

Bibliography

- [1] S. A. Chambers, Surf. Sci. Rep. **39**, 105 (2000).
- [2] D. Goodman, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1526 (1996).
- [3] J. Libuda and H.-J. Freund, Surf. Sci. Rep. **57**, 157 (2005).
- [4] J. Repp, G. Meyer, F. E. Olsson, and M. Persson, Science **305**, 493 (2004).
- [5] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, and M. Persson, Science **312**, 1196 (2006).
- [6] J. Repp and G. Meyer, Appl. Phys. A **85**, 399 (2006).
- [7] H.-J. Freund, M. Bäumer, J. Libuda, T. Risse, G. Rupprechter, and S. Shaikhutdinov, J. Catal. **216**, 223 (2003).
- [8] D. Goodman, J. Catal. **216**, 213 (2002).
- [9] S. Fölsch, U. Barjenbruch, and M. Henzler, Thin Solid Films **172**, 123 (1989).
- [10] J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer, and K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **86**, 252 (2001).
- [11] R. Franchy, Surf. Sci. Rep. **38**, 195 (2000).
- [12] H.-J. Freund, Surf. Sci. **500**, 271 (2002).
- [13] J. Weissenrieder, S. Kaya, J.-L. Lu, H.-J. Gao, H.-J. F. S. Shaikhutdinov, M. Sierka, T. Todorova, and J. Sauer, Phys. Rev. Lett. **95**, 076103 (2005).
- [14] L. Giordano, D. Ricci, G. Pacchioni, and P. Ugliengo, Surf. Sci. **584**, 225 (2005).

-
- [15] G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Köhler, and P. Varga, *Science* **308**, 1440 (2005).
- [16] M. S. Chen, A. K. Santra, and D. W. Goodman, *Phys. Rev. B* **69**, 155404 (2004).
- [17] S. Wendt, E. Ozensoy, T. Wei, M. Frerichs, Y. Cai, M. S. Chen, and D. W. Goodman, *Phys. Rev. B* **72**, 115409 (2005).
- [18] M. Kulawik, N. Nilius, and H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 036103 (2006).
- [19] M. C. Wu, J. S. Corneille, C. A. Estrada, J. W. He, and D. W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 472 (1991).
- [20] S. Altieri, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Hibma, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **59**, R2517 (1999).
- [21] M. Kiguchi, T. Goto, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa, and A. Koma, *Surf. Sci.* **512**, 97 (2002).
- [22] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *Appl. Phys. Rev.* **89**, 5243 (2001).
- [23] W. G. Aulbur, L. Jönsson, and J. W. Wilkins, *Solid State Phys.: Advances in Research and Applications* **54**, 1 (2000).
- [24] P. Eggert, *Theoretische Untersuchung von Vielteilcheneffekten auf Silizium-Halbleiteroberflächen*, PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2005.
- [25] S. Ismail-Beigi, *Phys. Rev. B* **73**, 233103 (2006).
- [26] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie, *Appl. Phys. A* **78**, 1129 (2004).
- [27] C. A. Rozzi, D. Varsano, A. Marini, E. K. U. Gross, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **73**, 205119 (2006).
- [28] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, and C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005).
- [29] K. Glöckler, M. Solokowski, A. Soukopp, and E. Umbach, *Phys. Rev. B* **54**, 7705 (1996).

-
- [30] P. Rinke, K. Delaney, P. García-González, and R. W. Godby, Phys. Rev. A **70**, 063201 (2004).
- [31] J. B. Neaton, M. S. Hybertsen, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **97**, 216405 (2006).
- [32] M. Verstraete and R. W. Godby, unpublished.
- [33] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).
- [34] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [35] M. Levy, Proc. Natl. Acad. USA **76**, 6062 (1979).
- [36] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [37] W. Kohn and K. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [38] W. J. Carr, Phys. Rev. **122**, 1437 (1961).
- [39] M. G.-M. und K. A. Brückner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
- [40] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [41] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Review of Modern Physics **64**, 1045 (1992).
- [42] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Comp. Phys. Comm. **107**, 187 (1997).
- [43] M. Fuchs and M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, 67 (1999).
- [44] S. Boeck and J. Neugebauer, editors, *SFHIingX manual*, 2003.
- [45] F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928).
- [46] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [47] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [48] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 993 (1991).
- [49] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [50] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [51] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

- [52] J. B. Pendry, Surf. Sci. **57**, 679 (1976).
- [53] W. Bardyszewski and L. Hedin, Physica Scripta **32**, 439 (1985), and references therein.
- [54] M. Hase, M. Kitajima, A. M. Constantinescu, and H. Petek, Nature **426**, 51 (2003).
- [55] J. F. Janak, Phys. Rev. B. **18**, 7165 (1978).
- [56] P. Rinke, A. Qteish, J. Neugebauer, C. Freysoldt, and M. Scheffler, New J. Phys. **7**, 126 (2005).
- [57] L. J. Sham and M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983).
- [58] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988).
- [59] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [60] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [61] M. Rohlfing, *Quasiteilchen-Bandstrukturen von Halbleitern und Halbleiter-Oberflächen*, PhD thesis, Universität Münster, 1996.
- [62] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).
- [63] B. Holm and U. von Barth, Phys. Rev. B **57**, 2108 (1998).
- [64] K. Delaney, P. Garcia-Gonzalez, A. Rubio, P. Rinke, and R. W. Godby, Phys. Rev. Lett. **93**, 249701 (2004).
- [65] W.-D. Schöne and A. G. Eguluz, Phys. Rev. Lett. **83**, 242 (1998).
- [66] W. Luo, S. Ismael-Beigi, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **66**, 195215 (2002).
- [67] A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B **71**, 045207 (2005).
- [68] M. Marsili, O. Pulci, F. Bechstedt, and R. D. Sole, Phys. Rev. B **72**, 115415 (2005).
- [69] M. van Schilfgarde, T. Kotani, and S. Faleev, Phys. Rev. Lett. **96**, 226402 (2006).
- [70] F. Bruneval, N. Vast, and L. Reining, Phys. Rev. B **74**, 045102 (2006).

- [71] I. White, R. W. Godby, M. Rieger, and R. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4265 (1998).
- [72] O. Pulci, F. Bechstedt, G. Onida, R. D. Sole, and L. Reining, *Phys. Rev. B* **60**, 16758 (1999).
- [73] H. N. Rojas, R. W. Godby, and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1827 (1995).
- [74] M. M. Rieger, L. Steinbeck, I. D. White, H. N. Rojas, and R. W. Godby, *Comput. Phys. Commun.* **117**, 211 (1999).
- [75] L. Steinbeck, A. Rubio, L. Reining, M. Torrent, I. D. White, and R. W. Godby, *Comput. Phys. Commun.* **125**, 105 (2000).
- [76] V. Chis and B. Hellsing, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 226103 (2004).
- [77] G. Makov and M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **51**, 4014 (1995).
- [78] J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 16067 (1992).
- [79] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **52**, 1905 (1995).
- [80] T. Kotani and M. van Schilfgaarde, *Solid State Commun.* **121**, 461 (2002).
- [81] R. Gomez-Abal, X. Li, and M. Scheffler, LAPW+lo *GW* code in development.
- [82] S. Lebègue, B. Arnaud, M. Alouani, and P. E. Bloechl, *Phys. Rev. B* **67**, 155208 (2003).
- [83] R. Hott, *Phys. Rev. B* **44**, 1057 (1991).
- [84] O. Pulci, G. Onida, and R. D. Sole, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5374 (1998).
- [85] B. Wenzien, G. Cappellini, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **51**, 14701 (1994).
- [86] C. Freysoldt, P. Eggert, P. Rinke, A. Schindlmayr, R. W. Godby, and M. Scheffler, *Comp. Phys. Commun.* **176**, 1 (2007).
- [87] R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **1**, 910 (1970).

- [88] V. Olevano, M. Palumbo, G. Onida, and R. D. Sole, Phys. Rev. B **60**, 14224 (1999).
- [89] V. I. Lebedev and D. N. Laikov, Doklady Mathematics **59**, 477 (1999), Fortran code is distributed through CCL (<http://www.ccl.net/>).
- [90] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, p. 767, Wiley, 1975.
- [91] L. Giordano, J. Goniakowski, and G. Pacchioni, Phys. Rev. B **67**, 045410 (2003).
- [92] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [93] R. T. Poole, J. G. Jenkin, J. Liesegang, and R. C. G. Leckey, Phys. Rev. B **11**, 5179 (1975).
- [94] A. F. Holleman and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin - New York, 101st edition, 1995.
- [95] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, and J. G. Ángyán, J. Phys.: Condens. Matt. **11**, 3833 (1999).
- [96] U. Bardi, A. Atrei, and G. Roviida, Surf. Sci. **268**, 87 (1992).
- [97] P. Gassmann, R. Franchy, and H. Ibach, Surf. Sci. **319**, 95 (1994).
- [98] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, and H. Ibach, Surf. Sci. **259**, 235 (1991).
- [99] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, K. Kukli, and M. Schuisky, Appl. Surf. Sci. **173**, 15 (2001).
- [100] S. Van Elshocht *et al.*, J. Electrochem. Soc. **151**, F228 (2004).
- [101] J.-W. He, X. Xu, J. S. Corneille, and D. W. Goodman, Surf. Sci. **279**, 119 (1992).
- [102] X. Xu and D. W. Goodman, Appl. Phys. Lett. **61**, 774 (1992).
- [103] X. Xu and D. W. Goodman, Surf. Sci. **282**, 323 (1993).
- [104] T. Schroeder, M. Adelt, B. Richter, M. Naschitzki, M. Bäumer, and H.-J. Freund, Surf. Rev. Lett. **7**, 7 (2000).
- [105] T. Schroeder, A. Hammoudeh, M. Pykavy, N. Magg, M. Adelt, M. Bäumer, and H.-J. Freund, Solid-State Electronics **45**, 1471 (2001).

- [106] T. Schroeder, J. B. Giorgi, M. Bäumer, and H.-J. Freund, Phys. Rev. B **66**, 165422 (2002).
- [107] D. Ricci and G. Pacchioni, Phys. Rev. B **69**, 161307(R) (2004).
- [108] T. K. Todorova, M. Sierka, J. Sauer, S. Kaya, J. Weissenrieder, J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, Phys. Rev. B **73**, 165414 (2006).
- [109] G.-M. Rignanese, A. D. Vita, J.-C. Charlier, X. Gonze, and R. Car, Phys. Rev. B **61**, 13250 (2000).
- [110] J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, and K. Heinz, Appl. Phys. Lett. **74**, 1084 (1999).
- [111] G. Sposito, *The surface chemistry of soils*, Oxford Univ. Press, 1984.
- [112] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin · Heidelberg, 1985.
- [113] P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **50**, 10761 (1994), the optimised bulk lattice constants are 3.032 Å (4H-SiC) and 3.033 Å (6H-SiC), respectively.
- [114] Y. Kim and D. Goodman, Langmuir **19**, 354 (2003).
- [115] A. Stierle, F. Renner, R. Streitl, H. Dosch, W. Drube, and B. C. Cowie, Science **303**, 1652 (2004).
- [116] S. Andersson, P. A. Brühweiler, A. Sandell, M. Frank, J. Libuda, A. Giertz, B. Brena, A. J. Maxwell, M. Bäumer, H.-J. Freund, and N. Mårtensson, Surf. Sci. **442**, L964 (1999).
- [117] G. Ceballos, Z. Song, J. I. Pascal, H.-P. Rust, H. Conrad, M. Bäumer, and H.-J. Freund, Chem. Phys. Lett. **359**, 41 (2002).
- [118] Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev. **97**, 1897 (1997).
- [119] E. K. Chang, M. Rohlffing, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **85**, 2613 (2000).
- [120] L. Ramos, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **69**, 085102 (2004).
- [121] G. Pacchioni, L. Giordano, and M. Baistrocchi, Phys. Rev. Lett. **94**, 226104 (2005).

- [122] D. Ceresoli, M. Bernasconi, S. Iarlori, M. Parinello, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3887 (2000).
- [123] M. Milun, P. Pervan, and D. P. Woodruff, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 99 (2002), and references therein.
- [124] D. Yu, M. Scheffler, and M. Persson, *Phys. Rev. B* **74**, 113401 (2006).
- [125] X.-G. Wang, A. Chaka, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3650 (2000).
- [126] G. Pacchioni, T. Minerva, and P. S. Bagus, *Surf. Sci.* **275**, 450 (1992).
- [127] R. Nada, A. C. Hess, and C. Pisani, *Surf. Sci.* **336**, 353 (1995).
- [128] A. D'Ercole, A. M. Ferrari, and C. Pisani, *J. Chem. Phys.* **115**, 509 (2001).
- [129] C. Noguera, *Surf. Rev. Lett.* **8**, 121 (2001).
- [130] S. Wendt, M. Frerichs, T. Wei, M. Chen, V. Kempster, and D. Goodman, *Surf. Sci.* **565**, 107 (2004).
- [131] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig, and H. Pfnür, *Surf. Sci.* **293**, 57 (1993).
- [132] C. Lucas, G. C. L. Wong, C. S. Dower, F. J. Lamelas, and P. H. Fuoss, *Surf. Sci.* **286**, 46 (1993).
- [133] V. Zielasek, T. Hildebrandt, and M. Henzler, *Phys. Rev. B* **69**, 205313 (2004).
- [134] U. Barjenbruch, S. Fölsch, and M. Henzler, *Surf. Sci.* **211/212**, 749 (1989).
- [135] U. Malaske, C. Tegenkamp, M. Henzler, and H. Pfnür, *Surf. Sci.* **408**, 237 (1998).
- [136] V. Zielasek, T. Hildebrandt, and M. Henzler, *Phys. Rev. B* **62**, 2912 (2000).
- [137] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 076803 (2003).
- [138] R. Browning, M. Sobolewski, and C. Helms, *Phys. Rev. B* **38**, 13407 (1988).

- [139] A. Pasquarello, M. Hybertsen, and R. Car, *Phys. Rev. B* **53**, 10942 (1996).
- [140] Y. Murata, K. Nagata, H. Fujimoto, T. Sakurai, M. Okada, and Y. Ebe, *J. Phys. Soc. Jap.* **70**, 793 (2001).
- [141] J. Vogt and H. Weiss, *Surf. Sci.* **491**, 155 (2001).
- [142] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podlucky, and P. Varga, *Surf. Sci.* **424**, L321 (1999).
- [143] W. Ernst, M. Eichmann, H. Pfnür, K.-L. Jonas, V. von Oeynhausen, and K. H. Meiwes-Broer, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1595 (2002).
- [144] F. E. Olsson, M. Persson, J. Repp, and G. Meyer, *Phys. Rev. B* **71**, 075419.
- [145] M. Kiguchi, H. Inoue, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa, and A. Koma, *Surf. Sci.* **522**, 84 (2003).
- [146] K. Nagata, C. Yamada, T. Takahashi, and Y. Murata, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8165 (2003).
- [147] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972).
- [148] G. Geneste, J. Morillo, and F. Finocchi, *J. Chem. Phys.* **122**, 174707 (2005).
- [149] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler, *Solid State Commun.* **95**, 685 (1995).
- [150] J. C. Slater and W. Shockley, *Phys. Rev.* **50**, 705 (1936).
- [151] P. de Boer and R. A. de Groot, *Phys. Lett. A* **256**, 227 (1999).
- [152] P. de Boer and R. A. de Groot, *Eur. Phys. J. B* **4**, 25 (1998).
- [153] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [154] S. Baroni and R. Resta, *Phys. Rev. B* **33**, 7017 (1986).

Danksagung

Zuallerst und besonders möchte ich mich bei Prof. Dr. Matthias Scheffler für die Überlassung dieses interessanten Themas und die Möglichkeit bedanken, in seiner Abteilung am Fritz-Haber-Institut zu promovieren. Darüber hinaus habe ich in zahlreichen Diskussionen von seiner großen Erfahrung und Weitsicht profitiert.

Ein ganz besonderer und herzlicher Dank gilt meinem Betreuer Dr. Patrick Rinke, ohne dessen stete Unterstützung in den großen und kleinen Problemen diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen wäre. Dich als "Chef" zu haben war ein großer Glücksfall. Danke vor allem auch für die Geduld in den letzten Tagen vor der Abgabe...

Besonders danken möchte ich auch meinem Mitstreiter in der Vakuum-Problematik für wiederholte Schichtsysteme, Philipp Eggert, für die produktive und gute Zusammenarbeit. In diesem Zusammenhang wäre auch Arno Schindlmayr zu nennen, dem wir wesentliche theoretische Ansätze verdanken.

Meine wissenschaftliche Bildung während der Promotionszeit ist von verschiedenen Seiten wesentlich befördert worden, insbesondere durch die International Max-Planck Research School, das Nanoquanta Network of Excellence und die Hardy Groß'schen Gruppenseminare.

Ich habe mit vielen Kollegen am Fritz-Haber-Institut zahllose anregende Diskussionen über wissenschaftliche und weniger wissenschaftliche Themen geführt, die einen wesentlichen Reiz für diese Zeit ausmachten. Namentlich nennen möchte ich hier nur wenige, denen ich besonders viel verdanke, nämlich Patrick Rinke, Sixten Boeck, Philipp Eggert, Thomas Hammerschmidt, Martin Fuchs und Volker Blum. Gleichfalls danke ich meinen "office mates" Martin, Serdar, Jie und Ville für die schöne Zeit.

Mit meinen Mitdoktoranden aus der IMPRS habe ich viele Seminare und vor allem Kaffee-Pausen mit interessanten und ermutigenden Gesprächen verbracht. Besonderer Dank an Tanya Todorova und Sarp Kaya für die stets aktuellen Nachrichten von der moly-Front.

Dem SFHIngX-Entwickler-Team, allen voran Sixten Boeck, verdanke ich nicht nur das coolste DFT-plane wave-Programm, sondern auch fast alle Kenntnisse über numerisch effiziente Programmierung.

Bei Anne Kubin bedanke ich mich fürs Korrekturlesen. Ein Augenpaar mehr findet doch immer noch wieder Flüchtigkeitsfehler.

Det finns ett liv utanför institutet (fast jag nästan inte trodde på det på senaste tiden). Tack till svenskursen för å hålla mig vid livet.

Eine der größten Hürden für diese Doktorarbeit waren die immer wiederkehrenden Frustphasen, die ich ohne die moralische Unterstützung und den übergroßen Optimismus meiner beiden Familien, den Germännern und den

Freysoldts, wohl kaum überstanden hätte. Danke.

Meiner Frau Tonia habe ich zuguterletzt mehr zu danken als ich aufzählen vermag. Danke für deine Geduld, deine Unterstützung und alles andere.

Abstract

Insulator surfaces and thin films play an important role in a variety of technological applications such as electronic devices or heterogeneous catalysts. Aiming at an atomistic understanding of the complex materials found in real applications, ultrathin epitaxial films are frequently studied as simplified model systems. Unlike their bulk and surface counterparts they are – when grown on metals or semiconductors – amenable to the arsenal of sophisticated surface science techniques currently available. In this thesis, first-principles calculations based on density-functional theory (DFT) and many-body perturbation theory in the GW approximation have been performed to clarify if these systems are indeed representative surface models or unique films instead. In other words how do ultrathin films differ from their macroscopic counterparts? The substrate-induced changes in a supported film’s atomic and electronic structure are investigated for a silica film on Mo(112) by comparing it to the closely related α -quartz (0001) surface, and found to be significant. It is then demonstrated for three characteristic wide-gap oxides (silica, alumina, and hafnia) that films of 1–2 monolayer thickness generally show noticeable differences to thicker films.

The excited-state perspective is studied for NaCl on Ge(001) as a prototypical insulator/semiconductor interface by means of G_0W_0 calculations. First, the reliability of the repeated-slab approach, the standard technique to describe films or surfaces with plane-wave methods, for G_0W_0 is established for freestanding NaCl films by a thorough analysis of the relevant polarisation effects at different length scales. It is found that the inter-slab polarisation is non-negligible, but can easily be corrected for. The G_0W_0 corrections for NaCl films differ from those of the bulk case because they include surface and interface polarisation effects for charged excited states that are absent from DFT-LDA. These dielectric response effects can be qualitatively reproduced by the classical theory of dielectric screening. For free-standing films, the main effect is a thickness-dependent change in the film’s band gap. For supported films, on the other hand, an image-potential-like z -dependence of the self-energy is observed. The implications of these findings for molecular adsorbates and metallic substrates are discussed.

Zusammenfassung

In vielen technischen Anwendungen wie z. B. in der heterogenen Katalyse oder in elektronischen Schaltkreisen spielen isolierende Oxidfilme oder -oberflächen eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus dienen Isolatorfilme in der Grundlagenforschung als Modelloberflächen, um experimentell mehr über fundamentale Eigenschaften oder Prozesse isolierender Oberflächen auf atomarer Ebene zu erfahren, da hinreichend dünne Filme auf leitenden Substraten (Metalle oder stark dotierte Halbleiter) im Gegensatz zu makroskopischen Proben die Verwendung hochauflösender Oberflächentechniken wie Rastertunnelmikroskopie oder Elektronenspektroskopie erlauben. Allerdings zeigen die kürzlich aufgeklärten Strukturen experimenteller Oxidfilmsysteme Filmstärken von nur 1–2 Monolagen und wecken Zweifel an der Vergleichbarkeit mit den Oberflächen der Volumenmaterialien. Um diese Fragen systematisch zu klären, wurden in der vorliegenden Arbeit *ab-initio*-Berechnungen an dünnen Filmen für drei charakteristische Oxide (SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung (DFT-LDA) durchgeführt. Der Einfluss des Metallsubstrats wurde anhand von $\text{Si}_2\text{O}_5/\text{Mo}(112)$, des experimentell wichtigsten Films von Siliziumoxid, untersucht. Im Vergleich mit der strukturell verwandten Oberfläche von α -Quarz zeigen sich deutliche Unterschiede in der atomaren und elektronischen Struktur der Oxidoberflächen. Hinsichtlich der Filmstärkenabhängigkeit ergeben sich für freistehende Filme aller drei Oxide deutliche Veränderungen, wenn eine kritische Dicke von 3–4 Monolagen unterschritten wird.

Der Vergleich mit experimentellen Einteilchen-Anregungsenergien erfordert Korrekturen zu den DFT-LDA-Bandstrukturen, die sich mit Vielteilchenstörungstheorie in der *GW*-Näherung berechnen lassen. Allerdings müssen im Superzellenansatz (dem Standardverfahren zur Beschreibung von Oberflächen und Filmen) langreichweitige Polarisierungseffekte berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurden diese Effekte und das sich daraus ergebende Konvergenzverhalten systematisch evaluiert und ein praktisches Verfahren gefunden, um *GW*-Resultate für das isolierte System zu extrapolieren. Dieses Verfahren wurde dann auf $\text{NaCl}/\text{Ge}(001)$ als prototypisches Isolator-Halbleiter-System angewendet. Die G_0W_0 -Korrekturen für Filme unterscheiden sich von denen des Volumenmaterials, da Oberflächen- und Grenzflächen-Polarisationseffekte auftreten, die in der DFT-LDA-Bandstruktur fehlen, sich aber mit dielektrischen Modellen physikalisch verstehen lassen. Bei freistehenden Filmen bewirkt die Oberflächenpolarisation eine filmstärkenabhängige Öffnung der Bandlücke. Bei aufgewachsenen Filmen beobachtet man dagegen eine bildpotential-artige z -Abhängigkeit der Selbstenergie. Die Auswirkungen solcher Effekte bei Adsorbaten und Metallsubstraten werden diskutiert.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden wie folgt veröffentlicht:

1. C. Freysoldt, P. Eggert, P. Rinke, A. Schindlmayr, R. W. Godby, and M. Scheffler: "Dielectric anisotropy in the GW space-time method", *Comp. Phys. Commun.* **176**, 1 (2007).
2. C. Freysoldt, P. Rinke, and M. Scheffler: "Ultrathin oxides: bulk-oxide-like model surfaces or unique films?", eingereicht bei *Phys. Rev. Lett.*