

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Das Verständnis der elektronischen Struktur von Materialien ist ein herausragendes Ziel der Festkörpertheorie. Aufgrund der technologischen Bedeutung in der Mikroelektronik ist insbesondere Silizium ein wichtiges Material. Dabei erfordert die zunehmende technologische Miniaturisierung nicht nur das Verständnis der elektronischen Struktur bzw. der Bandstruktur des Festkörpers, sondern auch der Oberflächen, von dünnen Schichten sowie den Begrenzungen zwischen den Schichten [1, 2, 3].

Da es weder das perfekte Experiment noch die alles erklärende Theorie gibt, ist der Fortschritt im Verständnis der elektronischen Struktur ganz entscheidend vom Zusammenspiel zwischen Theorie und Experiment abhängig.

Auf experimenteller Seite läßt sich mit Hilfe der direkten und indirekten Photoemissions-Spektroskopie etwas über die elektronische Struktur lernen. Der schematische Ablauf der in diesen Messungen ablaufenden Anregungsprozesse ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Die energetische Position von besetzten Zuständen lässt sich mit der direkten Photoemissions-Spektroskopie bestimmen: Valenzelektronen werden mit elektromagnetischer Strahlung der Energie $h\nu$ über das Vakuumniveau E_{vac} hinaus angeregt, und die kinetische Energie der Elektronen wird bestimmt. Aus diesen Werten ergibt sich die Bindungsenergie des besetzten Zustands als

$$\epsilon_i = h\nu - E_{\text{kin}} \quad . \quad (1.1)$$

Umgekehrt wird die energetische Position von unbesetzten Zuständen durch die inverse Photoemissions-Spektroskopie (Bremsstrahlungs-Isochromaten-Spektroskopie) bestimmt. Durch Beschuss des Materials mit Elektronen der kinetischen Energie E_{kin} werden unbesetzte Zustände besetzt. Die dabei frei werdende elektromagnetische Strahlung wird gemessen und die energetische Position des vorher unbesetzten Zustands ergibt sich als

$$\epsilon_f = E_{\text{kin}} - h\nu \quad . \quad (1.2)$$

Um auf theoretischer Seite etwas über die elektronische Struktur zu lernen, ist es wichtig die Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu verstehen sowie die An-

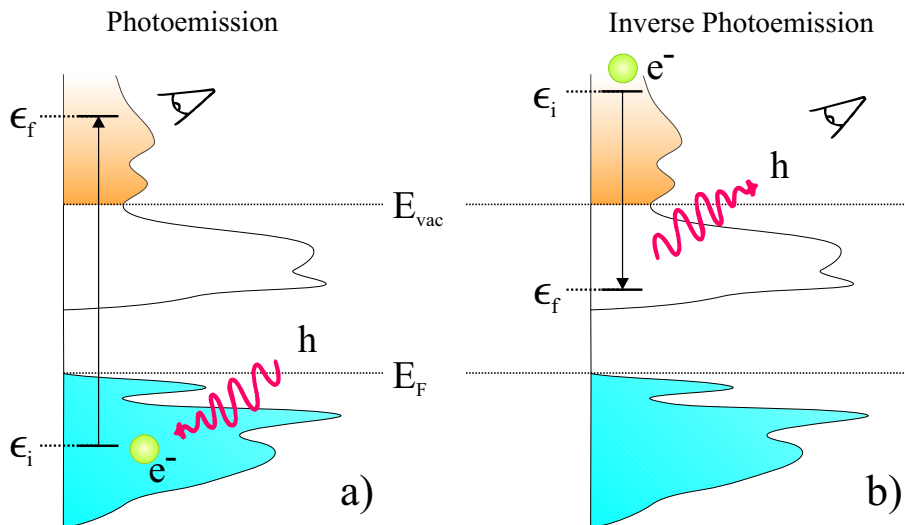


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Anregungsprozesses in der a) direkten und b) inversen Photoemission. In der direkten Photoemission wird durch ein Photon der Energie $h\nu$ ein Elektron aus dem Valenzbereich (unterer schraffierter Bereich) in das Kontinuum oberhalb der Vakuumenergie (oberer schraffierter Bereich) angeregt. In der inversen Photoemission wird durch Beschuss mit Elektronen der Energie E_{kin} ein Zustand im Valenzbereich besetzt, wobei hierbei ein Photon der Energie $h\nu$ freigesetzt wird. Die Abbildung ist [4] entnommen.

regung im Photoprozess adäquat zu beschreiben. Die Elektronen stehen paarweise miteinander über die extrem langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung in Verbindung [siehe Abbildung 1.2(a)], wodurch sich im Rahmen der Quantenmechanik komplizierte Vielteilcheneffekte ergeben. Weder klassisch noch quantenmechanisch ist es möglich ein solches System aus oft mehr als 10^{23} Elektronen exakt zu beschreiben. Die nötigen Näherungen führen in vielen Fällen auf ein System von Teilchen, die sich unabhängig voneinander in einem, von den Elektronen erzeugten Feld bewegen [siehe Abbildung 1.2(b)]. Diese werden als Einteilchen-Theorien in einem effektiven Feld bezeichnet. Hierzu zählen die Hartree-Theorie, die Hartree-Fock-Theorie und die Dichtefunktional-Theorie (DFT) im Rahmen des Kohn-Sham Formalismus. In den meisten Fällen sind die Einteilchen-Theorien nicht gut genug, um die elektronische Struktur ausreichend zu beschreiben¹. Eine bessere Theorie basiert auf einem einfachen physikalischen Bild: Die Elektronen werden sich im Vielelektronen-System so anordnen, dass sie sich möglichst wenig abstoßen. Damit wird die Wahrscheinlichkeit ein Elektron neben einem anderem zu finden verringert. Dieses Verhalten wird als

¹Diese Aussage gilt nur für die Bandstruktur und nicht für die Gesamtenergie. Diese wird mit den Einteilchen-Theorien oft sehr gut beschrieben.

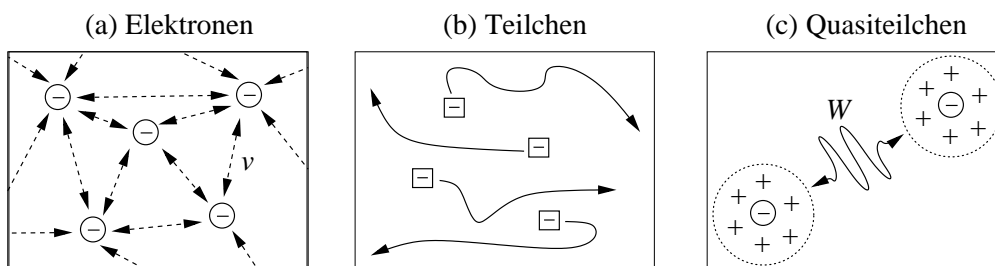


Abbildung 1.2: (a) Darstellung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen, (b) symbolhafte Darstellung der Trajektorien von Teilchen in einem effektivem Feld und (c) Darstellung der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung zwischen Quasiteilchen.

Abschirmung des Elektrons bezeichnet und lässt sich durch ein Elektron mit einer positiven Polarisationshülle beschreiben. Elektron plus Polarisationshülle bezeichnet man als Quasiteilchen [siehe Abbildung 1.2(c)]. Aufgrund von Streuprozessen mit Atomkernen und Elektronen haben Quasiteilchen nur eine begrenzte Lebensdauer. Quasiteilchen sind nicht nur ein theoretisches Bild, sondern lassen sich im Experiment, z.B. ihr Entstehungsprozess [5], beobachten. In einem Photoemissions-Experiment sind es genau diese Quasiteilchen, die gemessen werden. Da die Energie eines Quasiteilchens der Anregungsenergie entspricht, bedeutet dies, dass die Bandstruktur eines Systems über die Energie der Quasiteilchen zugänglich ist. Diese Energie wird von nun an als Quasiteilchen-Energie bezeichnet. Um diese zu bestimmen muss die Quasiteilchen-Gleichung gelöst werden und es sind wiederum Näherungen nötig. Im Gegensatz zu Elektronen stehen Quasiteilchen über das abgeschirmte Coulomb-Potential miteinander in Wechselwirkung. Es wird später gezeigt werden, dass sich die Quasiteilchen-Energie in einer Reihe der abgeschirmten Wechselwirkung entwickeln lässt.

Die Quasiteilchen-Gleichung wurde 1951 zum ersten mal formuliert [6]. Ein numerisch realisierbares Näherungsverfahren wurde 1965 vorgeschlagen [7, 8]. Die ersten Quasiteilchen-Rechnungen für den Siliziumkristall wurden 1985 [9], 1986 [10] und für die Silizium-Oberfläche 1993 [11] und 1995 [12] durchgeführt. Trotz dieser enormen Fortschritte muss die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Quasiteilchen-Oberflächen-Rechnungen seit einiger Zeit in Frage gestellt werden. Das Problem rührt daher, dass niedrigdimensionale Systeme aus Gründen der Methodik und numerischen Effizienz in einer dreidimensionalen Einheitszelle beschrieben werden. Zu den niedrigdimensionalen Systemen zählen Oberflächen und Schichten: zweidimensional, Quantendrähte und Nanoröhren: eindimensional und Cluster: nulldimensional. In der Richtung, in der keine Periodizität im zu untersuchenden System vorhanden ist, wird diese durch „Entkopplung“ der Zellen mit Vakuum künstlich eingeführt. Dieser Ansatz heißt Superzellenmethode und wird in Abschnitt 3.2.6.1 im Detail

erläutert. Diese Methode wurde ursprünglich für DFT-Rechnungen entwickelt und konnte mit einer ganzen Reihe von auf Green-Funktionen basierenden Verfahren verglichen werden [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Darüber hinaus gibt es DFT-Programme, die rein im Ortsraum arbeiten und daher den Superzellenansatz nicht benötigen. Einen Überblick über die verfügbaren DFT-Programme ist [20] zu entnehmen. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Superzellen-Methode im Rahmen der DFT gut funktioniert. Aufgrund dieser Erfahrung wurde die Superzellenmethode auch für Quasiteilchen-Oberflächen-Rechnungen angewendet. Eine Einbettungsmethode, die im Rahmen des Quasiteilchen-Formalismus ohne periodische Randbedingungen auskommt, konnte bisher nur für Modellsysteme wie Schichten aus homogenem Elektrogas angewendet werden [21]. Daher wird für Quasiteilchen-Rechnungen bis heute der Superzellenansatz verwendet.

Notwendig für das Funktionieren des Superzellenansatzes ist es, dass die Zellen nicht durch das Vakuum hindurch miteinander wechselwirken. Für Quasiteilchen-Rechnungen des Na_4 -Cluster ist seit 1995 bekannt [22], dass aufgrund der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials (welches mit $1/r$ nur sehr langsam abfällt), die Quasiteilchen-Energien selbst mit 40 Bohr Vakuumdicke noch nicht konvergiert sind. Dieser Effekt ist groß: So verändert sich die Quasiteilchen-Energie des höchsten besetzten Orbitals (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) um etwa einen eV zwischen 30 und 40 Bohr. In der Arbeit des Na_4 -Clusters wird die Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials durch isotropes Abschneiden gedämpft und die Konvergenz beschleunigt. Im Jahr 2004 hat die Problematik der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials im Superzellenansatz seine Berücksichtigung in der Berechnung von eindimensionalen Quantensystemen aus Kohlenstoff-Nanoröhren [23] gefunden. Zweidimensionale Quantensysteme wie Oberflächen werden mit weniger als 20 Bohr Vakuumdicke “entkoppelt” [12, 24]. Darüber hinaus ist die Bandlücke von Halbleiteroberflächen nicht groß. So beträgt die berechnete theoretische indirekte Bandlücke der $\text{Si}(001)p(2\times 1)a$ -Oberfläche nur 0,7 eV [12]. Daher ist es unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Na_4 -Clusters überraschend, dass der Einfluss der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials für Quasiteilchen-Rechnungen an zweidimensionale Quantensysteme wie Schichten und Oberfläche bis heute nicht quantitativ untersucht worden ist.

Die $\text{Si}(001)$ -Oberfläche gilt als die am besten untersuchte Oberfläche und umfangreiches Material wurde sowohl auf experimenteller, als auch theoretischer Seite gesammelt [1]. Es ist deshalb von herausragender Wichtigkeit für diese Oberfläche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erlangen. Durch neueste Zwei-Photonen-Photoemissions Experimente von Weinelt *et al.* [25, 26, 27] kann die elektronische Struktur der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche mit einer zuvor nicht erreichten Genauigkeit und Zuverlässigkeit bestimmt werden. Für die Oberflächen-Leitungsbänder wird eine beeindruckende Übereinstimmung zwischen Theorie (Quasiteilchen-Rechnungen) und Experiment erreicht. Dagegen zeigen die Oberflächen-Valenzbänder, die

in dem untersuchten Bereich der Brillouinzone nicht in der fundamentalen Bandlücke liegen, sondern mit den Kristallzuständen hybridisieren und damit eine Resonanz bilden, eine ausgeprägte Diskrepanz in der Dispersion zwischen Theorie und Experiment. 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].

1.1 Ziele der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit bestehen in der methodischen Weiterentwicklung des numerischen Algorithmus zur Lösung der Quasiteilchen-Gleichung, der Untersuchung des Einflusses der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials im Superzellenansatz für zweidimensionale Quantensysteme und der Durchführung neuer Quasiteilchen-Rechnungen für die Si(001)-Oberfläche.

1.1.1 Methodische Entwicklungen

Zweidimensionale Quantensysteme aus Silizium sind im Gegensatz zum Kristall nicht kubisch. Das in dieser Arbeit zur Verfügung stehende Programm zur Lösung der Quasiteilchen-Gleichung [29] wurde für den Siliziumkristall implementiert und getestet. Da die kubische Symmetrie an einigen Stellen des numerischen Algorithmus einfache Näherungen zulässt, die für nicht kubische Systeme wie zweidimensionale Quantensysteme im Superzellenansatz nicht gültig sind, kann diese Implementierung nicht ohne weiteres auf Oberflächen und Schichten angewendet werden. Somit besteht das erste Ziel der Arbeit darin diese Näherungen zu identifizieren, das Programm auf nicht kubische Symmetrie zu erweitern und den modifizierten Code zu testen.

1.1.2 Quasiteilchen-Rechnungen im Superzellenansatz

Für Quasiteilchen-Rechnungen an zweidimensionale Quantensystemen wurde der Einfluss des Superzellenansatz bis heute nicht untersucht. Diese Lücke zu schließen ist das primäre Ziel dieser Arbeit. Hierfür muss zuerst einmal analytisch verstanden werden, wie die Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials die Quasiteilchen-Energien beeinflusst. Darauf aufbauend soll ein einfaches Modell entwickelt werden, um den Einfluss des Superzellenansatzes auf die Quasiteilchen-Energien zu beschreiben. Um die Güte des Modells zu testen, sollen die Ergebnisse mit *ab-initio*

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

Quasiteilchen-Energien verglichen werden. Aufgrund der deutlich einfacheren Form der Wellenfunktion soll dieser Vergleich zunächst für Kristall-Schichtsysteme aus Silizium durchgeführt werden. Die so gewonnen Erkenntnisse sollen anschließend auf die Silizium-Oberfläche übertragen werden.

1.1.3 Anwendung auf die Si(001)-Oberfläche

Wie bereits angesprochen besteht in [25] eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bezüglich der Dispersion der Oberflächen-Valenzbändern. Ziel ist es diese Diskrepanz zu analysieren und zu verstehen.

1.2 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 wird das quantenmechanische Vielteilchenproblem formuliert und Strategien für die näherungsweise Lösung besprochen. Um die Quasiteilchen-Gleichung zu lösen, muss ein Ausdruck für die Selbstenergie³ bestimmt werden. Da diese in ihrer exakten Form nicht bekannt ist, wird in dieser Arbeit die sogenannte G_0W_0 -Näherung der Selbstenergie verwendet. Es wird in Kapitel 2 gezeigt, dass es möglich ist, die Quasiteilchen-Energien in zwei Schritten zu berechnen. Im ersten Schritt wird die Kohn-Sham-Gleichung der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) im Rahmen der Näherung der lokalen Dichte (LDA) gelöst. Die Kohn-Sham-Eigenwerte entsprechen formal nicht den Quasiteilchen-Energien, stimmen aber meist ungefähr mit den experimentellen Anregungsenergien überein. Im zweiten Schritt wird aus den Kohn-Sham-Wellenfunktionen und Eigenwerten die Selbstenergie im Rahmen der G_0W_0 -Näherung berechnet. Die Differenz aus Austausch-Korrelationspotential der DFT und der Selbstenergie definiert einen Störoperator, mit dem in Störungstheorie 1. Ordnung die Quasiteilchen-Korrektur für die Kohn-Sham Eigenwerte berechnet wird. Als Ergebnis werden die Quasiteilchen-Energien erhalten.

In Kapitel 3 wird gezeigt wie die DFT und die G_0W_0 -Näherung zur Bestimmung der Quasiteilchen-Korrektur im Computer implementiert sind. Für die G_0W_0 -Näherung wird die *space-time* Methode vorgestellt und im Detail diskutiert. Es wird ausführlich dargestellt, wie diese Methode in dieser Arbeit auf nicht kubische Systeme erweitert wurde.

In Kapitel 4 wird, um den Einfluss der Langreichweitigkeit des Coulomb-Potentials im Superzellenansatz zu verstehen die Parameterabhängigkeit der Bandlücke, d.h. die Abhängigkeit von der Schicht- und Vakuumdicke untersucht. Die Analyse wird sowohl auf dem Niveau von DFT-LDA als auch G_0W_0 durchgeführt. Es wird ein Modell zur Beschreibung der Abhängigkeit der Quasiteilchen-Energie von der

³Diese beschreibt den Austausch und die Korrelation im Vielteilchensystem sowie die Lebensdauer der Quasiteilchen.

Vakuumdicke hergeleitet. Dieses wird mit DFT+ G_0W_0 *ab-initio*-Daten für Kristall-Schichtsysteme aus Silizium verglichen. Aus dem Modell wird eine Korrekturformel gewonnen um die Vakuumkonvergenz von Schichtsystemem aus Silizium zu beschleunigen. Es wird gezeigt, dass im Rahmen gewisser Näherungen, diese Korrekturformel unabhängig von der Art des Zustands (Kristall- oder Oberflächenzustand) verwendet werden kann.

In Kapitel 5 wird zunächst die Grundzustandsgeometrie der Si(001)-Oberfläche untersucht. Danach wird die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bezüglich der Valenzbänder in der Arbeit von Weinelt et al. analysiert. Insbesondere wird untersucht, was sich mit der im Superzellenansatz berechneten Bandstruktur über die resonanten Oberflächenzustände im Bereich des $\bar{\Gamma}$ -Punkts aussagen lässt. Um das Experiment von Weinelt zu simulieren, werden Anregungsspektren in den untersten unbesetzten Oberflächenzustand berechnet.

Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit der Zusammenfassung und dem Ausblick.

