

Kapitel 5

Geometrie und Bandstruktur der Si(001)-Oberfläche

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

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

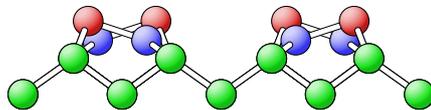


Abbildung 5.1: Die $c(4\times 2)$ -Struktur

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

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

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

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

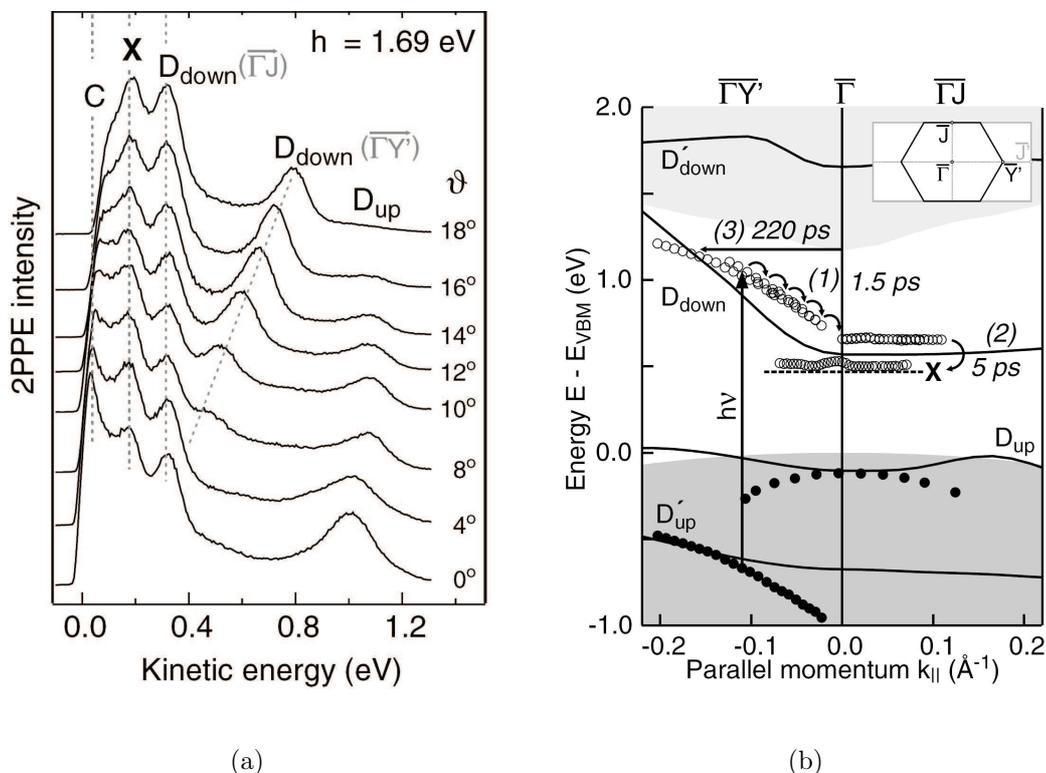


Abbildung 5.2: (a) Winkelaufgelöste 2PPE-Spektren der Si(001) $c(4\times 2)$ -Oberfläche und (b) vergleich der skalierten experimentellen Daten (gefüllte und offene Kreise) mit der theoretischen Quasiteilchen-Bandstruktur (DFT+ G_0W_0). Die Spektren in (a) werden in $\overline{\Gamma Y'}$ - und $\overline{\Gamma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

5.1 Geometrie und Bildungsenergie der Si(001)-Oberfläche

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

die in Anhang H aufgelisteten Konvergenzparameter verwendet.

5.1.1 Geometrie

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

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

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

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

5.1.2 Bildungsenergie

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

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

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

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

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

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

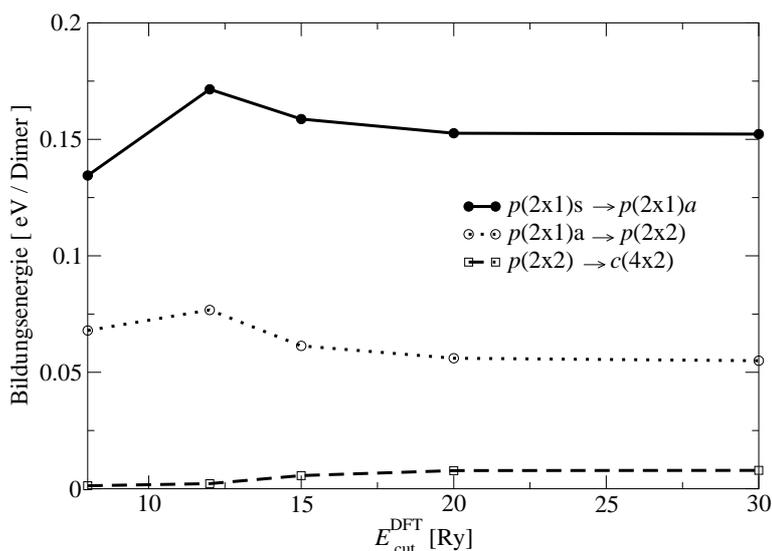


Abbildung 5.3: Bildungsenergie pro Dimer als Funktion der Abschneideenergie.

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

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

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

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

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

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

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

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

Bevor auf diese Diskrepanz im Detail eingegangen wird, soll das Experiment vorgestellt werden: Die Oberfläche wird mit 2PPE-Spektroskopie untersucht, d.h. ein Infrarot- (IR, $h\nu=1,69$ eV) und ein frequenzverdreifachter Ultraviolett- (UV, $3h\nu=5,07$ eV) Laserpuls (Titan-Saphir-Laser) werden kombiniert, um Elektronen über das Vakuumniveau E_{vac} hinaus anzuregen. Um die energetische Lage von Valenzzuständen zu bestimmen, werden Elektronen mit einem IR- und UV-Puls ohne Zeitverzögerung ins Vakuum emittiert (Einschritt-Prozess). Informationen über unbesetzte Zustände sind zugänglich, indem zuerst mit dem IR-Puls ein Elektron aus einem Valenzzustand in einen unbesetzten Zustand angeregt wird. Danach erfolgt zeitverzögert (wenige ps) die Anregung mit einem UV-Puls über das Vakuumniveau hinaus (Zweischritt-Prozess). Unter Berücksichtigung der gemessenen Ionisierungsenergie¹ von $(5,40\pm 0,06)$ eV kann aus dem winkelaufgelösten Spektrum (Abbildung 5.2a) die energetische Lage der experimentellen Werte im Vergleich zum Maximum des Valenzbandes bestimmt werden. Die Zuordnung der experimentellen Werte wird durch Vergleich mit einer innerhalb der G_0W_0 -Näherung berechneten Quasiteilchen-Bandstruktur durchgeführt. Das Ergebnis der experimentellen Messung zusammen mit der G_0W_0 -Bandstruktur von Rohlfing und der Interpretation ist in Abbildung 5.2(b) dargestellt. Die $c(4\times 2)$ -Struktur hat zwei Dimere in der Einheitszelle. Wie zu erwarten liefert die Theorie damit zwei Oberflächenvalenzbänder ($D_{\text{up}}, D'_{\text{up}}$) und zwei Oberflächenleitungsbänder ($D_{\text{down}}, D'_{\text{down}}$). In [25, 26] werden die gemessenen Daten im Valenzbereich den Oberflächenzuständen D_{up} und D'_{up} zugeordnet. Die teilweise stark dispersiven experimentellen Daten in der Bandlücke des Kristalls werden als Oberflächenzustand D_{down} interpretiert. Im Experiment wird darüber hinaus ein praktisch nicht dispersiver Zustand X beobachtet. Dieser wird mit Hilfe der theoretisch berechneten Bindungsenergie eines Exzitons der Si(111)- (2×1) -Oberfläche [133] als Exziton identifiziert.

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

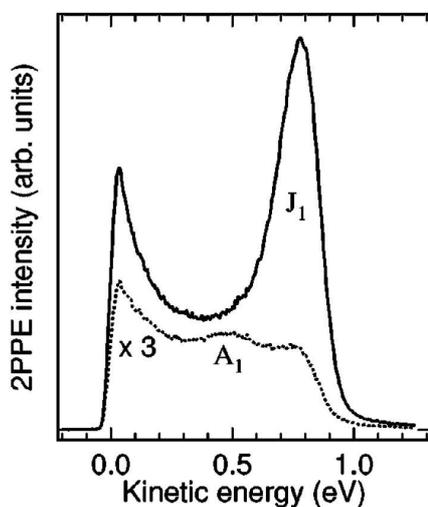
¹Definiert als Unterschied zwischen dem höchsten Kristall-Valenzband und der Vakuumenergie.

des D_{up} -Zustands hat eine andere Krümmung als die 2PPE-Daten, und die energetische Lage stimmt nur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt überein. Die dem zweiten Oberflächenband D'_{up} zugeordneten experimentellen Daten zeigen ebenfalls eine starke Diskrepanz zu den G_0W_0 -Ergebnissen, vor allem in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Um diese Abweichungen zu erklären, verweisen die Autoren [25, 26, 27] darauf, dass die besetzten Oberflächenbänder in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts nicht in die fundamentale Bandlücke des Kristalls fallen, es deshalb zu Hybridisierung der Kristall- und Oberflächenzustände kommt und somit eine Resonanz vorliegt. Die Autoren erläutern weiter, dass diese Hybridisierung es schwer macht, die Zustände D_{up} und D'_{up} sowohl experimentell als auch in der Theorie zu identifizieren. Diese Aussage mag teilweise richtig sein, dennoch werden in Abbildung 5.2(b), die der Veröffentlichung [25] entnommen ist, sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Ergebnisse als energetisch scharf zu interpretierende Größen eingezeichnet, obwohl ein Oberflächenzustand, der mit Kristallbändern in Resonanz tritt, eine gewisse Energieunschärfe aufweist. Da in [25] weder experimentell noch theoretisch die durch die Hybridisierung verursachte Verbreiterung der Peaks diskutiert wird, bleibt unklar was im Experiment im Valenzbereich tatsächlich gemessen wurde. Sind es Oberflächenresonanzen oder reine Kristallzustände? Diese Diskrepanz ist nicht verstanden und Gegenstand der aktuellen Diskussion. Es wird aus der Antrittsvorlesung von Herrn Weinelt an der Freien Universität im April 2005 zitiert: „...es gibt im Valenzbereich eine Abweichung zwischen Theorie und Experiment, die Herrn Scheffler schon seit langem stört .. da muss wohl die Theorie² falsch sein“ [28]. Somit ist ausreichend motiviert die Bandstruktur erneut theoretisch zu untersuchen.

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

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

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



(a)

Δ	E	σ_{yz}	σ_{xz}	C_2	
Δ_1	1	1	1	1	z
Δ_2	1	-1	-1	1	
Δ_3	1	-1	1	-1	x
Δ_4	1	1	-1	-1	y

(b)

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

5.2.1 Experimentelle Informationen über Valenzzustände

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

- **Abhängigkeit von der Polarisation des Laserpulses**

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

seiner Intensität. Die vertikale Komponente transformiert wie der z -Basisvektor und damit wie die totalsymmetrische Darstellung Δ_1 , wie sich der Charaktertafel in Abbildung 5.4(b) entnehmen lässt. Im Rahmen der Dipolnäherung muss damit das Übergangsdipolmoment $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ ebenfalls wie die totalsymmetrische Darstellung Δ_1 transformieren. Hierin ist \mathbf{A} das Vektorpotential des Laserfeldes und \mathbf{p} das Dipolmoment. Die emittierten Elektronen, die dem in Abbildung 5.4(a) dargestellten Peak zugeordnet werden, sind in einem Prozess ins Vakuum angeregt worden (d.h. keine Zeitverzögerung zwischen dem ersten und dem zweiten Puls, Einschritt-Prozess). Der Endzustand von freien Elektronen, die am Detektor mit $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{0}$ gemessen werden (d.h. Detektion senkrecht zur Oberfläche) transformiert ebenfalls wie die totalsymmetrische Darstellung Δ_1 . Damit ein Übergang erlaubt ist, muss das Übergangsmoment

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

ungleich Null sein. Dies ist gleichbedeutend damit, dass das direkte Produkt der einzelnen Darstellungen wie die totalsymmetrische Darstellung transformieren muss. Nun transformieren die z -Komponente des Übergangsdipolmoment und der Endzustand bereits wie die totalsymmetrische Darstellung. Damit das direkte Produkt wie die totalsymmetrische Darstellung transformiert muss der Anfangszustand und damit der Peak der dem D_{up} -Band zugeordnet wird nun ebenfalls wie die totalsymmetrische Darstellung Δ_1 transformieren. Dies bedeutet, dass die Wellenfunktion des D_{up} -Zustands invariant gegenüber der Drehung und der sich zueinander orthogonal befindenden Spiegelebenen ist.

- **Absättigung von Oberflächenzuständen**

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

- **Oberflächensensitivität der Photoemissionsspektroskopie**

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

bestimmt. Der erste Puls hat eine Energie von 1,69 eV (Wellenlänge: $0,73\mu\text{m}$). Damit haben die Photonen eine Eindringtiefe³ von ungefähr 10^5 \AA [134]. Dies entspricht ungefähr 74000 atomaren Siliziumlagen⁴. Die Eindringtiefe nimmt mit der Energie des eingestrahlt Lichts ab. Die universelle Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen [135] hat ein Minimum bei einer kinetischen Energie von 50 eV und beträgt dort ungefähr 5 \AA . Für Elektronen mit einer kinetische Energie von 1,69 bis 6,76 eV ($4h\nu$) ist die mittlere freie Weglänge deutlich größer und beträgt um die 100 \AA (73 atomare Lagen). Damit ist die Photoemissionsspektroskopie bei Anregungen aus dem Valenzbereich im gewählten Energiebereich der Photonen aufgrund der mittlere freie Weglänge der Elektronen bedingt oberflächensensitiv. Wird allerdings wie in der 2PPE das Elektron zunächst in das D_{down} -Band angeregt (Zweischritt-Prozess), so ist die zweite Anregung ins Vakuum aufgrund der Lokalisierung des D_{down} -Zustands in der fundamentalen Bandlücke des Kristalls voll oberflächensensitiv.

- **Zusammenfassung**

Wie durch die Abhängigkeit von der Polarisierung des Laserpulses gezeigt wurde, transformiert der dem D_{up} -Zustand zugeordnete Peak wie die totalsymmetrische Darstellung Δ_1 . Die Photoemissionsspektroskopie ist bei der Anregung von Valenzzuständen mit der gewählten Energie des Laserlichts bedingt oberflächensensitiv. Der zweite Schritt der 2PPE, d.h. die Anregung aus dem D_{down} -Band ist aufgrund der Lokalisierung des Zustands in der fundamentalen Bandlücke voll oberflächensensitiv.

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

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

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

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

⁴Vier atomare Lagen entsprechen der Gitterkonstante von Silizium. Diese beträgt 5,43 \AA (vergleiche Anhang D).

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

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

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

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

5.3 Rechnungen

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

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

5.3.1 Bandstrukturen

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

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

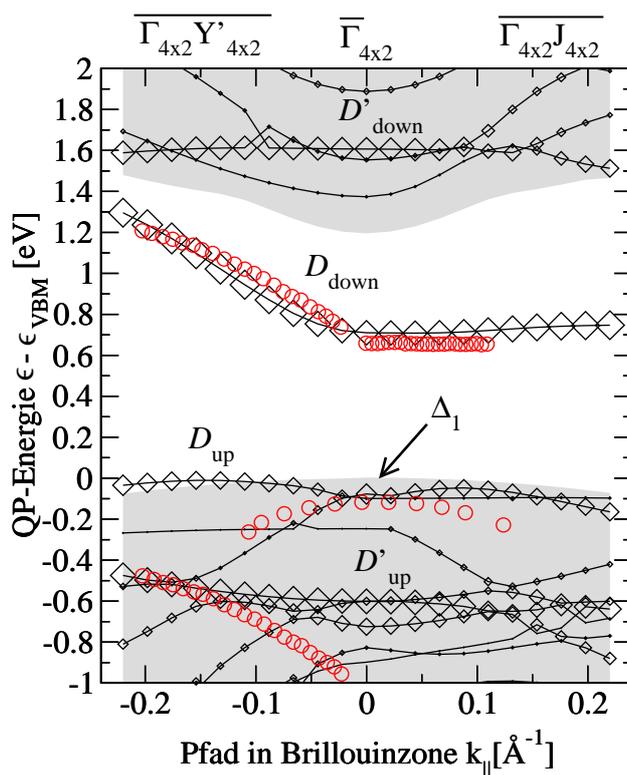


Abbildung 5.5: Quasiteilchen-Bandstruktur der mit 10 Lagen Silizium simulierten $\text{Si}(001)c(4\times 2)$ -Oberfläche für einen kleinen Bereich in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Die schwarzen Rauten geben die Projektion auf die Pseudo-Atomorbitale der Dimere wieder (siehe Anhang I.3) und die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

metern und 10 Bohr Vakuum berechnet. Die Quasiteilchen-Bandstruktur ist zusammen mit den experimentellen 2PPE-Daten in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Quasiteilchen-Korrektur der Bandlücke beträgt $\Delta^{\text{QP}} = 0,57$ eV. Durch Projektion auf die Pseudo-Atomorbitale der Dimeratome können die Bänder mit dem größtem Oberflächencharakter identifiziert werden. Zunächst soll eine Gegenüberstellung mit der in [25] angegebenen Quasiteilchen-Bandstruktur durchgeführt werden, die mit 8 Lagen Silizium berechnet wurde [145] und daher mit der Rechnung mit 10 Lagen vergleichbar sein sollte. Die in Abbildung 5.5 dargestellte Quasiteilchen-Bandstruktur stimmt sehr gut mit der von Rohlfing berechneten in Abbildung 5.2(b), die [25] entnommen wurde, überein. Der einzige Unterschied, der allerdings für die Interpretation des Experiments nicht signifikant ist, besteht in dem Oberflächenband D'_{down} . Hierzu sei angemerkt, dass nicht angegeben ist, wie Rohlfing die Oberflächenbänder identifiziert. Vergleicht man in Abbildung 5.5 die Quasiteilchen-Bandstruktur mit den experimentellen Daten, so ist die gleiche Interpretation wie in [25], d.h. die Zuordnung der experimentellen Daten im Valenzbereich an D_{up} und D'_{up} , möglich. Insbesondere zeigt der D_{up} -Zustand (der sich am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei $-0,1$ eV befindet) das richtige Symmetrieverhalten und transformiert wie die totalsymmetrische Darstellung Δ_1 . Es muss darauf hingewiesen werden, dass der in Kapitel 4 eingeführte Periodizitätsbeitrag in Abbildung 5.5 nicht berücksichtigt ist. Für eine mit $d_v = 10$ Bohr und $d_s = 10$ Lagen simulierte Rechnung wird der Fehler bezüglich der Quasiteilchen-Bandlücke mit ungefähr 200 meV abgeschätzt (vergleiche Abschnitt 4.1.5). Unter der Annahme, dass sich der Fehler gleichmäßig auf die Valenz- und Leitungsbänder verteilt, beträgt damit der abgeschätzte Fehler pro Band ungefähr 100 meV.

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

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

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

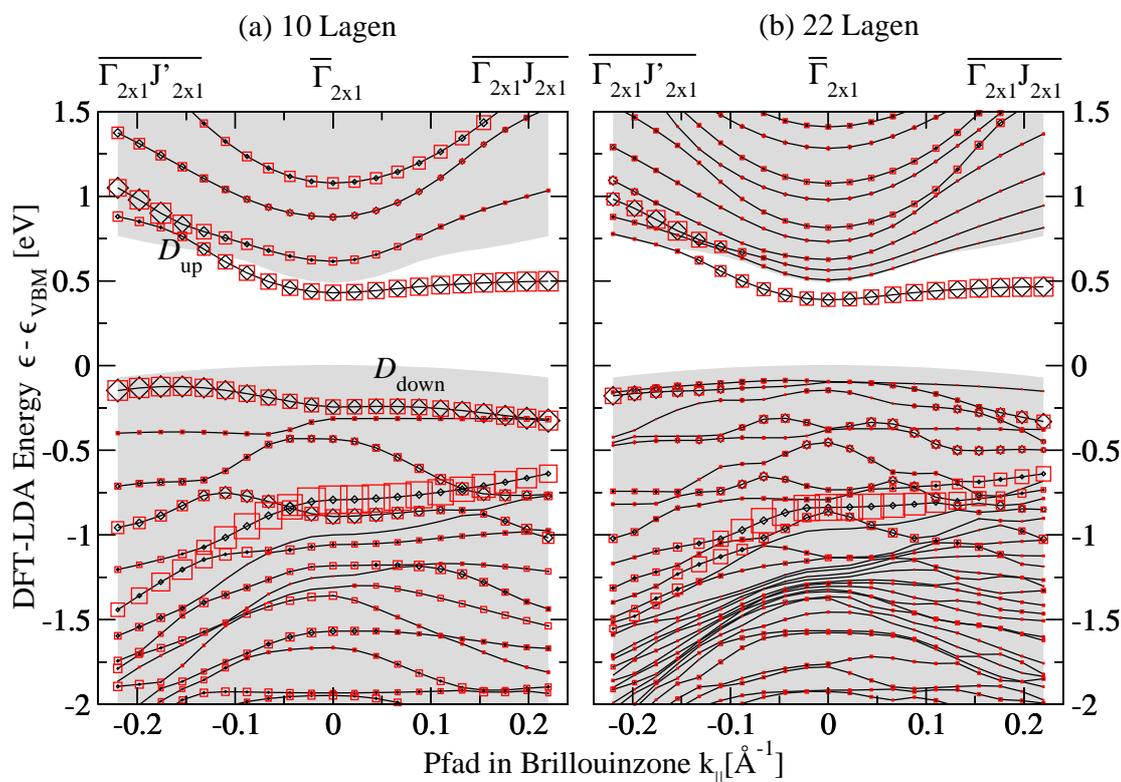


Abbildung 5.6: DFT-LDA Bandstruktur der Si(001)p(2×1)a-Oberfläche für (a) 10 und (b) 22 Lagen Silizium für einen kleinen Bereich der Bandstruktur in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Die schwarzen Rauten entsprechen der Projektion auf die Dimeratome (siehe Anhang I.3), die roten Quadrate dem Oberflächenanteil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

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

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

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

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

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

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

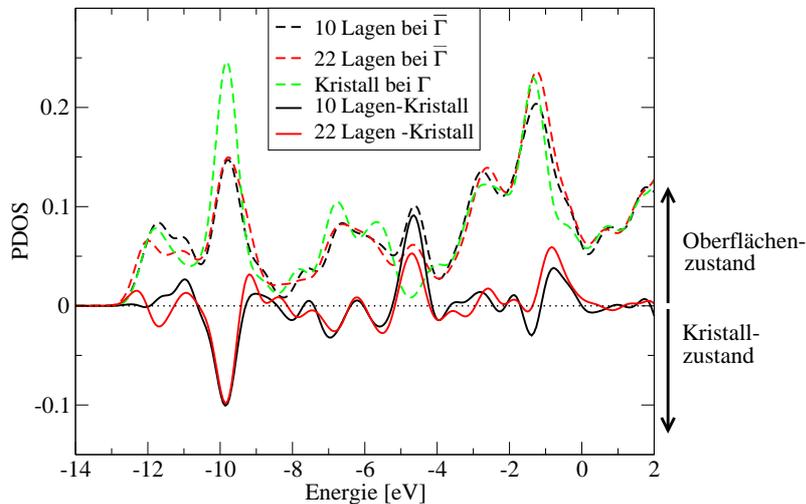


Abbildung 5.7: Auf die drei höchsten Atomlagen der $p(2 \times 1)a$ -Oberfläche und mit DFT-LDA Wellenfunktionen und Energien berechnete projizierte Zustandsdichte (PDOS) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt für 10 und 22 Lagen. Ebenfalls dargestellt ist die Zustandsdichte am Γ -Punkt des Kristalls in der $c(4 \times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

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

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

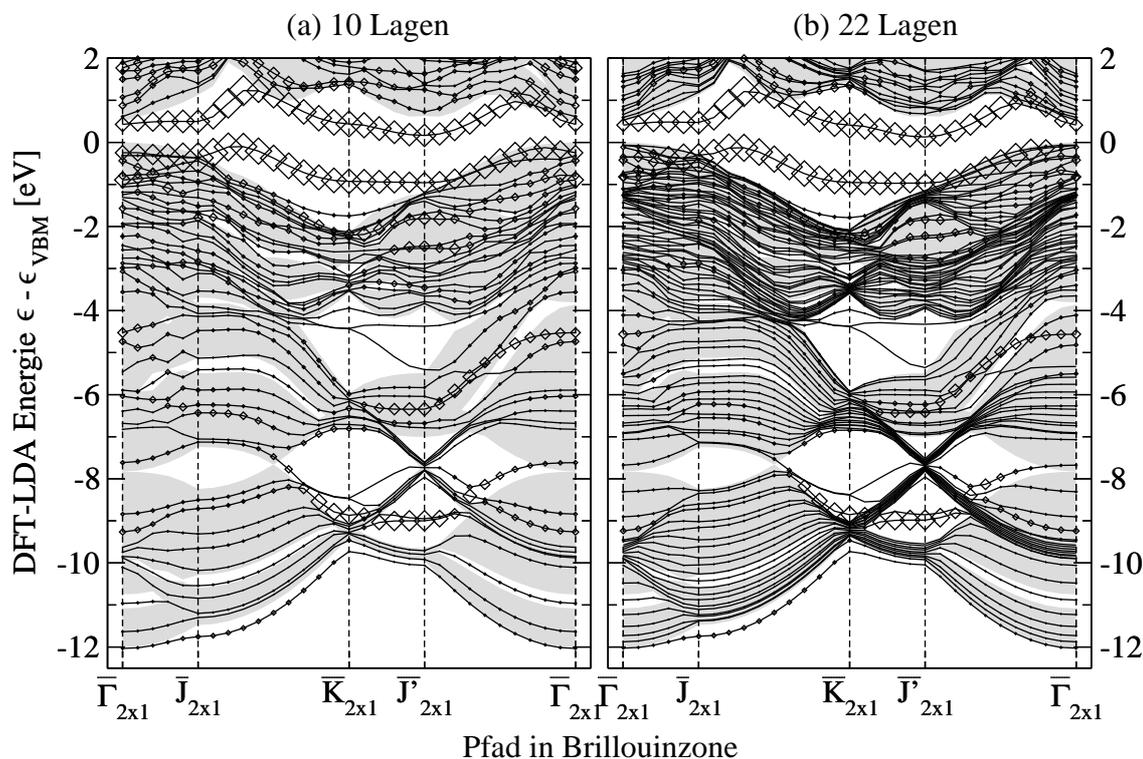


Abbildung 5.8: DFT-LDA Bandstruktur der Si(001) $p(2\times 1)$ a-Oberfläche für (a) 10 und (b) 22 Lagen Silizium. Die Rauten entsprechen der Projektion auf die Dimeratome.

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

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

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

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

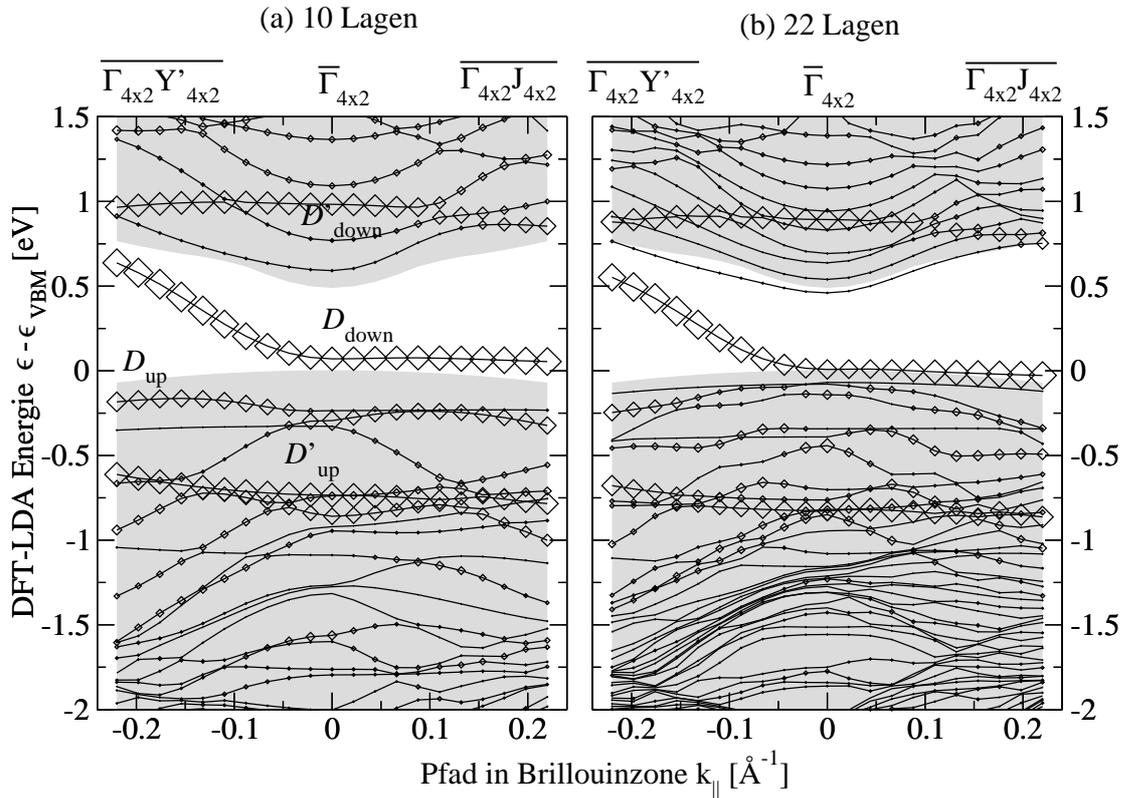


Abbildung 5.9: DFT-LDA Bandstruktur der Si(001) $c(4\times 2)$ -Oberfläche für (a) 10 und (b) 22 Lagen Silizium für einen kleinen Bereich der Bandstruktur in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts. Die schwarzen Rauten entsprechen der Projektion auf die Dimeratome (siehe Anhang I.3). Da die Bandstruktur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

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

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

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

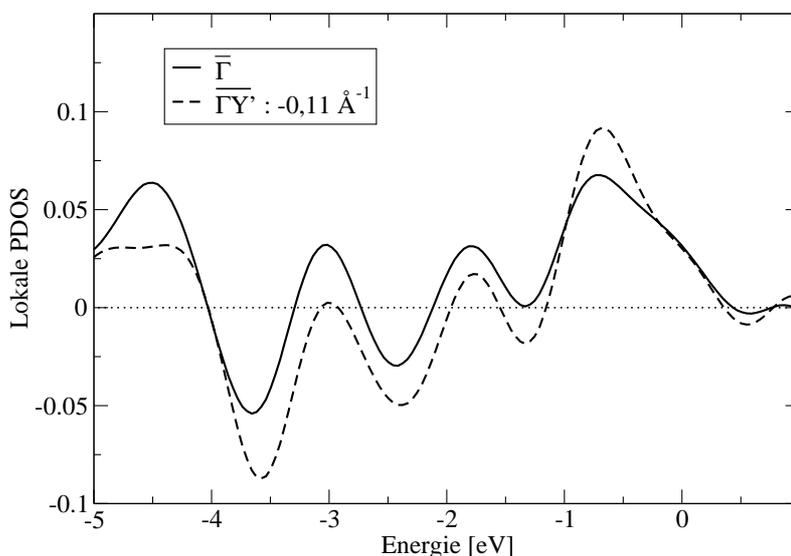


Abbildung 5.10: Lokale projizierte Zustandsdichte für eine mit 10 Lagen simulierte $c(4\times 2)$ -Oberfläche.

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

5.3.2 Anregungsspektren

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

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

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

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

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

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

Das Anregungsspektrum der $c(4 \times 2)$ -Struktur wird zunächst nicht am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, sondern für $k_{\parallel} = -0,22 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.9) berechnet⁵. Das Spektrum aus den Valenzbändern in den D_{down} -Zustand als Funktion der Schichtdicke ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Im Gegensatz zur Bandstruktur ist das Anregungsspektrum mit 10 Lagen weitgehend konvergiert. Der Peak mit der höchsten Übergangswahrscheinlichkeit befindet sich bei 3,2 eV. Dies ist ein erstaunliches Resultat: Für $k_{\parallel} = -0,22 \text{ \AA}^{-1}$ ist sowohl für 10 als auch 22 Lagen das D_{up} - als auch D'_{up} -Band in der Bandstruktur identifizierbar und die Anregungsenergien in den D_{down} -Zustand liegen bei 0,8 bzw.

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

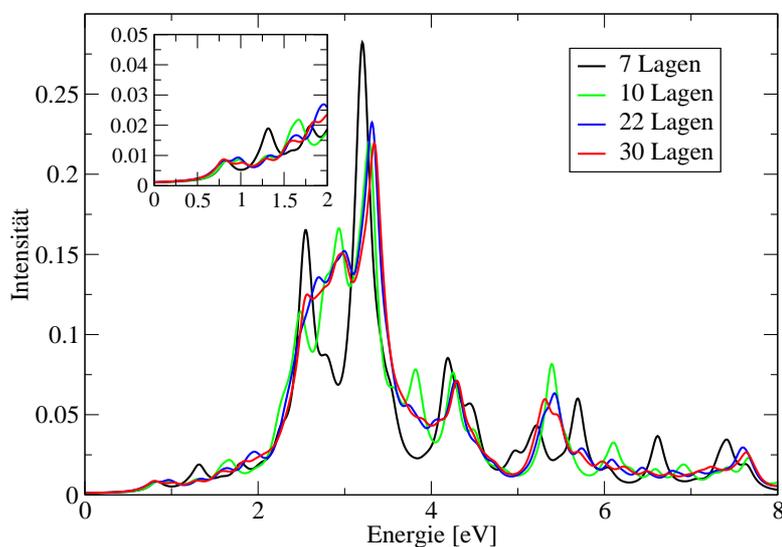


Abbildung 5.11: Mit DFT-LDA Wellenfunktionen und Energien berechnetes Anregungsspektrum (summiert über die Raumrichtungen) in den untersten unbesetzten Zustand D_{down} der $c(4 \times 2)$ -Struktur als Funktion der Schichtdicke. Die vertikale Anregung wird für $\bar{\Gamma}_{4 \times 2} Y'_{4 \times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

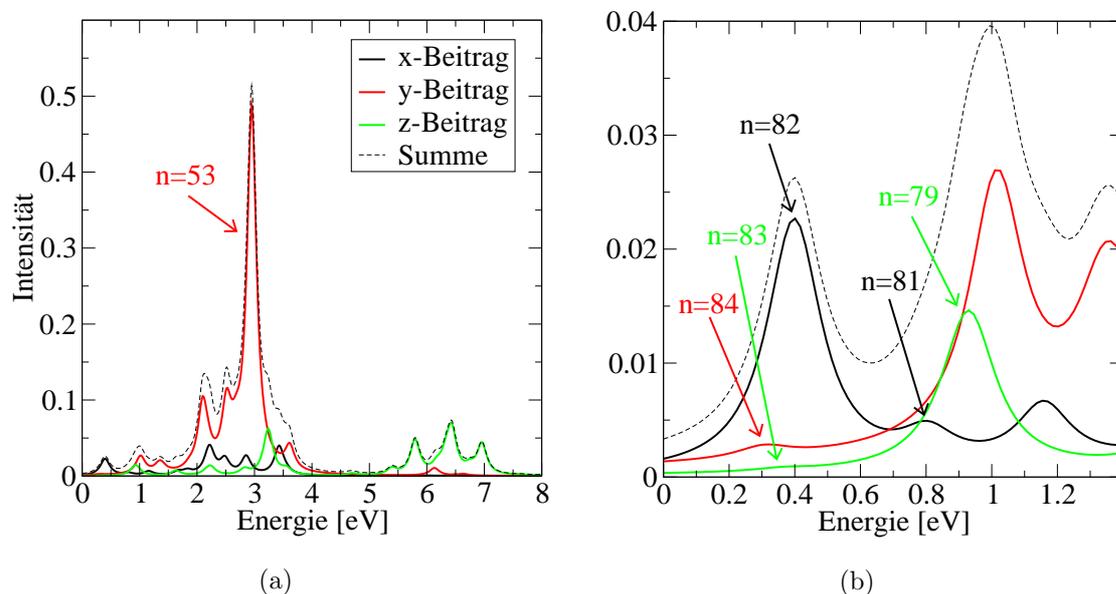


Abbildung 5.12: In x , y - und z -Komponente aufgeschlüsseltes Anregungsspektrum der $c(4 \times 2)$ -Struktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt in den untersten unbesetzten Zustand D_{down} . Berechnet mit DFT-LDA, sowie 10 Lagen Silizium. (a) volles Spektrum, (b) Ausschnitt kleine Energien.

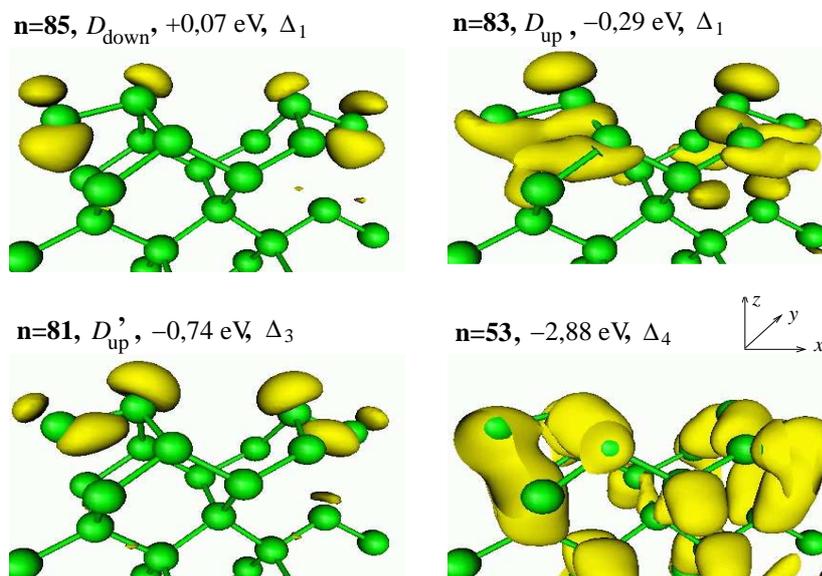


Abbildung 5.13: Konturflächen des Wellenfunktionsquadrats am $\bar{\Gamma}$ -Punkt für ausgesuchte Bänder zusammen dargestellt mit den fünf höchsten Atomlagen der $c(4 \times 2)$ -Oberfläche, der Energie und der Symmetrie des Zustands. $d_s = 10$ Lagen Silizium.

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

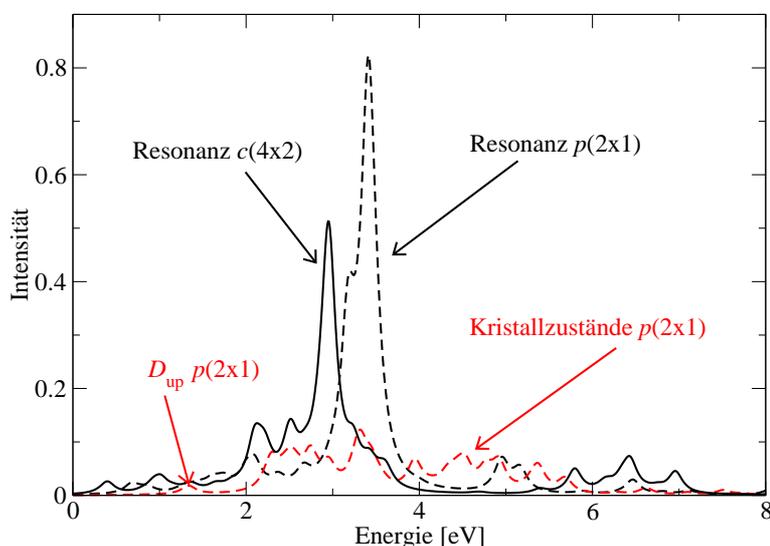


Abbildung 5.14: Mit DFT-LDA-Wellenfunktionen und -Energien berechnetes Anregungsspektrum (summiert über die Raumrichtungen) in den D_{down} -Zustand der $p(2 \times 1)$ a- und $c(4 \times 2)$ -Struktur. Die Rechnung wurde mit 10 Lagen durchgeführt. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der $c(4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

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

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

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

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

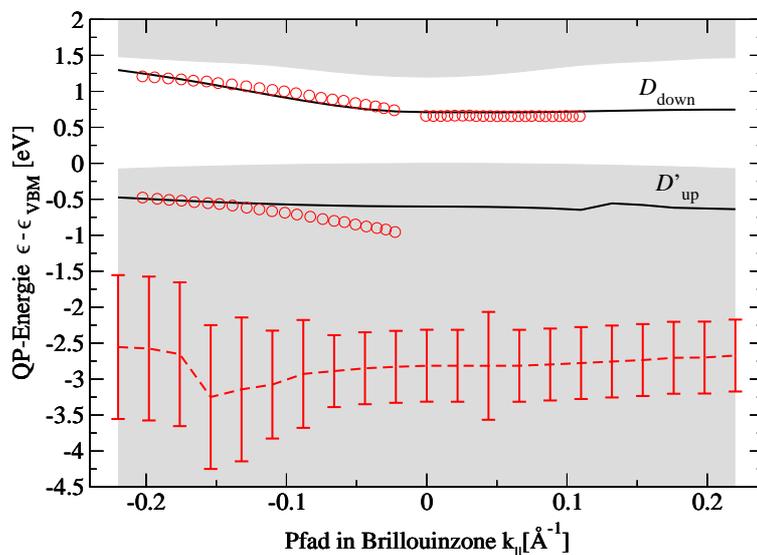


Abbildung 5.15: Quasiteilchen-Bandstruktur des D_{down} - und D'_{up} -Zustands sowie des projizierten Kristalls, zusammen mit den 2PPE-Daten aus [25] (rote Kreise) und der energetischen Lage der Resonanz (rote gestrichelte Linie). Aus Abbildung 5.2(b) wird die Breite der experimentellen Werte mit 0,1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

stellungen:

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

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

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

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