

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2 Ausblick

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

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

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

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