

Kapitel 4

Theoretische Beschreibung von Oberflächen und dünnen Schichten

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

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

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

- **Kristallzustände:** Hierbei handelt es sich um delokalisierte Zustände. Im Fall einer unendlich dicken Schicht (d.h. für einen Kristall) handelt es sich um Bloch-Zustände.
- **Gebundene Oberflächenzustände:** Gebundenen Oberflächenzustände liegen vor, wenn deren Eigenwerte energetisch von denen des Kristalls getrennt sind, d.h. sie liegen in einer der Bandlücken des Kristalls¹. Die Zustände sind an der Oberfläche lokalisiert und verschwinden bei Entfernung von dieser exponentiell.
- **Oberflächenresonanz:** Diese liegen vor, wenn sich die Eigenwerte energetisch mit denen des Kristalls gleicher Symmetrie überschneiden. Oberflächenresonanzen fallen im Kristall gedämpft oszillierend ab. Diese Zustände haben also eine deutlich größere Reichweite in den Kristall hinein als gebundene Oberflächenzustände.

4.1 Untersuchung von Kristallzuständen

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

4.1.1 Parameterabhängigkeit in DFT-LDA

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

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

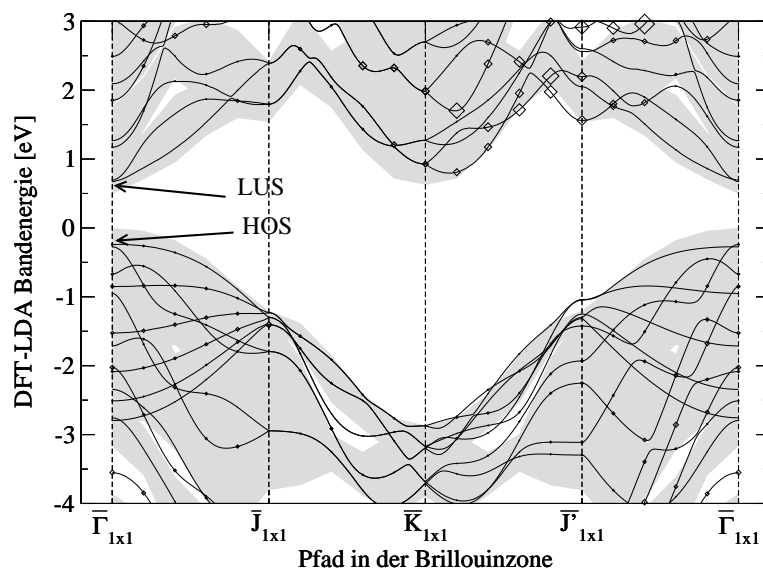


Abbildung 4.1: DFT-LDA Bandstruktur einer mit Wasserstoff abgesättigten zehnlagenigen Siliziumschicht (schwarze Linien) zusammen mit der des projizierten Kristalls (grau unterlegt). Die Rauten sind das Ergebnis einer Projektion des jeweiligen Zustandes auf die Pseudo-Atomorbitale des Wasserstoffs. Die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

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

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

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

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

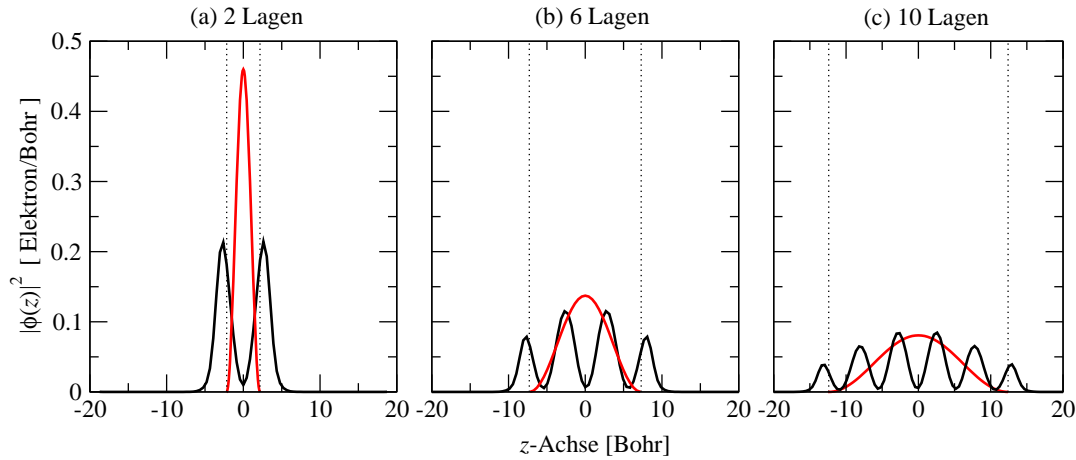


Abbildung 4.2: In xy -Ebene gemitteltes Wellenfunktionsquadrat entlang der z -Achse für eine Schicht aus (a) zwei Lagen, (b) sechs Lagen und (c) zehn Lagen. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht dem HOS am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die rote durchgezogene Linie entspricht dem Quadrat der Wellenfunktion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

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

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

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

4.1.2 Parameterabhängigkeit innerhalb der G_0W_0

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

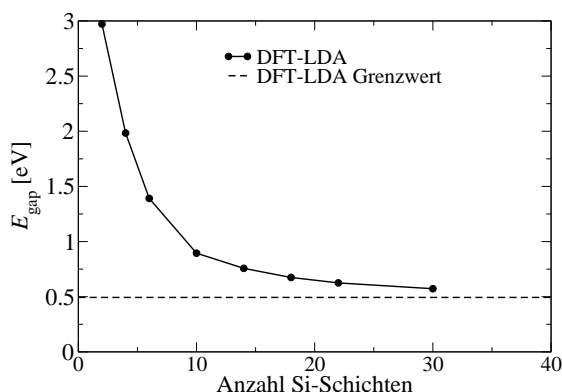


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der direkten Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt von der Anzahl an Siliziumschichten.

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

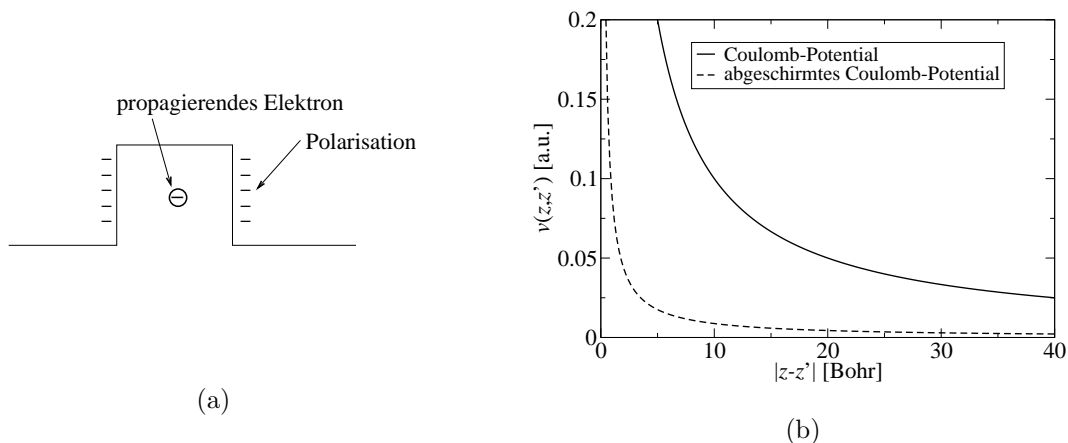


Abbildung 4.4: (a) Isolierte Schicht mit propagierendem Elektron. Gezeigt ist die durch die Begrenzung der Schicht verursachte Oberflächenpolarisation. (b) Darstellung der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials und des mit der dielektrischen Konstanten von Silizium ($\epsilon=11,4$) abgeschirmten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

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

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

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

und die Entwicklung der abgeschirmten Wechselwirkung

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

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

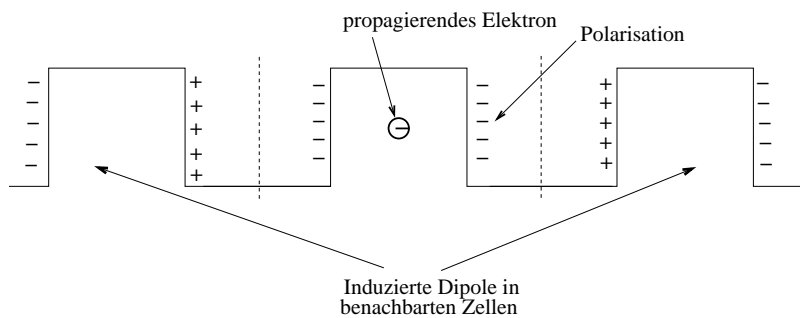


Abbildung 4.5: Induktion von Dipolen in benachbarten Schichten durch das propagierende Elektron innerhalb der Wechselwirkungszelle (dieser Begriff wurde bei der Darstellung der Numerik des *space-time*-Programms im Abschnitt 3.2.1 eingeführt). Wie im Text dargestellt, ist aufgrund der Form des HOS die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

Σ_c (zweiter Summand)

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

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

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

Mit Hilfe von Feynman-Diagrammen sind diese Effekte in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Korrelationsanteil der Selbstenergie erzeugt Polarisationsblasen in den benachbarten Schichten. Diese können mit den induzierten Dipolen im elektrostatischen Bild (Abbildung 4.5) identifiziert werden. Der Austauschanteil² dagegen ist auf eine Schicht begrenzt.

4.1.3 Modell zur Beschreibung der Parameterabhängigkeit

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

²Dies gilt natürlich auch für den Selbstwechselwirkungs-Term in der Hartree-Theorie.

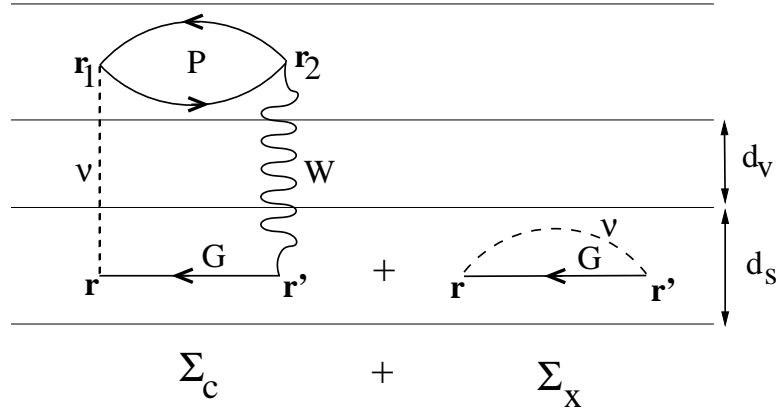


Abbildung 4.6: Austausch- und Korrelationsanteil der Selbstenergie mit Hilfe von Feynman-Diagrammen im Superzellenansatz. Die Propagation des Elektrons erzeugt für den Korrelationsbeitrag eine Polarisierungen in der nächsten Nachbarschicht. Entsprechend werden Polarisierungen in allen Schichten erzeugt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

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

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

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

Hierin beinhaltet $E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}$ sowohl den Oberflächen- als auch Kristallbeitrag des Austausch-Korrelationspotentials. Die Quasiteilchen-Korrektur wiederum ergibt sich als Differenz aus den mit der Wellenfunktion des höchsten Valenzbands ϕ_v und des niedrigsten Leitungsbands ϕ_c ausgewerteten Matrixelementen der Selbstenergie³

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

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

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

³Natürlich sind auch Σ , W und v_{XC} parametrisch von d_s und d_v abhängig. Der Übersicht halber werden diese Parameter aber in den Formeln weggelassen.

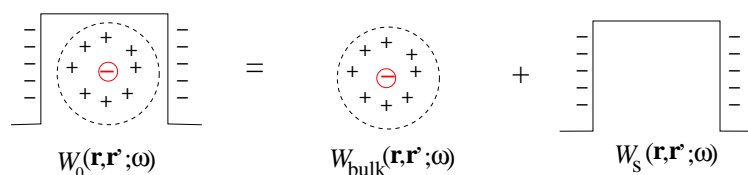


Abbildung 4.7: Zerlegung der abgeschirmten Wechselwirkung W in den Kristallbeitrag W_{bulk} und den Oberflächenbeitrag W_s .

und einen Oberflächenbeitrag

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

zerlegen. Die Quasiteilchen-Bandlücke besteht demzufolge aus drei Beiträgen

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

Hierin ist

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

der Kristallbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur und

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bevor man versucht diese Matrixelemente auszuwerten, ist es sinnvoll etwas über den Oberflächenbeitrag der abgeschirmten Wechselwirkung W_s zu lernen: Dieser entspricht der abgeschirmten Wechselwirkung eines durch ein Elektron q induzierten Potentials mit einem Elektron q' . Sowohl q als auch q' können sich innerhalb oder außerhalb der Schicht befinden. Unter der näherungsweisen Annahme einer scharfen Grenze zwischen Schicht und Vakuum kann das induzierte Potential mit der Methode der Spiegelladungen beschrieben werden. Der Ausdruck für den Oberflächenbeitrag der abgeschirmten Wechselwirkung lautet⁴

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

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

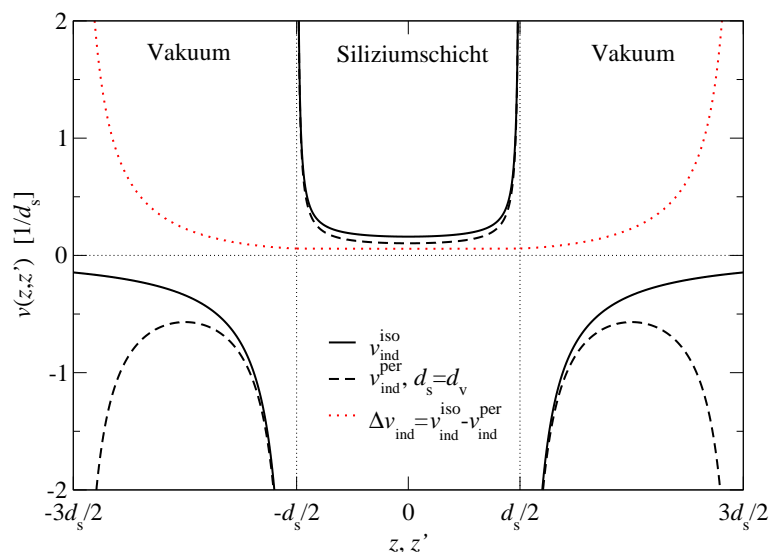


Abbildung 4.8: Das durch ein Elektron sowohl innerhalb als auch außerhalb einer Siliziumschicht induzierte Potential für den Fall $z = z'$. Die Schicht hat eine Dicke d_s und es wird die experimentelle dielektrische Konstante von $\epsilon = 11,4$ verwendet. Die durchgezogene Linie entspricht dem induzierten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

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

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

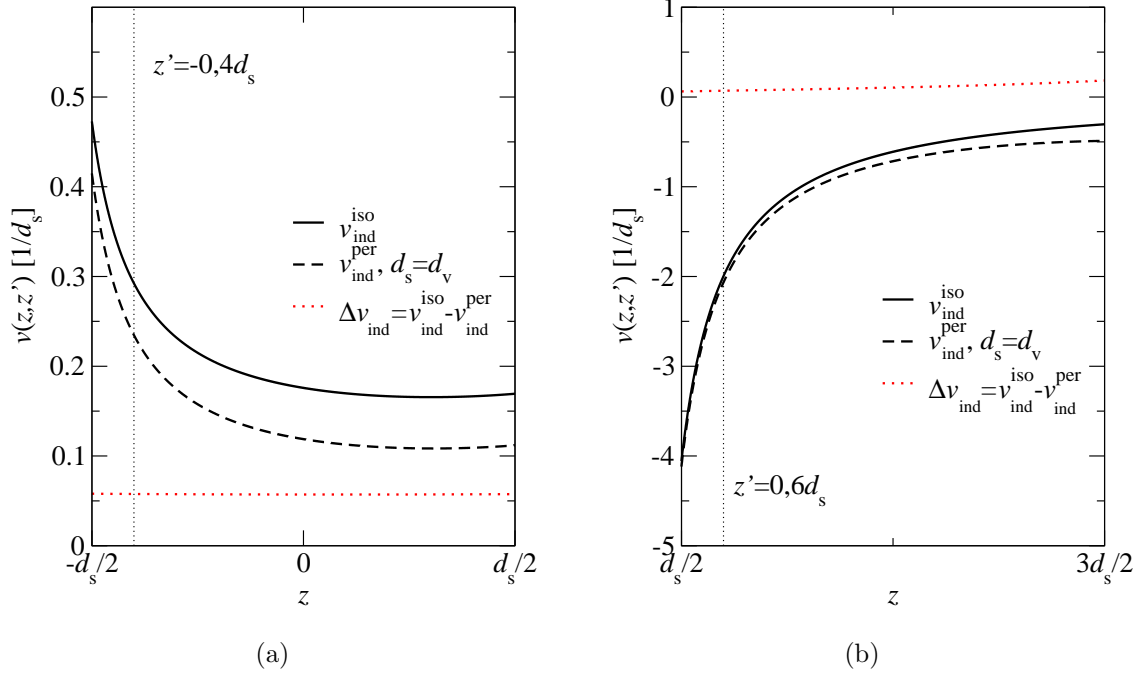


Abbildung 4.9: (a) Das durch ein Elektron innerhalb der Schicht induzierte Potential für den Fall $z' = -0,4d_s$. (b) Das durch ein Elektron innerhalb des Vakuums induzierte Potential für den Fall $z' = +0,6d_s$. Wie im Fall $z = z'$ (vergleiche Abbildung 4.8), ist auch in (a) die Differenz der Potentiale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

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

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

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

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

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

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

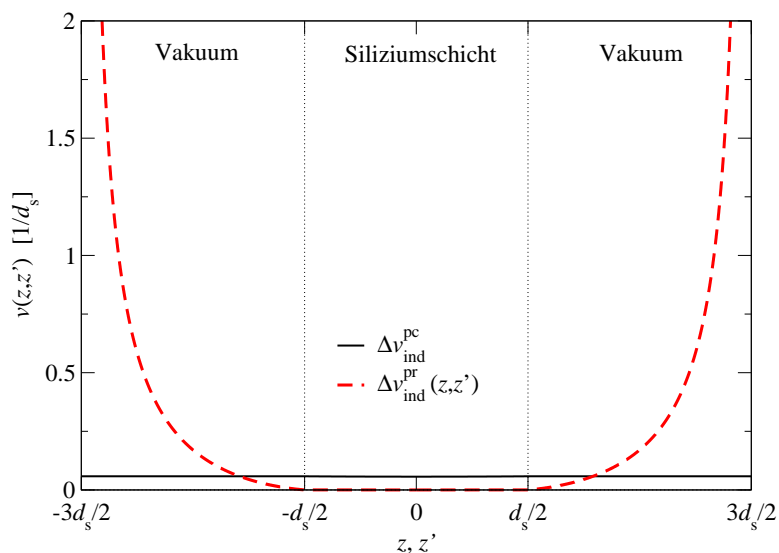


Abbildung 4.10: Darstellung des Periodizitäts- und Restbeitrags des induzierten Potentials. Im Gegensatz zum Restbeitrag ist der Periodizitätsbeitrag eine von z und z' unabhängige Konstante.

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

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

Damit ist also gezeigt, dass sich der Unterschied zwischen einer isolierten und periodisch fortgesetzten Schicht als Summe aus Periodizitäts- und Restbeitrag $\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}} + \Delta_{\text{pr}}^{\text{QP}}$ der Quasiteilchen-Korrektur ergibt. Darüber hinaus ist der Periodizitätsbeitrag im Gegensatz zum Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur nicht von der Wellenfunktion des Systems abhängig. Der Restbeitrag ist über die Spiegelladungen zwar sowohl von d_s als auch von d_v abhängig, überwiegen wird aber die Abhängigkeit von der Vakuumdicke. Nach Definition der Beiträge Periodizitäts- und Restbeitrag wird nun der Ausdruck für die Quasiteilchen-Bandlücke (4.9) modifiziert⁵

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

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

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

4.1.3.1 Betrachtung der isolierten Schicht

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

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

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

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

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

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

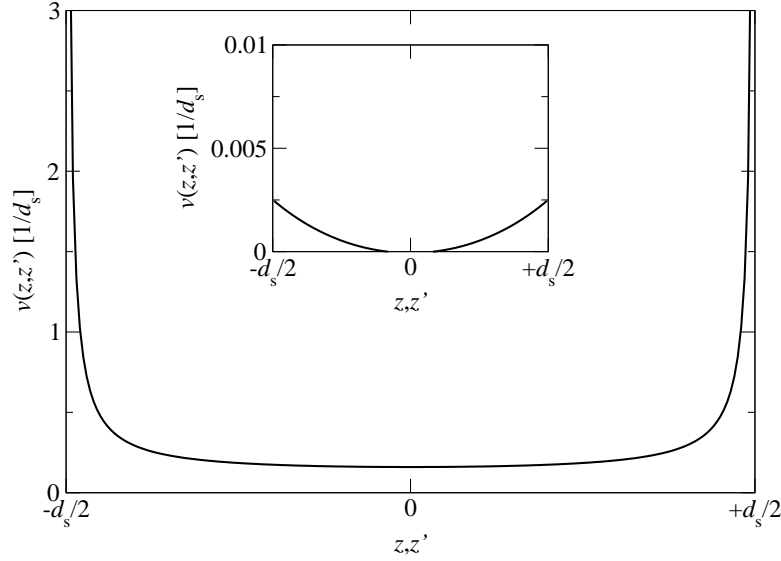


Abbildung 4.11: Das durch ein Elektron innerhalb einer isolierten Schicht der Dicke d_s induzierte Potential. Im Ausschnitt ist die Differenz zwischen dem mit dem ersten Taylorreihenglied genäherten (4.25) und dem numerisch konvergierten Potential (4.24) dargestellt. Der Unterschied ist immer kleiner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

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

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

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

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

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

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

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

Damit kann die Summe in (4.26) mit

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

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

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

Diese Formel wurde ursprünglich von Delerue, Allan und Lannoo [107] hergeleitet. Das Ergebnis der Schichtdicken-Abhängigkeit ist in Abbildung 4.12 für Silizium mit der experimentellen dielektrischen Konstante von $\varepsilon = 11,4$ dargestellt⁶. $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$ ist antiproportional zur Schichtdicke und beträgt für eine Schicht aus zehn Lagen ungefähr 400 meV. Wie Abbildung 4.12 zu entnehmen ist, stimmt die Vorhersage des Modells ab ungefähr sieben Lagen besser als 100 meV mit verschiedenen *tight-binding*-Rechnungen [108], die bis zu drei nächste Nachbarn berücksichtigen, überein.

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

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

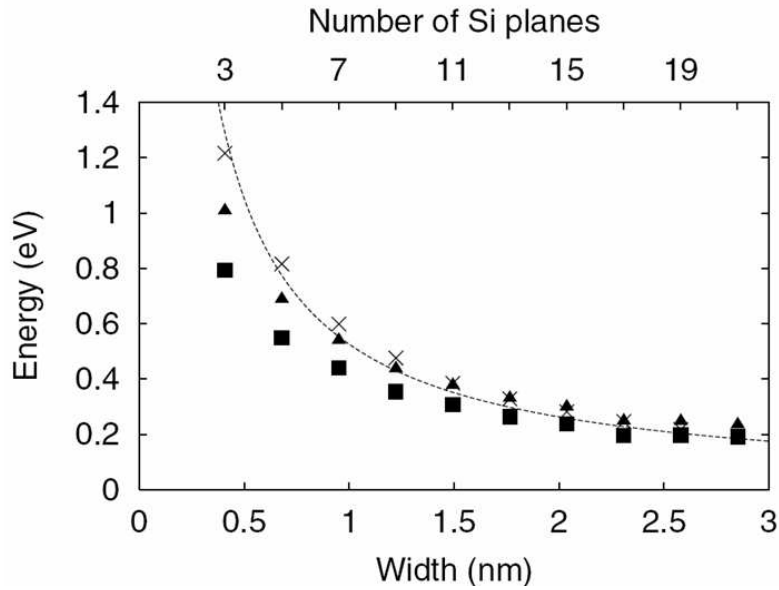


Abbildung 4.12: Abhängigkeit des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur einer isolierten Siliziumschicht von der Schichtdicke. Kreuze, Dreiecke und Quadrate entsprechen den Ergebnissen von verschiedenen *tight-binding* Rechnungen. Die gesamte Abbildung ist [107] entnommen.

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

4.1.3.2 Betrachtung von periodisch fortgesetzten Schichten

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

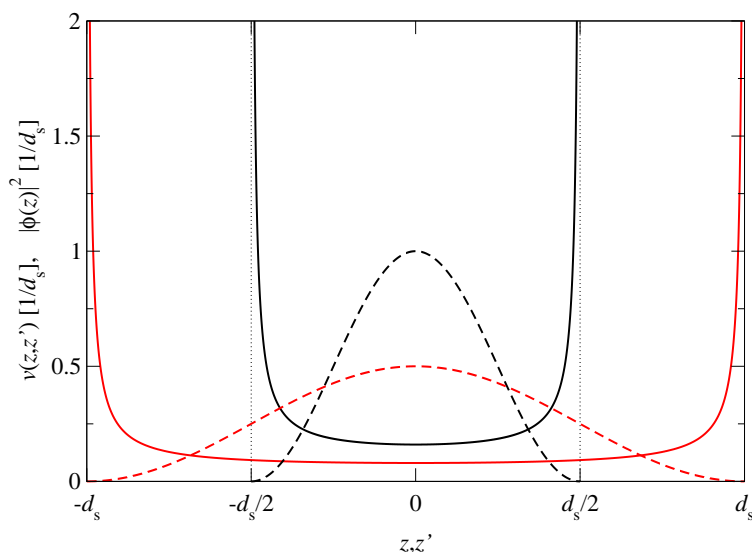


Abbildung 4.13: Das innerhalb einer isolierten Schicht induzierte Potential ($z = z'$) bei Verdoppelung der Schichtdicke. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Potential, gestrichelt dargestellt sind die Quadrate der Modellwellenfunktion (4.1). Schwarze Linien entsprechen einer Schichtdicke d_s ,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

ausgewertet und muss daher numerisch berechnet werden

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

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

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

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

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

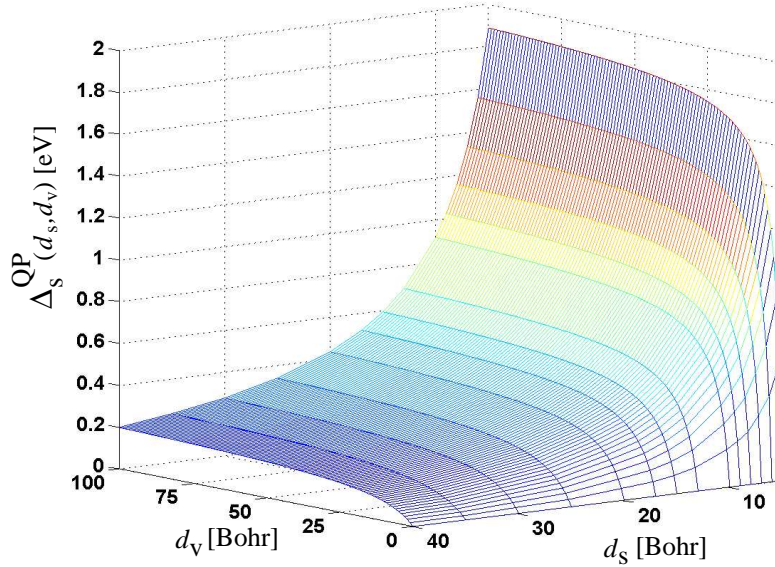


Abbildung 4.14: Abhängigkeit des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur einer periodisch fortgesetzten Siliziumschicht von der Schicht- und Vakuumdicke.

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

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

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

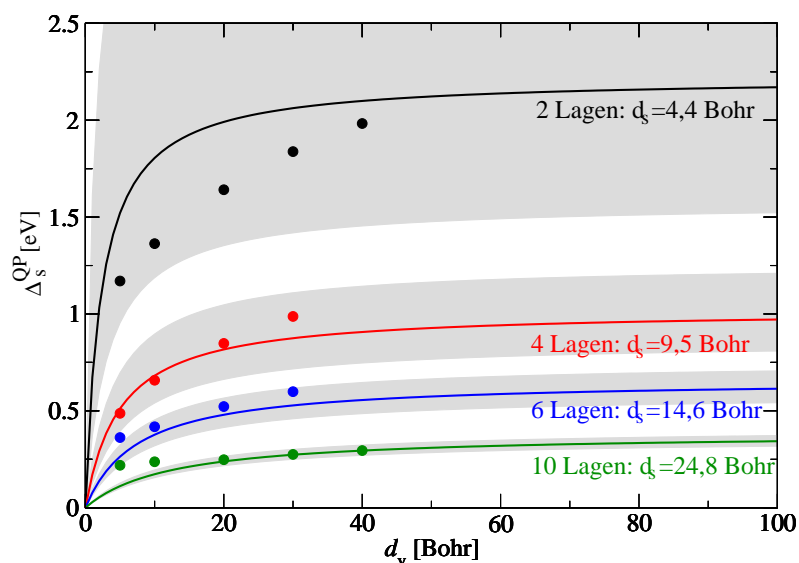


Abbildung 4.15: Vergleich des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur zwischen Modell- und *ab-initio*-Daten. Die Punkte sind die Ergebnisse einer G_0W_0 *ab-initio*-Rechnung und die durchgezogene Linien entsprechen den Ergebnissen des Modells. Schwarz bedeutet zwei, rot vier, blau sechs und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

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

4.1.3.4 Bestimmung des Periodizitätsbeitrags

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

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

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

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

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

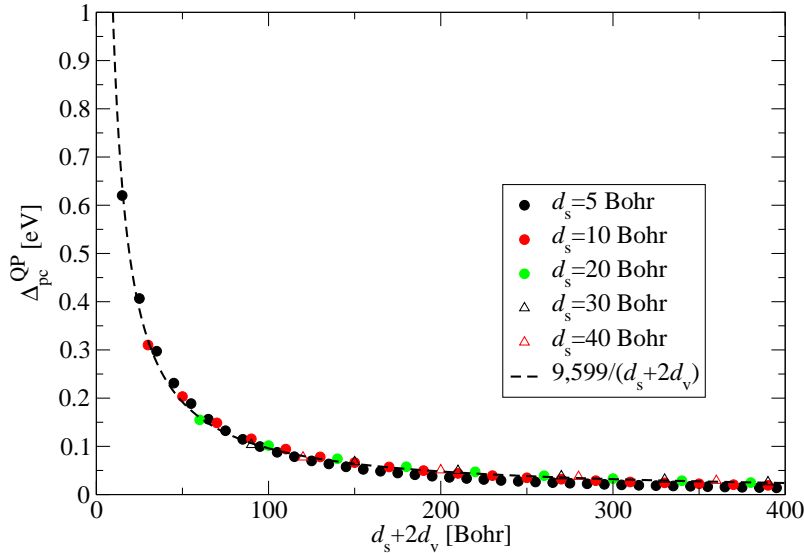


Abbildung 4.16: Darstellung des Periodizitätsbeitrags für verschiedene Schichtdicken als Funktion des Abstands übernächster Schichten ($\varepsilon = 11, 4$). Die gestrichelte Linie entspricht einem Fit der numerischen Daten an die Funktion $\frac{a}{d_s + 2d_v}$.

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

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

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

4.1.4 Korrektur des Periodizitätsbeitrags

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

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

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

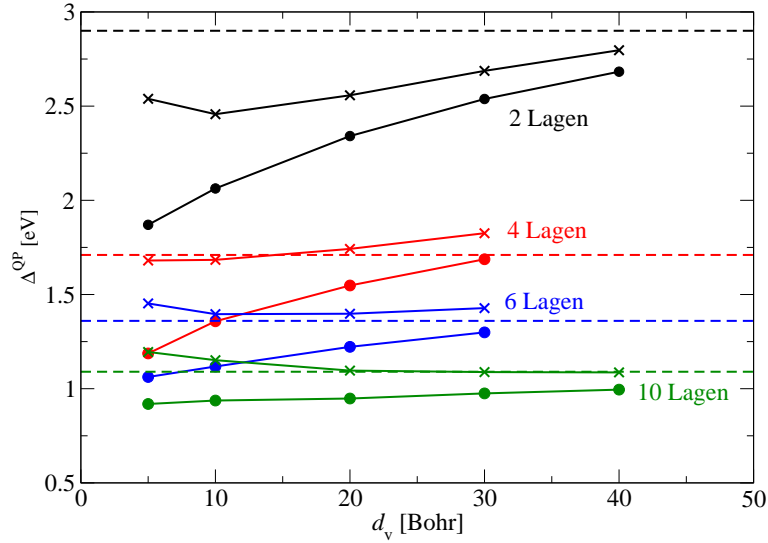


Abbildung 4.17: Korrektur der Vakuumabhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur mit Hilfe des Periodizitätsbeitrags (schwarz zwei, rot vier, blau sechs und grün zehn Lagen). Die Linien mit den gefüllten Kreisen stellen die unkorrigierten numerischen *ab-initio*-Daten aus Abbildung 4.15 dar, die Linien mit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

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

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

4.1.5 Zusammenfassung Silizium-Kristallzustände

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

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

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

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

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

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

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

4.1.6 Elektronische Eigenschaften von ultradünnen Siliziumschichten

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

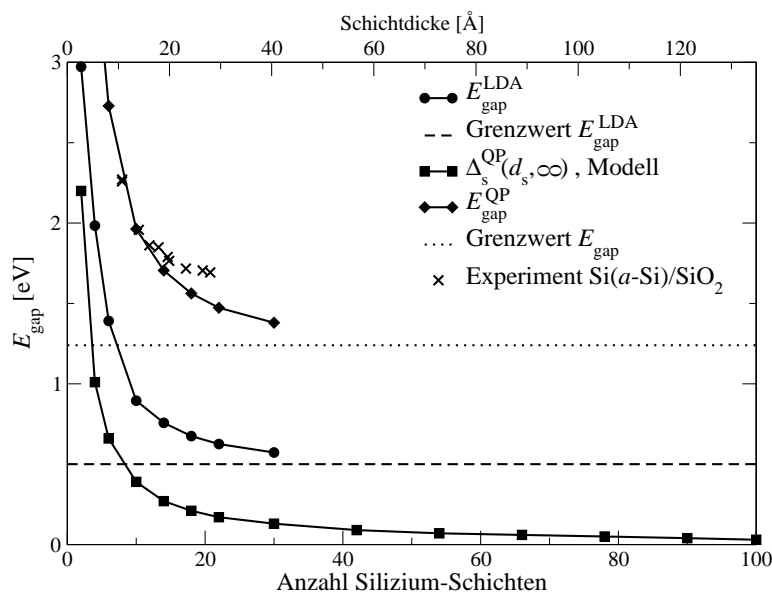


Abbildung 4.18: Direkte Bandlücke von ultradünnen mit Wasserstoff abgesättigten Siliziumschichten als Funktion der Schichtdicke. Ebenfalls dargestellt ist die Abhängigkeit der Beiträge $E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}(d_s, \infty)$ und $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$ von der Bandlücke. Die experimentellen Daten entsprechen Lumineszenz-Messungen an amorphen $\text{Si}(a\text{-Si})/\text{SiO}_2$ -Supergittern von Lockwood, Lu und Baribeau [111].

variieren läßt, sind diese Systeme von potentiell technologischem Interesse. Trotzdem wurden die elektronischen Eigenschaften von mit Wasserstoff abgesättigten Schichten theoretisch bisher kaum untersucht. Die verfügbaren Studien wurden auf der Basis von *tight-binding* [112, 113] bzw. DFT-LDA [114, 115] durchgeführt. Alle Arbeiten ergeben übereinstimmend, dass die Bandlücke mit größer werdender Schichtdicke abnimmt. Unklar bleibt allerdings die genaue Form der Abhängigkeit von der Schichtdicke und die Größe des Effekts. Um aus den DFT-LDA Eigenwerten Quasiteilchenenergien zu konstruieren, wird in [114, 115] eine von der Schichtdicke unabhängige, konstante Quasiteilchen-Korrektur von 0,6 eV verwendet. Dass aber eine konstante Quasiteilchen-Korrektur keine korrekte Beschreibung liefern kann, ist aus dem Oberflächenanteil der Quasiteilchen-Korrektur der isolierten Siliziumschicht ersichtlich: $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$ ist proportional zum Inversen der Schichtdicke (siehe Gleichung (4.29) und Abbildung 4.12). Bezüglich des Oberflächenanteils der Quasiteilchen-Korrektur wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass für hinreichend dicke Schichten die Ergebnisse mit *ab-initio*-Daten übereinstimmen. Somit ist es für eine isolierte Schicht möglich, durch Addition der DFT-LDA Bandlücke $E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}(d_s, \infty)$, der Quasiteilchen-Korrektur des Kristalls $\Delta_{\text{bulk}}^{\text{QP}}$ und dem Oberflächenbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$ die korrekte Schichtdicken-Abhängigkeit der Bandlücke zu berechnen. Natürlich ist zu berücksichtigen, dass das Modell erst ab einer Schichtdicke von 6 bis 10 Lagen Silizium gut ist. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Ein Vergleich der theoretischen Bandlücke mit experimentellen Daten ist schwierig, weil keine Messungen für kristalline Schichten vorliegen. Verglichen wird deshalb mit Lumineszenz-Messungen an auf Si(001) aufgewachsenen amorphen Si/SiO₂-Supergittern [111]. Aus folgenden Gründen ist aber nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten zu erwarten: 1) Im Experiment werden amorphe und in der Theorie kristalline Schichten verwendet. 2) Im Experiment sind die Siliziumschichten von SiO₂ und in der Theorie von Vakuum umgeben. Trotz dieser Unterschiede zeigt $E_{\text{gap}}^{\text{QP}}(d_s, \infty)$ das erwartete gleiche qualitative Verhalten wie die experimentellen Daten.

4.2 Untersuchung von Oberflächenzuständen

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie gebundene und resonante Oberflächenzustände von den Parametern des Superzellenansatzes abhängen. Als Testsystem wird die aus asymmetrischen Dimeren bestehende Si(001)*p*(2×1)*a*-Oberfläche⁷ verwendet, deren Bandstruktur zusammen mit der Definition der direkten und indirekten Bandlücke in Abbildung 4.19 dargestellt ist. Die Bandstruktur hat zwei Ober-

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

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

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

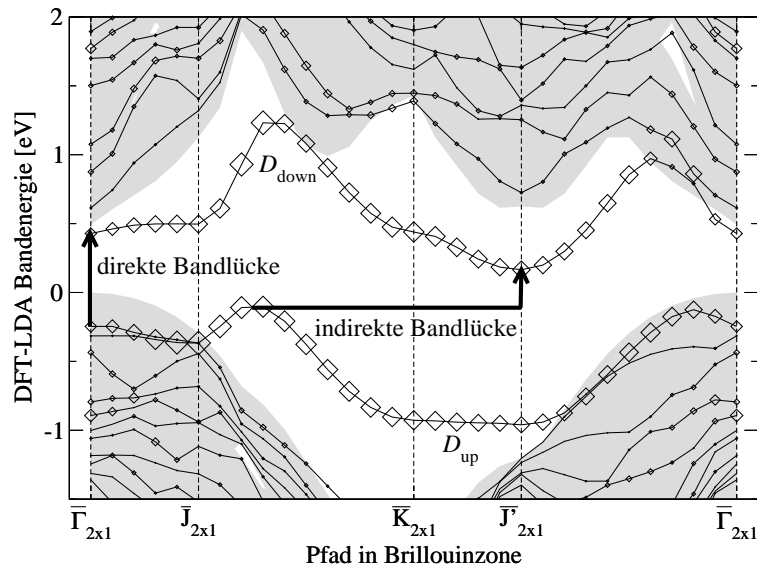


Abbildung 4.19: DFT-LDA-Bandstruktur der mit 10 Lagen Silizium, 10 Bohr Vakuumdicke und den in Anhang H angegebenen Konvergenzparametern berechneten $\text{Si}(001)p(2\times 1)a$ -Oberfläche. Ebenfalls angegeben ist die Definition der direkten- und indirekten Bandlücke. Die Rauten sind das Ergebnis der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

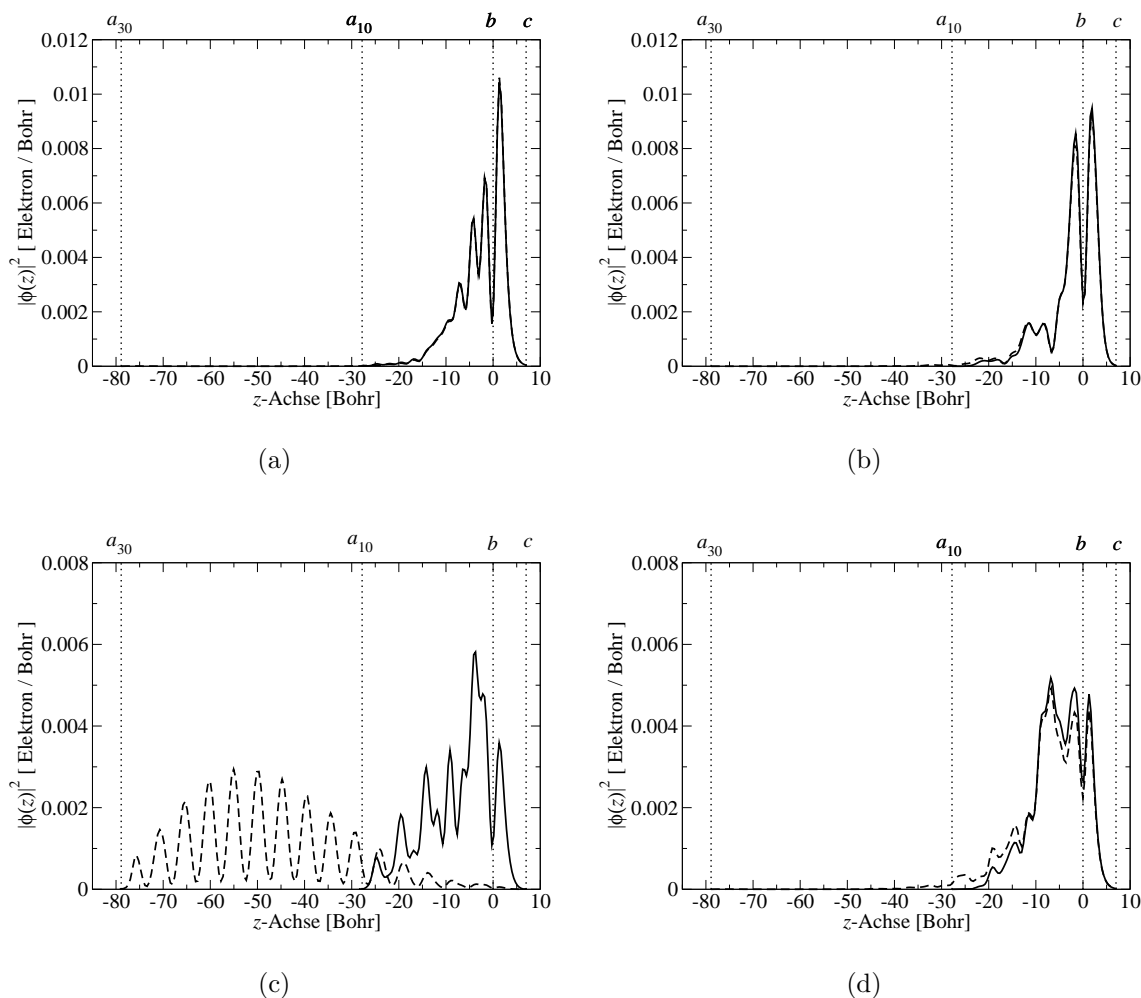


Abbildung 4.20: In xy -Ebene gemitteltes Wellenfunktionsquadrat entlang der z -Achse für (a) den höchsten besetzten Oberflächenzustand, (b) den tiefsten unbesetzten Oberflächenzustand, (c) den höchsten besetzten Zustand am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und (d) den tiefsten unbesetzten Zustand am $\bar{\Gamma}$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

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

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

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

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

Zum ersten Term $E_{\text{gap}}^{\text{LDA}}(d_s, d_v)$: Obwohl Oberflächenzustände an der Oberfläche lokalisiert sind (vergleiche Abbildung 4.20(a)), ist *a priori* nicht klar, ob diese weiter ins Vakuum hineinreichen als Kristallzustände⁸ und es ist wichtig die Vakuumabhängigkeit zu untersuchen. Dagegen sollte aufgrund der Lokalisierung der Wellenfunktion die Schichtdicken-Abhängigkeit deutlich kleiner sein, als im Fall von Kristallzuständen. Zum dritten Term $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, d_v)$: Oberflächenzustände lassen sich nicht durch die Cosinus-Wellenfunktion eines Teilchens im eindimensionalen Kasten (4.1) nähern. Damit ist aufgrund der Singularitäten im induzierten Potential die Berechnung des Oberflächenbeitrags der Quasiteilchen-Korrektur, im Rahmen des in den letzten Abschnitten vorgestellten Modells, nicht möglich. In Abschnitt 4.1.3.1 wurde gezeigt, dass die Form des Potentials als Funktion der Schichtdicke neben der Form der Wellenfunktion einen entscheidenden Einfluss auf $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$ hat. Da für Oberflächenzustände das induzierte Potential das gleiche ist wie für Kristallzustände, sollte sich ein ähnliches qualitatives Verhalten für die Quasiteilchen-Korrektur wie im Fall von Kristallzuständen ergeben, d.h. $\Delta_s^{\text{QP}}(d_s, \infty)$ wird mit größer werdender Schichtdicke kleiner. Zum vierten Term $\Delta_{\text{pc}}^{\text{QP}}(d_s, d_v)$: In Abschnitt 4.1.3 wurde gezeigt, dass der Periodizitätsbeitrag unabhängig von der Wellenfunktion des Systems ist. Dieser, für Kristallzustände hergeleitete Beitrag, sollte sich auch auf Oberflächenzustände anwenden lassen. Dabei muss die Bedingung erfüllt werden, dass die Wellenfunktion in dem Bereich, in dem die Differenz der induzierten Potentiale keine Konstante mehr ist, bereits auf Null abgefallen ist. Dies ist gleichbedeutend damit, dass der Restbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur, und damit der fünfte Term, Null beträgt. Da aus den oben genannten Gründen nicht klar ist ob Oberflächenzustände weiter ins Vakuum hineinreichen als Kristallzustände, ist es wichtig die Vakuumabhängigkeit des Restbeitrags zu untersuchen.

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

4.2.1 Vakuumabhängigkeit

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

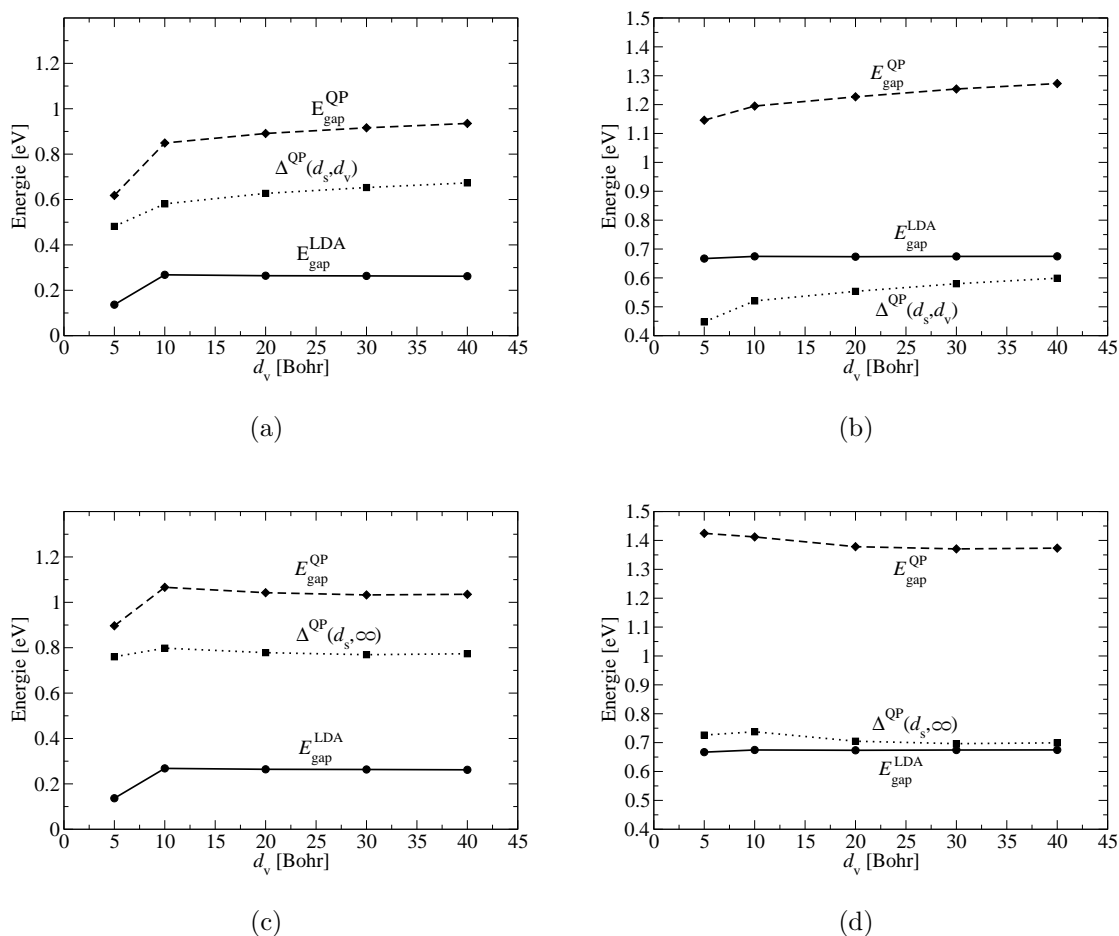


Abbildung 4.21: Bandlücke der $\text{Si}(001)p(2\times 1)$ a-Oberfläche als Funktion der Vakuumdicke in der Superzelle (a) indirekte Bandlücke, (b) direkte Bandlücke, (c) indirekte Bandlücke nach Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags und (d) direkte Bandlücke nach Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags.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

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

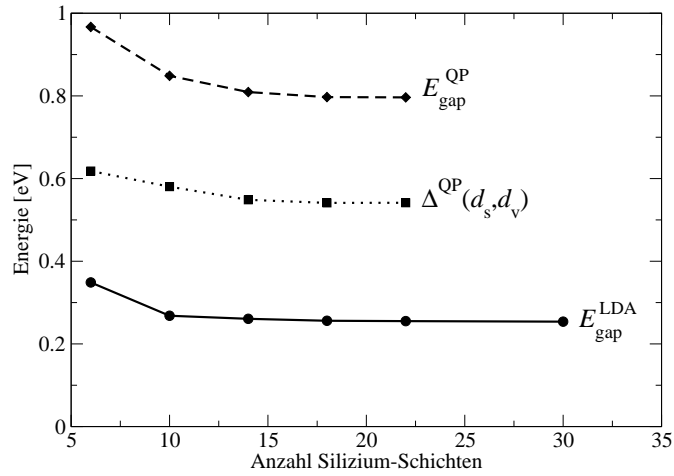
Damit ist gezeigt, dass sich die Vakuumkonvergenz von Oberflächen-Bandlücken durch Berücksichtigung des Periodizitätsbeitrags enorm beschleunigt lässt. Dies ist der numerische „Beweis“ dafür, dass der Periodizitätsbeitrag tatsächlich unabhängig von der Wellenfunktion des Systems ist.

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

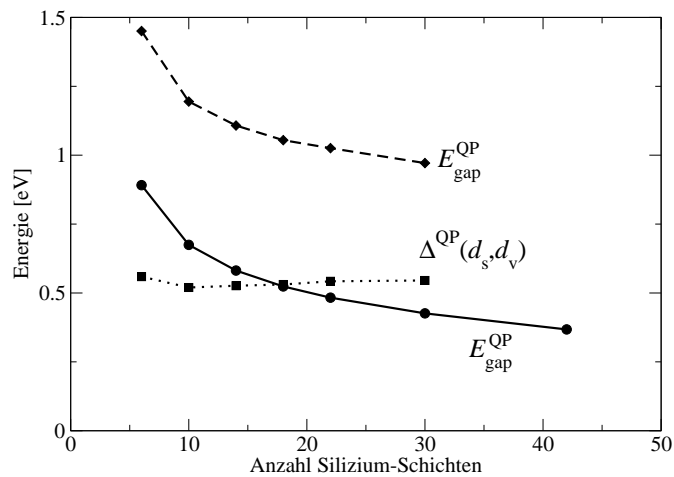
Die so berechneten und in Abbildung 4.21(c)-(d) dargestellten Bandlücken entsprechen aber noch nicht denen der Si(001) $p(2 \times 1)a$ -Oberfläche, sondern der Bandlücke einer Schicht aus zehn Lagen mit $p(2 \times 1)a$ -Rekonstruktion auf einer Seite. Um die Bandlücke der Oberfläche zu erhalten, muss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

4.2.2 Schichtdickenabhängigkeit

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



(a)



(b)

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

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

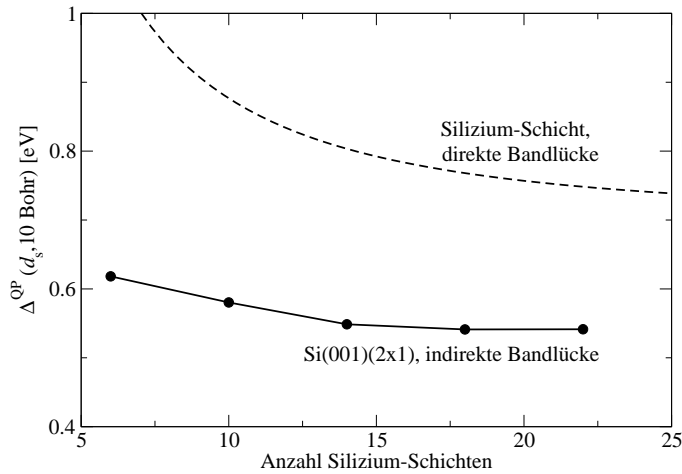


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Quasiteilchen-Korrektur von der Schichtdicke einer mit $d_s = 10$ Bohr simulierten Silizium-Schicht und Si(001) $p(2 \times 1)$ -a-Oberfläche. Im Gegensatz zur direkten Bandlücke der Siliziumschicht, ist die indirekte Bandlücke der Oberfläche mit 22 Lagen vollständig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

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

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

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

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

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

wurde, bezüglich der Vakuumdicke konvergiert ist. Hierzu wird die Quasiteilchen-Korrektur der indirekten Bandlücke für eine mit 22 Lagen berechnete Silizium-Oberfläche ($d_s = 55,5$ Bohr) für zehn und 20 Bohr Vakuum bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Sowohl die DFT-LDA Bandlücke als auch die Quasiteilchen-Korrektur erscheint mit 10 Bohr Vakuumdicke konvergiert. Dass sich die Quasiteilchen-Korrektur zwischen 10 und 20 Bohr Vakuumdicke nicht mehr ändert ist zunächst überraschend, weil der Periodizitätsbeitrag der Quasiteilchen-Korrektur für $d_v = 20$ Bohr noch 100 meV beträgt. Um diesen scheinbaren Widerspruch zu erklären sei zunächst angemerkt, dass mehr als zwei Datenpunkte benötigt werden, um eine Konvergenz zu beurteilen. Aus numerischen Gründen ist die Berechnung mit einer Vakuumdicke von 30 Bohr und mehr aber leider nicht möglich. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass wie für Siliziumschichten und die $p(2 \times 1)$ a-Oberfläche gezeigt, der Restbeitrag der Quasiteilchenkorrektur für eine Vakuumdicke von 10 Bohr noch bis zu 50 meV betragen kann. Damit ist der Periodizitätsbeitrag für 10 Bohr Vakuumdicke mit einer Ungenauigkeit von bis zu 50 meV behaftet. Erst bei einer Vakuumdicke von 20 Bohr verschwindet der Restbeitrag und der Periodizitätsbeitrag ist voll verwendbar. Daraus folgt, dass die numerischen Resultate mit 20 Bohr Vakuumdicke bezüglich d_v noch nicht konvergiert sind, und die scheinbare Übereinstimmen ein numerischer Zufall sein muss. Damit ergibt sich der bezüglich des Vakuums und der Schichtdicke konvergierte Wert aus der Rechnung mit 22 Lagen Silizium und 20 Bohr Vakuum plus 100 meV Periodizitätseffekt. Somit beträgt der Wert der indirekten Bandlücke für die Si(001) $p(2 \times 1)$ a-Oberfläche $[0,89 \pm 0,05]$ eV⁹.

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

⁹Die Bestimmung des numerischen Fehlerbalkens ist Anhang A und H zu entnehmen.

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

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

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

4.2.4 Diskussion des Werts der indirekten Oberflächen-Bandlücke

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

- Tunnelspektroskopie: 0,9 eV [116]
- ARUPS: 0,44 eV [117], 0,7 eV [118]
- Photostrom-Spektroskopie¹⁰: 0,64 eV [119] .

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

4.3 Diskussion des numerischen Konzepts

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

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

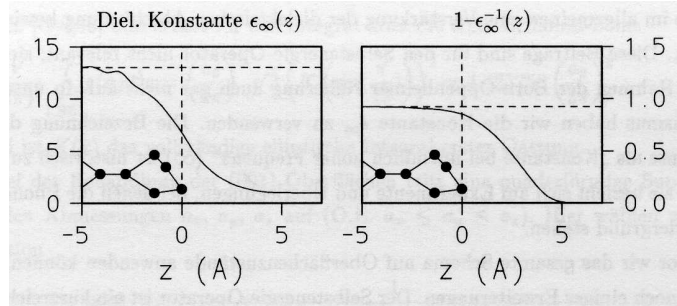


Abbildung 4.24: z -Abhängigkeit der makroskopischen Abschirmung an der Si(001)p(2×1)a-Oberfläche. (a) Der Volumenwert der dielektrischen Konstanten fällt im Vakuum auf 1 ab. (b) Die für die Berechnung der Selbstenergie relevante Größe $1 - \epsilon_{\infty}^{-1}$ fällt im Vakuum hin auf null ab. Im Bereich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

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

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

¹¹ ∞ bedeutet unendlich große Frequenz

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

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

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

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

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

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

und erfüllt also die genannten Forderungen. Dieses Verfahren wurde mit Erfolg in einer G_0W_0 -Rechnung für den Na_4 -Cluster [22] angewendet. Liegt kein Cluster, sondern ein anisotropes System vor (z.B. Quantendraht, dünne Schicht, Oberfläche), so ist es nötig, das Coulomb-Potential anisotrop abzuschneiden. Für einen in z -Richtung liegenden Quantendraht wurde dies in einer G_0W_0 -Rechnung [23] erfolgreich durchgeführt. Zur Beschreibung einer Oberfläche oder Schicht ist es nötig, das Coulomb-Potential entlang der Schicht-Normalen abzuschneiden. Auch für diesen Fall lässt sich eine Formel für das Coulomb-Potential im reziproken Raum gewinnen, die diagonal ist. Um keine Wechselwirkungen innerhalb der Schicht zu verlieren, muss der Abschneideradius immer größer als die Schichtdicke sein: $R_{\max} > d_s$. Da somit für die Vakuumdicke $d_v \gg R_{\max}$ gilt, ist damit nicht zu erwarten, dass dieses Verfahren in der Praxis erfolgreich ist.

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

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

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

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