha, z, |\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}|) - \\ &\quad \hat{z} \frac{4z\alpha\sqrt{\pi}}{S} \sum_{\vec{G}_{\parallel}} e^{i(\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}) \cdot \vec{r}_{\parallel}} I_2(\alpha, z, |\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}|) \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

mit den Abkürzungen

$$I_1(\alpha, z, k) = \int_{\frac{k}{2\alpha}}^{\infty} \exp\left(-\frac{k^2 z^2}{4u^2} - u^2\right) du \quad (\text{C.9})$$

$$I_2(\alpha, z, k) = \int_0^1 \exp\left(-\alpha^2 z^2 u^2 - \frac{k^2}{4\alpha^2 u^2}\right) du. \quad (\text{C.10})$$

Mit der bereits bekannten Abkürzung $\vec{t} = \vec{r} - \vec{R}_{\parallel} - \vec{\tau}_s$ folgt für das Orbitalfeld:

$$\begin{aligned} \vec{\Phi}_{sq}(\vec{r}) &= - \sum_{\vec{R}_{\parallel}}^{R_{\parallel} \leq M} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} \left\{ \frac{\vec{t}}{t} \tilde{R}'_{nl}(t) Y_{lm}(\hat{t}) + \tilde{R}_{nl}(t) \vec{\nabla} Y_{lm}(\hat{t}) - \right. \\ &\quad \left. c_{nl} \hat{D}_{lm} \vec{t} \left[\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} - t^{-3} \text{erf}(\alpha t) \right] \right\} - \\ &\quad \sum_{\vec{R}_{\parallel}}^{R_{\parallel} > M} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} \left\{ \vec{t} \left[\frac{\tilde{R}'_{nl}(t)}{t} + \frac{(l+1)c_{nl}}{t^{l+3}} \right] Y_{lm}(\hat{t}) + \right. \\ &\quad \left[\tilde{R}_{nl}(t) - \frac{c_{nl}}{t^{l+1}} \right] \vec{\nabla} Y_{lm}(\hat{t}) - \\ &\quad \left. c_{nl} \hat{D}_{lm} \vec{t} \left[\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} t^{-2} e^{-\alpha^2 t^2} + t^{-3} \text{erfc}(\alpha t) \right] \right\} - \\ &\quad \frac{4\sqrt{\pi}c_{nl}}{S} \hat{D}_{lm} \sum_{\vec{G}_{\parallel}} e^{i(\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}) \cdot (\vec{r}_{\parallel} - \vec{\tau}_{\parallel s})} \left[i \frac{\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}}{|\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}|} I_1(\alpha, z - \tau_{zs}, |\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}|) \right. \\ &\quad \left. - (\vec{z} - \tau_{zs} \hat{z}) \alpha I_2(\alpha, z - \tau_{zs}, |\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}|) \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Der Unterschied zu den Orbitalfeldern des Volumens, Gleichung B.24, zeigt sich nur in der Summe über die reziproken Gittervektoren (und den Ersetzungen $\vec{R} \rightarrow \vec{R}_{\parallel}$, $\vec{q} \rightarrow \vec{q}_{\parallel}$). Da der Operator \hat{D}_{lm} weitere Ableitungen impliziert, ergeben sich neben I_1 und I_2 die Integrale:

$$I_3(\alpha, z, k) = \int_0^1 u^2 \exp\left(-\alpha^2 z^2 u^2 - \frac{k^2}{4\alpha^2 u^2}\right) du \quad (\text{C.12})$$

$$I_4(\alpha, z, k) = \int_0^1 u^4 \exp\left(-\alpha^2 z^2 u^2 - \frac{k^2}{4\alpha^2 u^2}\right) du . \quad (\text{C.13})$$

Diese Integrale streben für $|\vec{G}_{\parallel}| \rightarrow \infty$ ebenfalls exponentiell gegen Null. I_1 bis I_4 werden durch numerische Integration bestimmt und als Funktion von $k = |\vec{G}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}|$ und z tabelliert. Die Anzahl der benötigten Stützstellen zur Berechnung der Integrale ist stark von den Werten z und k abhängig.

Für kleine Werte von t werden wie bei der Volumenformel die Summanden der \vec{R}_{\parallel} -Summen durch die Taylor-Entwicklungen ersetzt, um numerische Instabilitäten zu vermeiden. Die Formel wurde für s -, p - und d -Orbitale programmiert. Der optimale Ewald-Parameter, der die Rechenzeit minimiert, liegt bei $\alpha \approx 0.18$. Damit genügen je 25 direkte und reziproke Gittervektoren zur Konvergenz der Summen; die benötigte Rechenzeit ist entsprechend gering.

Im Gegensatz zu der Darstellung der Orbitalfelder in [39] konvergieren also alle Teilsummen exponentiell mit steigendem Betrag von \vec{G}_{\parallel} bzw. \vec{R}_{\parallel} und zeigen keine Unstetigkeiten bei $z = 0$. Weiterhin wird in dieser Arbeit die Relaxation bzw. Rekonstruktion der Oberfläche in den Orbitalfeldern und damit in den Matrizen $\vec{A}_{\alpha\beta}^{i\vec{q}_{\parallel}}$ berücksichtigt.

Literaturverzeichnis

- [1] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press Inc., 1985)
- [2] L. Hedin, S. Lundqvist, *Solid State Physics* **23**, 1, (1969)
- [3] L. X. Benedict, E. L. Shirley, R. B. Bohn, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4514 (1998)
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- [6] G. D. Mahan, K. R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarizability*, Plenum Press 1990
- [7] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer Verlag 1990
- [8] D. E. Ellis, G. S. Painter, *Phys. Rev. B* **2**, 2882 (1970)
- [9] D. E. Ellis, *International Journal of Quantum Chemistry* **II** s, 35 (1968)
- [10] A. Zunger, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **15**, 4716 (1977)
- [11] C. B. Haselgrove, *Mathematical Computations* **15**, 323 (1961)
- [12] H. Conroy, *Journal of Chemical Physics* **47**, 5307 (1967)
- [13] G. te Velde, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **44**, 7888 (1991)
- [14] N. M. Korobov, *Soviet Math. Dokl.* **1**, 696 (1960)
- [15] I. H. Sloan, P. Kachoyan, *SIAM Journal of Numerical Analysis* **24**, 116 (1987)
- [16] A. H. Stroud, *Approximate Calculation of Multiple Integrals*, Prentice-Hall 1971
- [17] B. N. Finkelstein, G. E. Horowitz, *Zeitschrift für Physik*, **48**, 118 (1928)

- [18] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik*, **52**, 555 (1928)
- [19] E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Tables*, **14**, 177 (1974)
- [20] T. Koga, H. Tatewaki, A. J. Thakkar, *Phys. Rev. A* **47**, 4510 (1993)
- [21] H. Eschrig, *Optimized LCAO Method*, Springer Verlag 1989
- [22] K. Koepnik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999)
- [23] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973)
- [24] D. G. Anderson, *J. Assoc. Comput. Math.*, **12**, 547 (1964)
- [25] V. Eyert, *Journal of Computational Physics*, **124**, 271 (1996)
- [26] R. Hott, *Phys. Rev. B* **44**, 1057 (1991)
- [27] F. Starrost, Dissertation Kiel 1998
- [28] E. E. Krasovskii, private Mitteilung
- [29] S. L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1961)
- [30] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, F. Bechstedt, R. Del Sole, *Phys. Rev. B* **53**, 9797 (1995)
- [31] E. K. U. Gross, E. Runge, *Vielteilchentheorie*, Teubner Studienbücher 1986
- [32] N. Wiser, *Phys. Rev.* **129**, 62 (1963)
- [33] H. Ehrenreich, M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959)
- [34] J. Lindhard, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fys. Medd.* **28**, 8 (1955)
- [35] D. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **9**, 4475 (1974)
- [36] B. Arnaud, M. Alouani, *Phys. Rev. B* **63**, 085208 (2001)
- [37] S. Waidmann, M. Knupfer, B. Arnold, J. Fink, A. Fleszar, W. Hanke, *Phys. Rev. B* **61**, 10149 (1999)
- [38] K. Sturm, *Advances in Physics* **31**, 1, 1982
- [39] D. Lukas, Dissertation Kiel (1996)
- [40] F. Aryasetiawan, O. Gunnarson, *Phys. Rev. B* **49**, 16214 (1994)
- [41] W. Hanke, L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **12**, 4501 (1975)
- [42] E. E. Krasovskii, W. Schattke, *Phys. Rev. B* **63**, 235112 (2001)

- [43] L. Szunyogh, P. Weinberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10451 (1999)
- [44] R. Del Sole, G. Onida, *Phys. Rev. B* **60**, 5523 (1999)
- [45] S. L. Cunningham, *Phys. Rev. B* **10**, 4988 (1974)
- [46] A. Vernes, L. Szunyogh, P. Weinberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1529 (2001)
- [47] G. Wachutka, A. Fleszar, F. Máca, M. Scheffler, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 2831 (1991)
- [48] H. L. Skriver, N. M. Rosengard, *Phys. Rev. B* **43**, 9538 (1990)
- [49] P. Krüger, J. Pollmann, *Physica B* **172**, 155 (1991)
- [50] R. Haydock, *Sol. St. Phys.* **35**, 216 (1980)
- [51] W. Hummel, H. Bross, *Phys. Rev. B* **58**, 1620 (1996)
- [52] M. I. Trioni, G. P. Brivio, S. Crampin, J. E. Inglesfield, *Phys. Rev. B* **53**, 8052 (1995)
- [53] M.P. López Sancho, J.M. López Sancho, J. Rubio, *Journal of Physics F: Metal Physics* **15**, 851 (1985)
- [54] J. Henk, W. Schattke, *Computer Physics Communication* **77**, 69 (1993)
- [55] J. Henk, Dissertation Kiel (1991)
- [56] M. M. Rieger, L. Steinbeck, I. D. White, H. N. Rojas, R. W. Godby, *cond-mat/9805246* (1998)
- [57] P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **38**, 10578 (1988)
- [58] C. B. Duke, S. L. Richardson, A. Paton, A. Kahn, *Surface Science* **127**, 134 (1983)
- [59] M. Sabisch, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **51**, 13367 (1994)
- [60] J. L. A. Alves, J. Hebenstreit, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 6188 (1991)
- [61] S. Gao, D. Wang, *Phys. Rev. B* **44**, 8812 (1991)
- [62] A. Euceda, D. M. Bylander, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **28**, 528 (1983)
- [63] M. Graß, J. Braun, G. Borstel, R. Schneider, H. Dürr, Th. Fauster, V. Dose, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 599 (1993)

- [64] N. V. Richardson, S. Holloway, *Handbook of Surface Science Volume 1: Electronic Structure*, Elsevier 2000
- [65] O. Pulci, G. Onida, R. Del Sole, Phys. Rev. B **58**, 1922 (1998)
- [66] F. Manghi, R. Del Sole, A. Selloni, F. Molinari, Phys. Rev. B **41**, 9935 (1990)
- [67] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter 1983
- [68] O. Pulci, G. Onida, R. Del Sole, Phys. Rev. Lett. **81**, 5374 (1998)
- [69] A.-M. Leventi-Peetz, Dissertation Kiel 1998
- [70] A. Bödicker, Dissertation Kiel 1996
- [71] P. P. Ewald, Annalen der Physik **64**, 253 (1921)

Lebenslauf

Geburtsort	Husum, Kreis Nordfriesland
Geburtsdatum	29. 3. 1971
Eltern	Lieselotte Brodersen, geb. Danker, und Johannes Brodersen
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung:

August 1981 - Juni 1987	Besuch der Realschule Tarp
Mai 1987	Realschulabschluss
August 1987 - Juni 1990	Besuch der Gewerblich-Beruflichen Schulen Flensburg, Fachgymnasium - Technischer Zweig
Juni 1990	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Bundeswehr:

Juli 1990 - September 1992	Stabsdienstsoldat beim Pionierausbildungs- zentrum 600 in Schleswig
----------------------------	--

Studium:

Oktober 1992 - Dezember 1997	Diplomstudiengang Physik an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel
November 1994	Vordiplom
August 1995 - Oktober 1995	Praktikum am Institut Laue-Langevin in Grenoble, Frankreich
Dezember 1996 - Dezember 1997	Anfertigung der Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. W. Schattke am Institut für Theoretische Physik und Astrophysik
Dezember 1997	Hauptdiplom

Wissenschaftliche Hilfskraft:

Oktober 1996 - Februar 1997	am Institut für Theoretische Physik
April 1997 - Juni 1997	am Institut für Theoretische Physik
Januar 1998 - Mai 1998	am Dekanat der Technischen Fakultät

Promotion:

Juni 1998	Beginn der Promotion bei Herrn Prof. Dr. W. Schattke
Juni 1998 - Juni 2000	Stipendium des Landes Schleswig-Holstein
Juli 2000 - Oktober 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik und Astrophysik

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig unter der Beratung meines wissenschaftlichen Lehrers und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt habe.

Kiel, den