

Kapitel 4

Einleitung zu den Oberflächen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den drei niederindizierten Oberflächen des fcc-Gitters, der (100)-, der (110)- und der (111)-Oberfläche. Die Oberfläche stellt einen Bruch der Translationssymmetrie in Richtung der Oberflächennormalen dar.

4.1 Die Supercelle, der Slab

Wenn man die Struktur eines kristallinen Festkörpers beschreiben will, so geht man von der sogenannten Einheitszelle aus. Ihre Kantenlänge ist gegeben durch die Gitterkonstante.

Die hier verwendete Einheitszelle hat die Besonderheit, daß die z-Komponente bedeutend größer gewählt worden ist als die x- und y-Komponente. Schichtet man in z-Richtung Atomlagen übereinander, ohne die Zelle jedoch vollständig zu füllen, wie in Abbildung (4.1) gezeigt, so entsteht durch die periodische Aneinanderreihung der Zellen in alle drei Raumrichtungen ein System isolierter Slabs. Die Zellen werden wegen ihrer Geometrie auch Supercellen genannt. Die Oberfläche bricht die Symmetrie. Durch die Supercelle ist es, wie man unmittelbar einsehen kann, möglich, sich die in die z-Richtung gebrochene Translationssymmetrie wieder zurückzuholen. Die einzelnen Slabs sollten dick genug sein, um in ihrem Inneren gut das Volumenverhalten wiederzugeben und sie sollten durch eine genügend dicke Vakuumschicht voneinander getrennt sein, um Wechselwirkungen zwischen zwei in z-Richtung aufeinanderfolgenden Slabs ausschließen zu können. Verschiedene aus diesem Grund durchgeführte Tests haben ergeben, daß eine Vakuumschicht der Dicke von etwa 5-7 Atomlagen zwischen den Slabs ausreichend isolierend wirkt, da die Größen wie z.B. Wellenfunktionen und elektronische Dichte in der LDA exponentiell in das Vakuum abklingen. Untersucht wurden hierzu Slabs mit Dicken ab 4 atomaren Lagen und Vakuumschichten mit Dicken ab einer Lage.

Allerdings ist zu beachten, daß der Slab im Gegensatz zur Oberfläche des un-

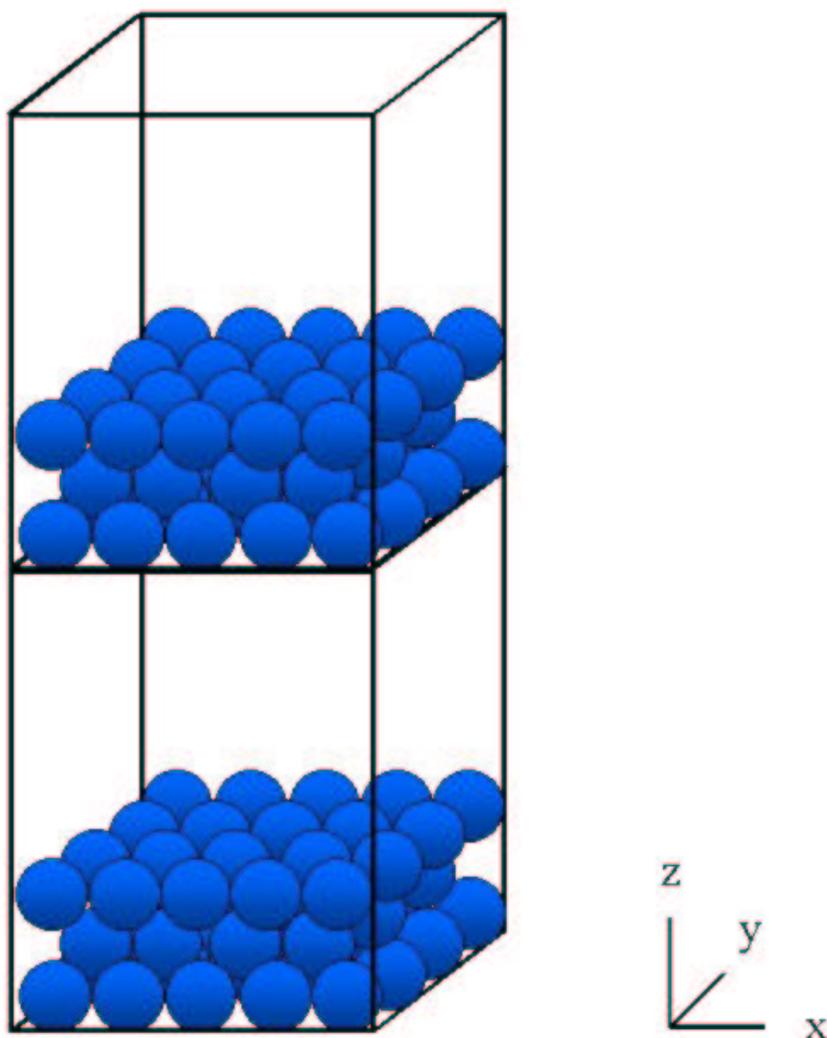


Abbildung 4.1: Superzelle

endlichen Halbraumes durch seine endliche Dicke über zwei Oberflächen verfügt, bezüglich der z -Achse eine an seiner Oberseite und eine zweite an seiner Unterseite. Man hat sozusagen eine Oberfläche zuviel im System. Auftretende Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Oberflächen können und müssen minimiert werden, indem man Slabs großer Dicken konstruiert, was die beiden Oberflächen weit voneinander entfernt. Auf die damit verbundenen Schwierigkeiten und Einzelheiten wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen. Mit der Superzelle hat man ein gutes Werkzeug in der Hand, um Oberflächen beschreiben zu können und ist obendrein in der Lage, die gut bewährten Rechenwerkzeuge des unendlich ausgedehnten Festkörpers auch auf das Gebiet der Oberflächen auszudehnen. (Siehe auch Appendix A)

4.2 Das Dehnen

Wie im vorigen Kapitel schon erwähnt, verfügt der Slab über zwei Oberflächen. Im Gegensatz zum unendlichen Festkörper treten in Slabrechnungen **zwei** Typen von Wellenfunktionen auf, solche mit Volumen- und solche mit Oberflächencharakter. In ihrer Eigenschaft als Blochwellenfunktionen sind sie über den gesamten Festkörper ausgedehnt. Das Strecken der dritten Komponente in der Superzelle ist theoretisch bis zu jeder beliebigen geometrischen Länge möglich, sodaß man Slabs unendlicher Dicken konstruieren kann und damit in der Lage ist, die beiden Oberflächen vollkommen zu entkoppeln. In der praktischen Umsetzung sind der Dicke allerdings aus verschiedenen Gründen Grenzen gesetzt. So sind für Aluminium z.B. 14 Lagen Atome das Maximum dessen, was berechnet kannen. Für Kupfer ist die Grenze schon bei 11 Atomlagen erreicht. Das liegt daran, daß die Vergrößerung der z-Komponente der Zelle, die einhergeht mit einer Verkleinerung der z-Komponenten der \vec{G} 's in der Blochwellendarstellung, auf Grund des cutoffs eine immer größer werdende Zahl von ebenen Wellen in der Entwicklung der Wellenfunktionen, was irgendwann die Speichergrenzen des Rechners überschreitet. Zum anderen ist es nicht möglich, Slabs ab einer bestimmten kritischen Dicke zur Konvergenz zu bringen. Die endliche Slabdicke führt nun dazu, daß die Oberflächenzustände der beiden Oberflächen durch den Slab hindurch miteinander in Wechselwirkung treten, was sich in der Bandstruktur in einer Energieaufspaltung bemerkbar macht. Statt eines Energiewertes treten zwei Energiewerte auf, die symmetrisch um den wahren Wert nach oben und nach unten verschoben sind. Diese Aufspaltung nimmt mit zunehmender Slabdicke ab, was auf eine wachsende Entkopplung der beiden Oberflächen zurückzuführen ist. Die Berechnung einer freien Oberfläche ist also nur mit sehr dicken Slabs möglich, die aber, wie schon erwähnt, nicht so ohne weiteres zu bewältigen sind.

Um sehr dicke Slabs rechnen zu können, greift man zu einem Trick, dem sogenannten Dehnen. Dieser Trick wurde auch von [Hei93] erfolgreich für Aluminium angewendet. Man führt eine Rechnung für eine Slabdicke durch, die man ohne Schwierigkeiten im Griff hat. Der Slab sollte dick genug sein, um in seinem Inneren ein gutes Volumenverhalten aufzuweisen. Dies ist der Fall, wenn sich beispielsweise das Potential nicht mehr verändert, wenn man benachbarte äquivalente Lagen betrachtet. Das gleiche sollte auch für die Dichte gelten. Jetzt schneidet man aus der periodischen, sich nicht mehr ändernden volumenartigen elektronischen Dichte eine Periode heraus, um sie anschließend mehrfach wieder einzusetzen, wie das schematisch an einem Längsschnitt (entlang der z-Richtung) durch die Superzelle in Abbildung (4.2) dargestellt ist, bei der ein Slab mit 7 Lagen auf einen mit 11 Lagen gedehnt wird.

Anschließend wird die gedehnte Dichte bzw. das gedehnte Potential dazu verwendet, um die Kohn-Sham-Gleichungen mit einem Potential, das aus der gedehnten Dichte bestimmt wurde, noch einmal zu lösen. Man muß keine selbstkonsistente Rechnung mehr durchführen, da die bereits konvergierte Dichte benutzt wird. An dieser Stelle

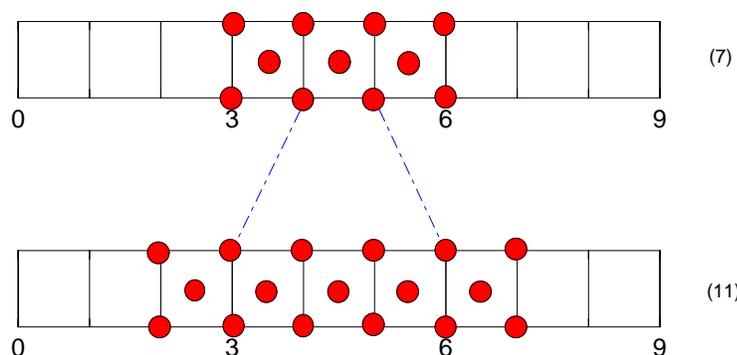


Abbildung 4.2: Grafische Darstellung des Dehnens

kommt die DFT voll zum tragen, in der alle Größen Funktionale der Dichte sind und sich somit aus ihr berechnen lassen. Man vermeidet so, eine selbstkonsistente Rechnung durchzuführen. Wie bereits erwähnt, konvergiert die Rechnung für zu große Systeme nicht. Ist das System zu groß, so kann es nicht mehr konvergiert werden. Nicht einmal eine sehr gute Startdichte kann helfen, dieses Problem zu überwinden. Dazu sind mehrere erfolglose Tests durchgeführt worden, die allesamt zu Divergenz geführt haben. Die Kreise in Abbildung (4.2) stellen die Gitteratome dar, wobei die Einheiten in Gitterkonstanten a_0 angegeben sind. Deutlich ist hier die fcc-Struktur des Gitters in der Seitenansicht zu erkennen. Die gesamte Superzelle hat in z-Richtung eine Ausdehnung von 9 Elementarzellen der Länge a_0 . In der x- und y-Richtung ist sie a_0 lang. Der Slab mit seinen 7 Lagen ist beidseitig von einem symmetrischen Vakuumbereich begrenzt und wurde durch dreifaches Einsetzen der inneren periodischen Sequenz zwischen $4 a_0$ und $5 a_0$ auf 11 Lagen gedehnt. Man muß sich die Superzellen rechts und links periodisch aneinandergesetzt vorstellen. Das Potential, bzw. die Dichte hat beim Slab mit 7 Lagen an den Stellen $z = 5a_0$ und $z = 6a_0$ auf Grund der hinreichenden Entfernung zur Oberfläche, die bei $z = 3a_0$ und $z = 6a_0$ liegt, periodische Werte mit Volumencharakter, was dazu verführt, hier zu schneiden und aneinanderzusetzen. Im Folgenden werden einige Beispiele angegeben, die die Berechtigung und den Erfolg dieses Vorgehens unterstreichen sollen. Das effektive Potential eines 7 Lagen Kupferslabbereichs in Abbildung (4.3), dessen Superzelle in z-Richtung $7a_0$ lang ist, zeigt in der x-y-Mittelung über die Superzelle schon nach 2 Atomlagen von der Oberfläche aus gesehen deutlich periodischen, sich nicht mehr verändernden Volumencharakter. Der Slabbereich ist schattiert hervorgehoben und die Atomlagen sind mit Strichpunktlinien markiert. Augenfällig ist, daß das Potential auf Grund der *ab-initio* Behandlung im Gegensatz zum Jellium-Modell nicht konstant ist, sondern im Slabinneren starke Struktur aufweist.

Abbildung (4.4) zeigt die Dehnung der elektronischen Dichte eines Kupferslabbereichs von 7 Lagen auf 27 Lagen. Wie man hier sehen kann, benötigt der große Slab eine deut-

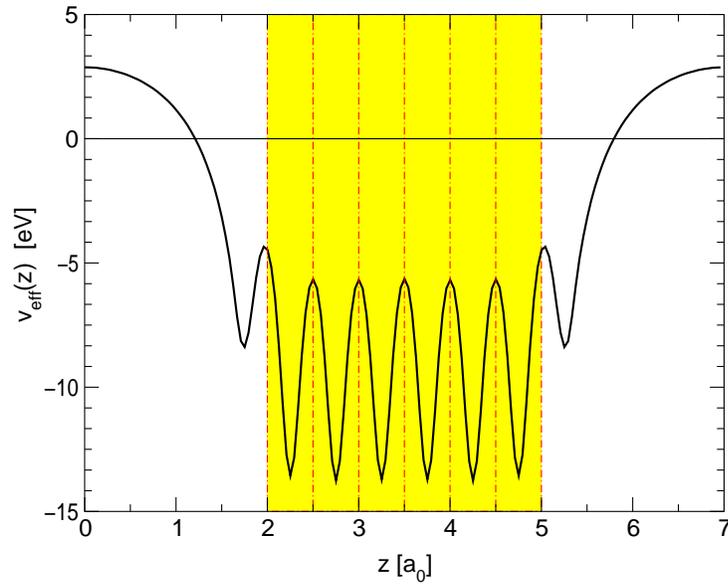


Abbildung 4.3: gemitteltetes effektives Potential für Cu(110)

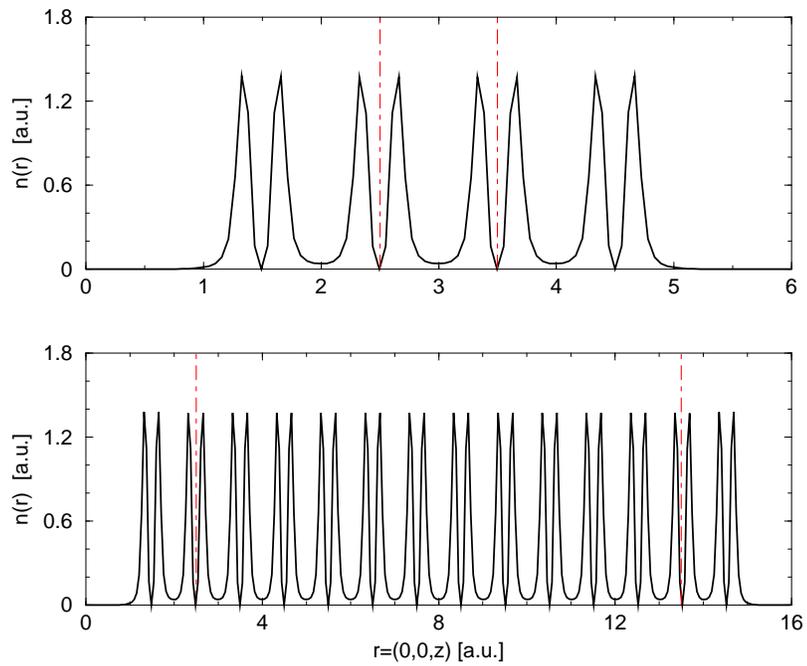


Abbildung 4.4: Dehnen der elektronischen Dichte von Cu(110), der Slab wächst von 7 auf 27 Lagen

lich größere Superzelle. Aufgetragen ist die elektronische Dichte entlang der z-Achse zu $x=0$ und $y=0$ in Einheiten der Gitterkonstanten in z-Richtung, nur um das Prinzip zu verdeutlichen, wie aus einem dünnen Slab durch fortgesetztes Einsetzen ein dicker Slab entsteht. Die Strich-Punktlinien markieren die Stellen, an denen ein Teil der Dichte des kleinen Slabs im oberen Panel herausgeschnitten worden ist, um ihn anschließend, so wie es im unteren Panel zu sehen ist, 10 mal aneinandergesetzt wieder einzusetzen und so einen großen Slab zu konstruieren.

Abbildung (4.5) zeigt die totale Dichte eines Slabs mit 7 Lagen und eines mit 9 Lagen entlang der z-Achse. Beide wurden im oberen Panel selbstkonsistent und unabhängig voneinander berechnet. Deutlich ist zu erkennen, daß das Anstiegsverhalten an der linken Seite nahezu identisch ist. Auch im Inneren der Slabs ist eine erstaunliche Übereinstimmung erkennbar. Der Slab mit den 9 Lagen unterscheidet sich in dieser Auflösung in der Dichte vom dem mit 7 anscheinend nur dadurch, daß er entsprechend länger ist. Im unteren Panel ist das Ergebnis gezeigt, das man erhält, wenn man den Slab mit den 7 Lagen auf 9 Lagen ausdehnt. Zum Vergleich ist der gedehnte Slab mit 9 Lagen über den gerechneten gelegt worden. Beide Dichten liegen nahezu exakt aufeinander. Auffällig kommt in diesem Vergleich auch zur Geltung, daß sich die Dichte schon nach wenigen Atomlagen 'eingeschwungen' hat. Eine genauere Analyse zeigt, daß die Übereinstimmung sehr gut, jedoch nicht perfekt ist. Warum darf sie das auch gar nicht sein?

Vergleicht man das 7 Lagen- mit dem 9 Lagensystem, so unterscheiden sich beide in z-Richtung um 2 Atome. Jedes einzelne der Atome beider Systeme trägt die gleiche Anzahl von 11 Valenzen, die es in die Gesamtdichte mit einbringt. In beiden Systemen liegen die einzelnen Atome in gleichem Gitterabstand voneinander entfernt. So ist zu erwarten, daß die Dichteamplituden an den einzelnen Atompositionen für beide Systeme übereinstimmen sollten. Daraus ließe sich der Schluß ableiten, daß die gemittelte Dichte des Slabs mit 9 Lagen um zwei Atome 'länger' ist als die des Slabs mit 7 Lagen, dabei die gleichen Amplituden an den Atompositionen hat und an den Oberflächen des Slabs auch das gleiche Anstiegs- bzw. Abfallverhalten zeigen sollte. Betrachtet man jedoch die gesamte Ladung, so ist ihr Oberflächenanteil in einem groben Überschlag prozentual gesehen für den Slab mit 9 Lagen mit 22% ($\frac{2}{9}$ der Gesamtdichte) geringer als beim Slab mit 7 Lagen mit seinen 29% ($\frac{2}{7}$), dh. es liegt beim Slab mit 9 Lagen mit 78% ($\frac{7}{9}$) etwa 7% mehr Ladungsanteil im Slabinnenen als das für das 7 Lagensystem mit seinen 71% ($\frac{5}{7}$) der Fall ist. Dies sollte dazu führen, daß der Slab mit 9 Lagen im Vergleich zum Slab mit 7 Lagen ein steileres Anstiegs- bzw. Abfallverhalten an der Oberfläche zeigt und im Inneren eine geringfügig höhere Ladungsdichte (Amplitude) aufweist. Die auftretende Differenz sollte allerdings sehr gering sein.

Wenn man sich den relativen Fehler anschaut, den der Vergleich beider Dichten in Abbildung (4.6) näher bringen soll, dann ist dieser Effekt beobachtbar. Zwischen $z = 0$ und $z = 2 a_0$ liegt das Vakuum. Bei $z = 2a_0$ beginnt der Slabbereich. Der

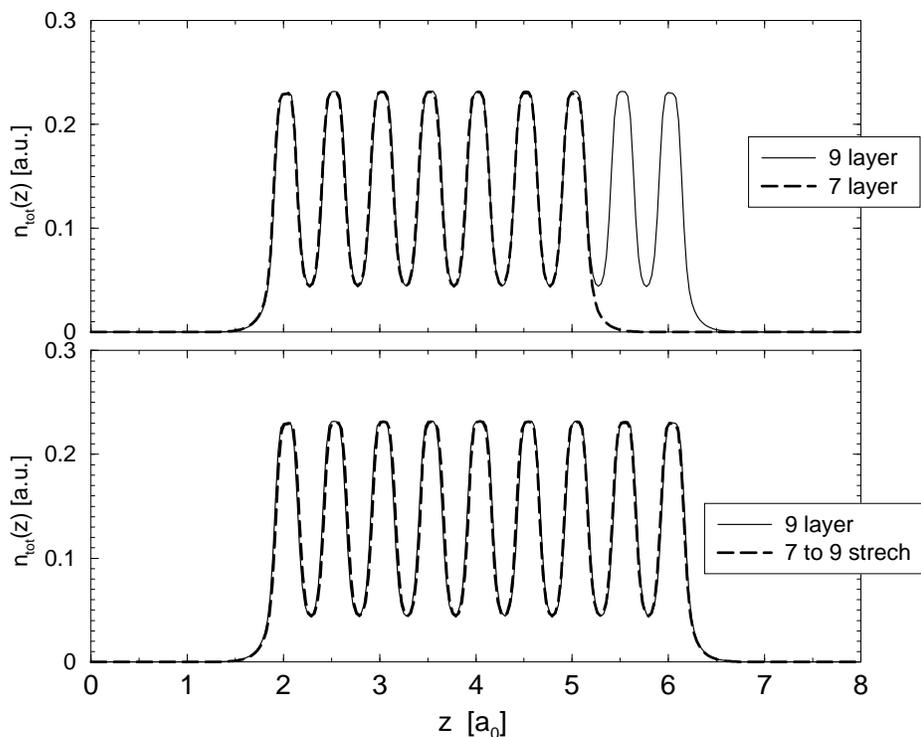


Abbildung 4.5: Gemittelte Ladungsdichte $n(z) = \frac{1}{A} \int dx dy n(\vec{r})$ von Kupfer für 7 und 9 Lagen Atome

große Fehler im Vakuum kann vernachlässigt werden, da hier Dichtewerte in der Größenordnung von 10^{-14} miteinander verglichen werden. An der Oberfläche und im Slab liegt der Fehler unterhalb 3%. Die also sehr gute Übereinstimmung der Dichten berechtigt im Rahmen der DFT zum Dehnen, da alle Größen Funktionale der Dichte sind. Damit lässt sich die Berechnung sehr dicker Slabs simulieren, was zu einer deutlichen Verringerung der Aufspaltung der Oberflächenzustände führt, wie noch gezeigt werden wird.

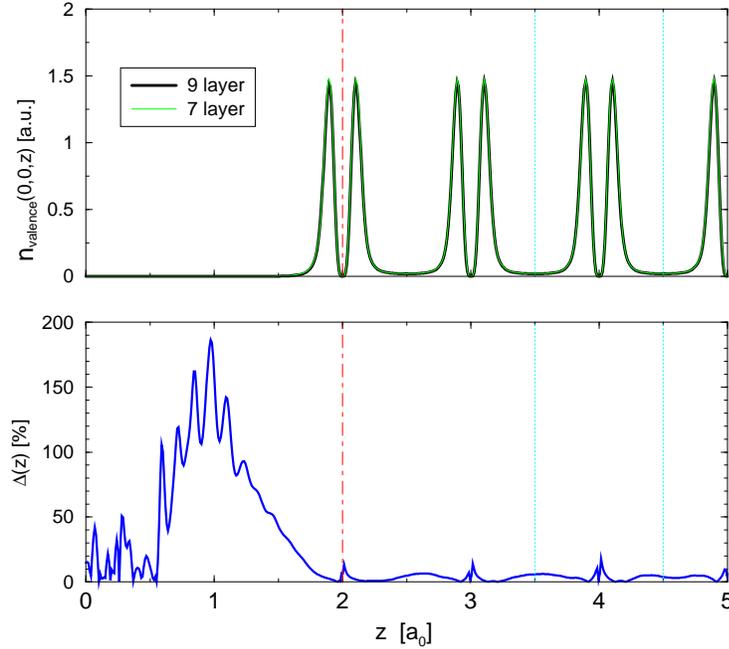


Abbildung 4.6: prozentualer Fehler in der Ladungsdichte von Cu100

4.3 Die Selbstenergie und Lebensdauern von Oberflächenzuständen

Für den unendlich ausgedehnten Festkörper sind mit Hilfe der so berechneten Selbstenergie sehr gute Resultate gewonnen worden. In der Behandlung der Slabs sind jedoch einige Probleme aufgetaucht, was die Durchführbarkeit der Berechnung der Selbstenergie, im besonderen bei Slabs größerer Dicken, angeht. So ist es uns momentan aus technischen Gründen nicht möglich die Selbstenergie für Kupferslabs von 11 Lagen Dicke in der oben beschriebenen Weise zu berechnen. Eine Berechnung erfordert zuviel Speicherkapazität, ist einfach nicht mit den zur Verfügung stehenden Mitteln durchführbar. Geht man zu Slabs geringerer gerade noch vertretbarer Dicken, so tritt besonders für die Edelmetalle eine nicht akzeptabel lange Berechnungsdauer auf, die den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Aus diesem Grund wird eine weitere Approximation gemacht. Sie besteht darin, die Selbstenergie des Slabs durch die des unendlich ausgedehnten Festkörpers $\tilde{\Sigma}_{bulk}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ zu ersetzen. Zur Bestimmung der Lebensdauer eines Oberflächenzustandes wird das Matrixelement der ersetzten Selbstenergie mit den zum Oberflächenzustand gehörenden Wellenfunktionen des Slabs gebildet

$$\tau_{\vec{q},j}^{-1} \approx -\frac{2}{\hbar} \text{Im} \left\langle (\vec{q}, j)_{slab} \mid \tilde{\Sigma}_{bulk}(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon_{\vec{q},j}) \mid (\vec{q}, j)_{slab} \right\rangle \quad (4.1)$$

Diese Ersetzung ist gerechtfertigt, denn der Zerfall erfolgt nur in Volumenzustände und der überwiegende Teil der Slabzustände trägt Volumencharakter. Diese Zustände sind nur in einem sehr schmalen Bereich um die Slaboberflächen herum von denen des unendlich ausgedehnten Festkörpers verschieden. Auch die DOS und die besetzte Bandbreite, die wir neben der Austrittsarbeit als Konvergenzkriterien herangezogen haben sind Eigenschaften des unendlich ausgedehnten Festkörpers. Ein Vergleich der Selbstenergien dünner Aluminiumslabs mit denen des unendlich ausgedehnten Aluminiumkristalls zeigte, daß sich beide sehr ähnlich sind. Die Integrale und Summen, die zur Berechnung der Selbstenergie nötig sind, erstrecken sich über die gesamte Slabgeometrie und werden auf Grund der schmalen Oberflächenregion ebenfalls weitestgehend durch das Volumen bestimmt. Ein wichtiger weiterer Punkt, der für diese Approximation spricht ist der teilweise sehr große Überlapp zwischen den Oberflächen- und Volumenzuständen. Die Volumenzustände stellen also Zerfallskanäle für die Oberflächenzustände dar. Die Selbstenergie des unendlich ausgedehnten Festkörpers wurde am LDA-Eigenwert berechnet. Dies darf getan werden, wenn die Renormierung der Bandstruktur im Vergleich zur elektronischen Korrelation sehr klein ist.

