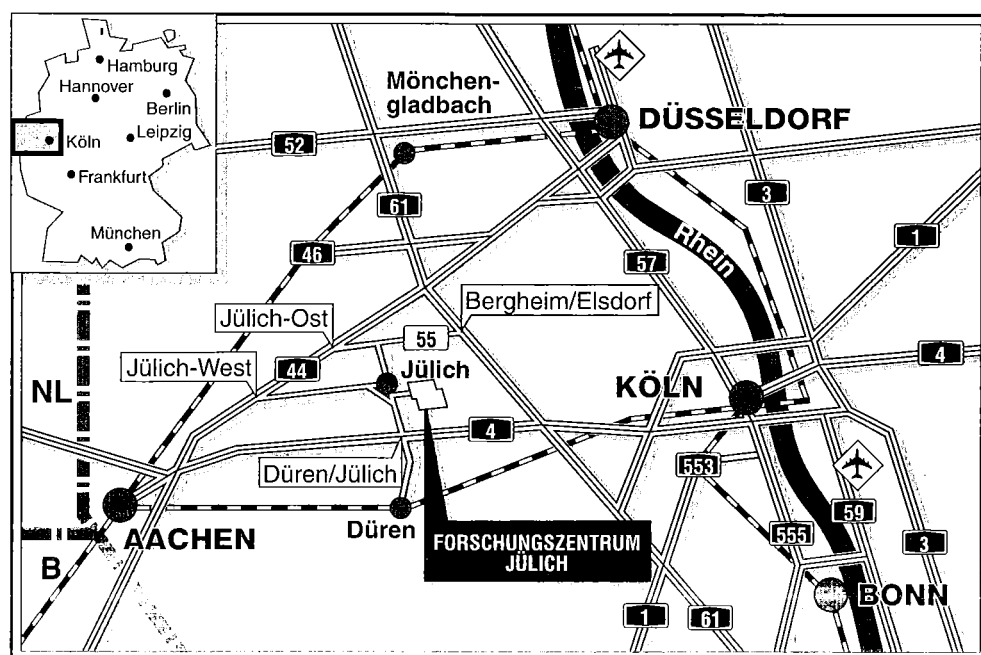


Institut für Festkörperforschung

**Banddiskontinuitäten an III-V
Halbleitergrenzflächen:
Verspannungsabhängigkeit und
Einfluß von Zwischenschichten**

Peter Richard



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3331

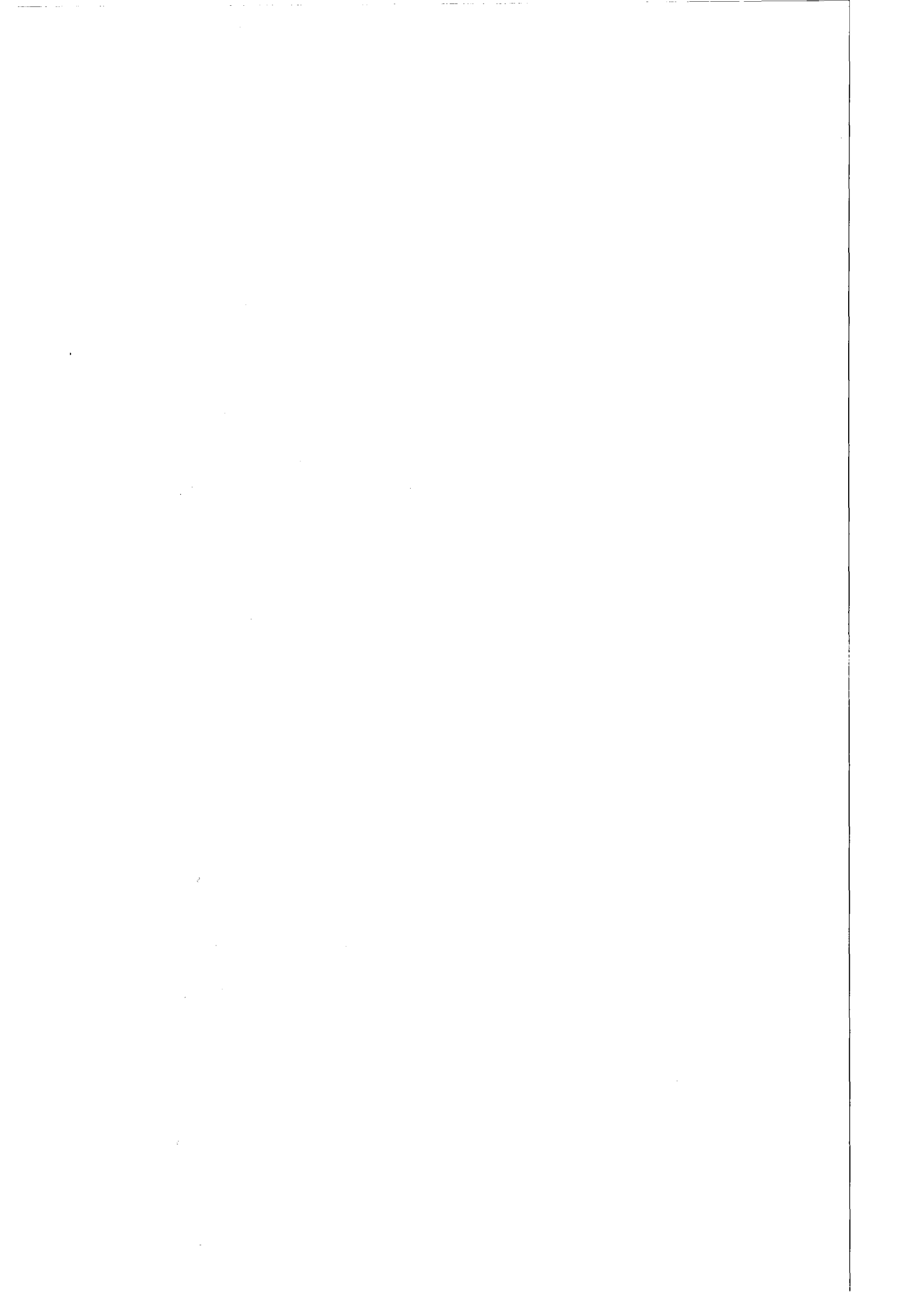
ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jüli-3331

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d



Banddiskontinuitäten an III-V Halbleitergrenzflächen: Verspannungsabhängigkeit und Einfluß von Zwischenschichten

Peter Richard

Kurzfassung

In der hier vorgelegten Doktorarbeit wird der Einfluß der atomaren Struktur und der Grenzflächenkonfiguration auf die Banddiskontinuitäten an einigen exemplarischen III-V Halbleitergrenzflächen mittels „*ab initio*“ Berechnungen untersucht:

- Halbleiter-Heterostrukturen aus Materialien mit unterschiedlichen Gitterkonstanten zeigen Verspannungen an der Grenzfläche. Der Einfluß der strukturellen Verspannung und der unterschiedlichen chemischen Sequenz (Nachbarschaft der verschiedenen III-V-Komponenten) an der Grenzfläche solcher Halbleiter-Heterostrukturen wird am Beispiel des Systems InP/GaAs(100) untersucht. Die experimentellen Gitterkonstanten von InP und GaAs unterscheiden sich um etwa 4%. Je nach Wahl der Substratgitterkonstanten und Schichtfolgen kommt es deshalb zu unterschiedlichen Verspannungen und atomaren Relaxationen. Der Einfluß dieser Effekte auf den Valenzbandoffset wird berechnet. Weiterhin werden die berechneten Atompositionen mit den Vorhersagen der makroskopischen Elastizitätstheorie verglichen. Es zeigt sich, daß mittels Elastizitätstheorie die Schichtabstände mit großer Genauigkeit vorhergesagt werden können. Der Bandoffset selber ist nahezu unabhängig von der atomaren Schichtfolge an der Grenzfläche aber stark abhängig von Bindungslängen bzw. den atomaren Relaxationen an der Grenzfläche.
- Der Einfluß von Zwischenschichten auf die Valenzbandoffsets von unverspannten Halbleiterheterostrukturen wird am Beispiel von GaAs/Si/AlAs(100) untersucht. Dabei werden jeweils ein oder zwei Atomlagen in die Grenzfläche eingebracht. Es werden verschiedene Grenzflächenkonfigurationen mit relaxierten und unrelaxierten Atomkoordinaten durchgeführt, um die Frage nach den Auswirkungen der Relaxation auf den Bandoffset zu beantworten. Wie sich herausstellt, ist vor allem die Schichtfolge an der Grenzfläche (Nachbarschaft der III- bzw. V-Komponenten zur Silizium Zwischenschicht) der GaAs/Si/AlAs(100)-Heterostuktur von großer Bedeutung. Die zum Teil erheblichen Relaxationen

zeigen hingegen nur kleine Auswirkungen auf den Bandoffset.

- Ähnlich wie bei den Halbleiter-Heterostrukturen kann man bei Schottky-Kontakten versuchen, die Schottky-Barriere mittels Zwischenschichten zu modifizieren. Dies wird am Beispiel des Sn/InP(110)-Schottky Kontakts mit Arsen-Zwischenschichten untersucht. Arsen-Zwischenschichten führen nach unseren Rechnungen zu größeren Schottky-Barrieren. Die Berechnung der totalen Energie liefert Hinweise über die bevorzugte Atomverteilung an der Grenzfläche. Die berechnete Schottky-Barriere für das Sn/InP(110) zeigt eine gute quantitative Übereinstimmung mit den Experimenten.

Die Rechnungen wurden mit einem Car-Parrinello-ähnlichen Computerprogramm durchgeführt, welches in unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurde. Die elektronische Struktur wird im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der Lokalen-Dichte-Näherung (LDA) in Kombination mit der Pseudopotentialmethode (nicht-lokale, normerhaltende Pseudopotentiale) berechnet. Das elektronische Eigenwertproblem wird iterativ im Impulsraum (Superzellen, ebene Wellen-Basis) gelöst. Verwendet wird dazu der Davidson-Kosugi-Algorithmus. Die elektronische Selbstkonsistenz wird sehr effizient mittels eines hochdimensionalen Quasi-Newton-Verfahrens (Broyden-Mixing, verallgemeinertes Anderson-Mixing) erreicht. Die Atompositionen werden bestimmt durch Berechnung der Kräfte auf die Atomrümpfe und der Bewegung der Atome gemäß eines Quasi-Newton-Verfahrens.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
1 Einleitung	1
2 Die Dichtefunktionaltheorie	7
2.1 Die Dichte als fundamentale Systemvariable	8
2.2 Die Kohn-Sham Gleichungen	10
2.3 Die Spindichtefunktionaltheorie	13
2.4 Die Lokale-Dichte-Näherung	14
2.5 Die Gesamtenergie des elektronischen Systems	15
2.6 Die freie Energie, Extrapolation $T \rightarrow 0$	18
3 Die Pseudopotential-Methode	21
3.1 Das Konzept der Pseudopotential-Methode	22
3.2 Semilokale, normerhaltende Pseudopotentiale	25
3.3 „Kleinman-Bylander“-Faktorisierung (Separabilität)	29
3.4 Partielle Core-Korrektur	32
4 Berechnung der Kräfte und Gesamtenergie	37
4.1 Superzellenmethode und ebene Wellen	38
4.2 Gittersummen und Strukturfaktoren	40
4.3 Hellmann-Feynman-Kräfte	42
4.4 Berechnung der Ladungsdichte	43
4.5 Die kinetische Energie	45
4.6 Der lokale Anteil des Hamiltonians	46
4.6.1 Der Hartree-Term	46
4.6.2 Das lokale-Pseudopotential	48
4.6.2.1 Berechnung der $V_{lok}^{\alpha}(\vec{G})$	51
4.6.3 Austausch und Korrelation	52

4.7	Der nichtlokale Anteil des Hamiltonians	54
4.7.1	Die separablen „Kleinman–Bylander“ Potentiale	55
4.7.2	Semilokale Pseudopotentiale (Grid–Punkt–Verfahren)	57
4.8	Die Ewaldenergie	59
4.9	Die Beseitigung der Divergenzen	61
4.10	Impulsraumdarstellung des Hamiltonians	62
4.11	Kraft und Gesamtenergie	63
5	Lösung der Kohn–Sham–Gleichungen	65
5.1	Die klassische Methode	66
5.2	Iterative Diagonalisierung	68
5.2.1	Davidson–Kosugi–Algorithmus	70
6	Minimierung des Energiefunktional	77
6.1	„Simple Mixing“	80
6.2	Die Newton–Raphson–Methode	80
6.3	Quasi–Newton–Methoden	81
6.4	Die Relaxation der elektronischen Struktur	82
6.5	Relaxation der atomaren Struktur	84
7	Halbleiter–Grenzflächen	87
7.1	Halbleiter–Heterostrukturen	87
7.1.1	Bandverlauf und Bandanordnung	89
7.1.2	Theorien und empirische Regeln	91
7.1.2.1	Lineare Theorien	92
7.1.2.2	Transitivitätsregel	92
7.1.2.3	Elektronenaffinitäts–Regel	92
7.1.2.4	Modell–Solid–Theorie	93
7.1.2.5	Tersoffs Modell	95
7.1.2.6	Weitere lineare Theorien	98
7.1.2.7	Grenzen linearer Theorien	99
7.1.3	Selbstkonsistente Berechnung der Banddiskontinuität	99
7.2	Metall–Halbleiter–Kontakte	102
7.2.1	Bandverlauf an Schottky–Barrieren	102
7.2.2	Theorien und empirische Regeln	103
7.2.2.1	Schottky–Mott–Regel	104
7.2.2.2	Bardeens Modell	104
7.2.2.3	Minimale Grenzflächendipole	105

7.2.3	Mönch's Theorie	105
7.2.4	Selbstkonsistente Berechnung der Schottky Barrieren	107
8	Valenzbandoffsets für verspanntes InP/GaAs(100)	109
8.1	Untersuchte Systeme	109
8.2	Vorgehensweise bei der Berechnung	110
8.3	Berechnung der Volumeneigenschaften	111
8.3.1	Unverspannter Kristall	112
8.3.2	Verspannter Kristall	116
8.4	Konstruktion der Grenzflächensuperzellen	118
8.5	Konvergenztests	120
8.6	Bandoffsets und Grenzflächenabstand	121
8.7	Atomare Relaxation der Grenzflächen	123
8.8	Atomare Relaxation und Elastizitätstheorie	126
8.9	Bandoffsets für relaxierte InP/GaAs-Grenzflächen	128
9	Si-Zwischenschichten in GaAs/AlAs(100)	133
9.1	Vorgehensweise bei der Berechnung	134
9.2	Volumeneigenschaften von AlAs	135
9.3	Volumeneigenschaften von Si	137
9.4	Die GaAs/AlAs-Grenzfläche	138
9.4.1	Die unrelaxierte GaAs/AlAs(100)-Grenzfläche	140
9.4.2	Die relaxierte GaAs/AlAs(100)-Grenzfläche	141
9.5	GaAs/AlAs(100) mit Si-Zwischenschichten	142
9.5.1	Unrelaxiertes GaAs/AlAs(100) mit Si-Zwischenschichten . . .	143
9.5.2	Relaxiertes GaAs/AlAs(100) mit Si-Zwischenschichten	144
9.6	Diskussion	148
10	Der Sn/InP(110) Schottky-Kontakt	151
10.1	Berechnete Systeme	151
10.2	Vorgehensweise bei der Berechnung	152
10.3	Volumeneigenschaften von Zinn	153
10.4	Die Oberflächensuperzelle	155
10.5	Die reine InP(110) Oberfläche	157
10.5.1	Das Strukturmodell	157
10.5.2	Konvergenzeigenschaften der Barrierenhöhe	160
10.5.3	Atomare Relaxationen an den InP(110) Grenzflächen	161
10.5.3.1	Notation	162

10.5.3.2 Konvergenz mit der Anzahl der relaxierten Lagen . .	164
10.5.3.3 Vergleich mit der Literatur	166
10.6 Relaxation der InP(110) Grenzflächen	167
10.7 Strukturelle Stabilität	175
10.8 Berechnung der Schottky-Barrieren	176
11 Resümee und Ausblick	181
A Verwendete Pseudopotentiale	183
B Formelsammlung	185
Literaturverzeichnis	191
Danksagung	

Kapitel 1

Einleitung

Mit der stetig fortschreitenden Miniaturisierung technisch wichtiger Funktionen gewinnen die atomaren Skalen bei Festkörper–Festkörper Grenzflächen sehr stark an Bedeutung. An solchen Grenzflächen wechseln die elektronischen Eigenschaften abrupt und führen somit zu vielen interessanten und technologisch bedeutsamen Effekten.

Die Grenzflächen zwischen zwei Halbleiterkristallen, sogenannte Halbleiter–Heterostruktur–Grenzflächen, sind vor allem wegen ihrer technologischen Bedeutung interessant geworden. Für diesen Grenzflächentyp ist vor allem die Anordnung der Valenz- und Leitungsbänder bzw. der Bandlücken von großem Interesse [Mar88, YMM85]. Die an der Grenzfläche entstehenden Banddiskontinuitäten sind grundlegende Parameter bei der Konstruktion von Heterostruktur–Bauelementen. Sie sind mitentscheidend für die Transporteigenschaften, die optischen und die dynamischen Eigenschaften. So nutzt man beim “high electron mobility transistor” (HEMT)–Bauelement die Leitungsbänddiskontinuitäten an den Grenzflächen von Heterostrukturen zur Ausbildung von Quantentrögen aus. Deshalb wäre das gezielte Einstellen der Banddiskontinuitäten, das sogenannte „*band–offset–engineering*“ sehr wünschenswert. Experimentell hat man mehrere Möglichkeiten zur Hand, den Bandooffset zu modifizieren: einmal die Wahl der zwei Halbleiter, die die Grenzfläche bilden. Je nach Wahl der Halbleiter unterscheidet man unverspannte Grenzflächen bestehend aus gitterangepaßten Halbleitern (Beispiel: GaAs/AlAs, $\Delta a = 0.06\%$) oder verspannte Grenzflächen bestehend aus Halbleitern mit sehr unterschiedlichen Gitterkonstanten (Beispiel: GaAs/InP, $\Delta a = 4\%$). Eine weitere Möglichkeit der Modifikation der Banddiskontinuität ist das Einbringen atomar dicker Zwischenschichten in die Grenzfläche.

Konzeptionell ähnlich ist das Problem der Metall–Halbleiter Kontakte [Mö90]. Sie

treten u.a. bei der Kontaktierung von Halbleiterbauelementen oder – viel wichtiger noch – als aktive Funktionsschichten auf. Das wichtigste Beispiel hierfür ist der metal-oxide-semiconductor field effect transistor (MOSFET), mit dem praktisch alle Computer bestückt sind. Die an der Metall-Halbleiter Grenzfläche auftretenden Diskontinuitäten, die sogenannten Schottky-Barrieren, können ebenfalls durch das Einbringen von Zwischenschichten modifiziert werden. Da sich die Grenzflächenzustände für verschiedene Metalle nicht wesentlich unterscheiden, erfolgt die Veränderung der Schottky-Barriere im wesentlichen durch eine je nach Metall unterschiedliche Besetzung der Grenzflächenzustände.

Das „band-offset-engineering“ wäre einfach zu handhaben, wenn sich die Banddiskontinuität an der Heterostrukturgrenzfläche nach einfachen Regeln aus den Eigenschaften der an der Heterostruktur beteiligten Halbleiter *gezielt* vorhersagen ließe. Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall. An der Grenzfläche kann es zu einem Ladungstransfer aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der beiden die Grenzfläche bildenden Halbleiter kommen. Dies führt zu einem atomaren Grenzflächendipol. Dieser hat dann wieder Einfluß auf die atomare Struktur der Grenzfläche. Außerdem können sich durch die strukturelle Verspannung der Grenzfläche außer den Banddiskontinuitäten auch die elektronischen Transporteigenschaften, wie z.B. die Elektronen- und Lochbeweglichkeiten, ändern. So verletzt zum Beispiel die Modifikation durch Zwischenschichten die Transitivitätsregel. Insgesamt ergibt sich daraus, daß sich die Banddiskontinuitäten nicht allein aus den Volumeneigenschaften der Konstituenten ableiten lassen.

Es ist damit ganz offensichtlich, daß auf dieser atomaren Skala die Morphologie der Grenzfläche sowie die strukturellen und chemischen Eigenschaften der Grenzfläche einen wichtigen Einfluß auf die elektronische Struktur der Grenzfläche und somit auch auf die Banddiskontinuitäten haben. Dabei spielen bereits kleine Änderungen der Diskontinuitäten eine große Rolle, da die Diskontinuitäten i.a. exponentiell in die Transportgleichungen eingehen. Deshalb wurden in jüngster Vergangenheit die Wachstumsbedingungen solcher Heterostrukturen genau studiert und der Aufklärung der atomaren und elektronischen Struktur an vergrabenen Grenzflächen große Aufmerksamkeit gewidmet. Moderne Analysemethoden mit atomarer Auflösung, wie z.B. Transmission Electron Microscopy (TEM), kamen zum Einsatz und neue Methoden zur Bestimmung der atomaren Struktur an Oberflächen, wie z.B. X-Ray Diffraction (X-RD) unter streifendem Einfall, wurden entwickelt. Die elektronische Struktur wird bestimmt mittels X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) und speziell für die elektronische Struktur in der vergrabenen Grenzflächen wurde die Soft X-Ray Emission

Spektroskopie (SXES) entwickelt.

Auch die theoretische Physik hat in den vergangenen Jahren einen wichtigen Einfluß auf dieses Gebiet gehabt. Dabei beschäftigen sich die theoretischen Arbeiten mit dem Verständnis und der Vorhersage von Valenzbandoffsets im Rahmen mikroskopischer Theorien. Die theoretischen Arbeiten lassen sich im wesentlichen in drei Gruppen einteilen: Grenzflächenrechnungen, Modelltheorien und empirische Regeln. Die empirischen Regeln basieren auf experimentellen Grenzflächenuntersuchungen, Modelltheorien hingegen auf berechneten Volumeneigenschaften der beteiligten Materialien. Die Modelltheorien und empirischen Regeln haben einerseits den Vorteil, daß sie konzeptionell einfach sind, andererseits aber den Nachteil, daß die meisten von ihnen nur auf unverspannte Systeme angewandt werden können oder daß sie die atomare Struktur an der Grenzfläche völlig vernachlässigen. Eine vollständige und konsistente Beschreibung der Effekte an der Grenzfläche kann deshalb nur durch Grenzflächenrechnungen erfolgen, insbesondere wenn Abweichungen von der Transitivitätsregel erwartet werden. In dieser Arbeit sind vor allem die Systeme interessant, in denen Abweichungen von der Transitivitätsregel auftreten. Die wohl wichtigste Frage, die im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden soll, ist die nach dem Einfluß der Grenzflächenrelaxationen und der Zusammensetzung der Grenzfläche auf die Banddiskontinuitäten. Leider erfordert die Relaxation der atomaren Struktur eine erhebliche Menge an Computerzeit. Aus diesem Grund wird versucht, einfache Regeln zu extrahieren, um nicht für jedes System die volle Grenzflächenrechnung mit atomaren Relaxationen durchführen zu müssen.

Mit den hier vorgestellten theoretischen Untersuchungen von Halbleiterheterostrukturen und Schottky-Kontakten können wir den Zusammenhang zwischen der atomaren Struktur der Grenzfläche und den elektronischen Eigenschaften herausarbeiten. Zum einen erlauben unsere Rechnungen, die atomare Struktur und die Atompositionen auf der Basis von Modellvorstellungen willkürlich vorzugeben. Davon ausgehend können dann Banddiskontinuitäten berechnet und mit experimentellen Daten verglichen werden. So lassen sich die Einflüsse von Struktur (Relaxation) und Chemie (Atomsorten) trennen und damit die Modellvorstellungen für die Ausbildung der Banddiskontinuitäten vorantreiben. Auf der anderen Seite können wir (in bestimmten Grenzen) die atomare Gleichgewichtsstruktur der Grenzfläche und die elektronische Struktur selbstkonsistent bestimmen und damit die Realitätsnähe der Modelle und die Leistungsfähigkeit der Methoden testen. Voraussetzung dafür ist eine quantitative Theorie.

Unsere Untersuchungen beruhen auf der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtennäherung, der wohl erfolgreichsten quantitativen Theorie des Vielelektronenpro-

blems, angewandt auf Grundzustandseigenschaften von Halbleitern. Die Dichtefunktionalgleichungen werden mittels eines *Car-Parrinello*-artigen Elektronenstrukturverfahrens [CP85] gelöst. Dieses Verfahren kombiniert die quantenmechanische Behandlung der Elektronen und die daraus folgenden Wechselwirkung zwischen den Atomen mit der klassischen „*Molekuldynamik*“ und ermöglicht damit die Berechnung der Grenzflächenstruktur und der elektronischen Struktur ohne anpaßbare Parameter.

Aus den experimentellen Ergebnissen ergibt sich, daß sowohl die Untersuchung der chemischen als auch der strukturellen Einflüsse auf die Banddiskontinuitäten von großer Wichtigkeit sind. Ziel dieser Arbeit ist es, diesen Zusammenhang am Beispiel von III-V Halbleitern für drei typische Fälle mittels einer quantitativen Theorie zu untersuchen. Als verspanntes System wurde InP/GaAs(100) gewählt, dessen Banddiskontinuität in Abhängigkeit von Grenzflächenanordnung bzw. Schichtfolge (Chemie) und Verspannung (Relaxation der Schichtabstände und der Atomorte) untersucht wird. Der Einfluß von Zwischenschichten auf den Valenzbandoffset an Halbleiter-Heterostrukturen wird am unverspannten GaAs/AlAs(100) mit Silizium-Zwischenschichten untersucht. Die Modifikation von Schottky Barrieren mittels Zwischenschichten wird am System Sn/InP(110) mit Arsen-Zwischenschichten studiert. Bei der Durchführung der Rechnungen machen wir einige vereinfachende Annahmen. So gehen wir in unseren Rechnungen von undotierten Halbleitern aus, und die Spin-Bahn Wechselwirkung, die zu Energieaufspaltungen in Valenz- und Leitungsbändern führt, wird explizit vernachlässigt. Dies ist keine große Einschränkung, wie wir in dieser Arbeit ausführen werden. Desweiteren gehen wir von einem Strukturmodell aus, dem eine glatte, atomar scharfe Grenzfläche ohne Imperfektionen durch strukturelle oder chemischen Defekte zugrundeliegt. Die Gültigkeit dieser Näherung hat Grenzen, auf die wir im Einzelfall in diese Arbeit zurückkommen werden.

Diese Arbeit gliedert sich thematisch in drei Teile. Der erste Teil enthält die zugrundeliegende Theorie und die Verfahren, die zur Berechnung der atomaren und elektronischen Struktur verwendet wurden. Der zweite Teil ist eine Einführung in die Theorie der Banddiskontinuitäten. Im dritten und letzten Teil werden die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen präsentiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Computerprogramme wurden vollständig in unserer Gruppe entwickelt. Die Beschreibung der verwendeten Verfahren geht dabei weitgehend auf frühere Diplom- und Doktorarbeiten zurück [Eng92, Ric93, Eng95]. Zur Beschreibung der Formeln wurde die Notation von Engels [Eng95] übernommen. Dabei wurde auf die Übereinstimmung der Vorfaktoren mit der Umsetzung im Computerprogramm Wert gelegt.

In Kapitel 2 werden die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie dargestellt. Die Dichtefunktionaltheorie erlaubt es, das komplizierte Vielteilchenproblem auf ein System von Einteilchengleichungen in einem effektiven Potential abzubilden, das selbstkonsistent bestimmt werden muß.

Die für strukturelle Fragestellungen unwichtigen Core-Elektronen werden im Rahmen der Pseudopotentialmethode eliminiert. Die Grundlagen hierzu werden in Kapitel 3 erläutert.

Die Verwendung von Pseudopotentialen ermöglicht den Einsatz ebener Wellen als Basisfunktionen. Während klassische Bandstrukturverfahren das explizite Aufsetzen der Hamiltonmatrix erfordern, ist beim Einsatz von iterativen Methoden lediglich die Kenntnis des Hamiltonoperators, d.h. dessen Wirkungsweise auf die Wellenfunktionen, erforderlich. In Kapitel 4 wird die Darstellung des Hamiltonians in expliziter Matrix- und Operatorform besprochen. Desweiteren wird die Berechnung der Gesamtenergie beschrieben. Die Ableitung der Gesamtenergie nach den Atomkoordinaten führt schließlich auf die atomaren Kräfte.

Der Einsatz ebener Wellen erlaubt den effektiven Einsatz von iterativen Verfahren zur Matrixdiagonalisierung bzw. Energieminimierung. Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Diagonalisierung der Kohn-Sham Gleichungen werden in Kapitel 5 dargestellt.

Das 6. Kapitel beschäftigt sich mit der Optimierung der atomaren Struktur, sowie dem Mischen der Ladungsdichte bzw. des Potentials in der Selbstkonsistenz.

Im 7. Kapitel werden die Grundlagen der Grenzflächenphysik dargestellt. An dieser Stelle werden einige grundlegende Modellvorstellungen diskutiert.

In Kapitel 8 beginnt die explizite Darstellung der konkreten Ergebnisse. Es wird zunächst am Beispiel des Systems InP/GaAs die Abhängigkeit des Bandooffsets von der Verspannung und der Grenzflächenzusammensetzung untersucht.

Kapitel 9 beschreibt den Einfluß von Silizium-Zwischenschichten in GaAs/AlAs(100) Heterokontakten. Insbesondere wird der Einfluß der Zwischenschichtdicke analysiert. Im 10. Kapitel wird der Sn/InP(110) Schottky-Kontakt untersucht, sowie der Einfluß von Arsen-Zwischenschichten auf die Schottky-Barriere. Durch energetische Vergleiche können Aussagen zur Stabilität der Grenzfläche gemacht werden.

In Kapitel 11 werden die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zusammengefaßt.

Kapitel 2

Die Dichtefunktionaltheorie

Um zu einem tieferen Verständnis der physikalischen Eigenschaften von realen, aus Atomen aufgebauten Systemen zu gelangen, ist die quantenmechanische Behandlung des Vielelektronenproblems nötig. Die Beschreibung von Elektronen in kondensierter Materie ist somit eine wichtige Aufgabe der modernen Physik. Insbesondere Oberflächen und Grenzflächen stellen wegen ihrer technologischen Bedeutung aktuelle Forschungsgebiete der Festkörperphysik dar. Das Verständnis der physikalischen Effekte an diesen Systemen wäre ohne theoretische Beschreibung undenkbar. Wesentlich zum Verständnis beigetragen haben *ab-initio* Rechnungen, in die – im Prinzip – die Kernladungszahlen als einzige äußere Parameter eingehen, um Bandstrukturen, Gitterkonstanten, elektronische Potentiale und viele andere physikalische Eigenschaften des betrachteten Systems zu berechnen. Die Unabhängigkeit der *ab-initio* Rechnungen von experimentellen Parametern stellt einen eigenständigen Zugang zu den physikalischen Effekten und Details des betrachteten Systems sicher. Dies ermöglicht die Untersuchung von Details, die experimentell nur schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind.

Mit der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie (density functional theory: DFT) [JG89] gelang ein bedeutender Durchbruch in der *ab-initio* Beschreibung von Vielteilchensystemen. Die Grundlagen der DFT wurden in den sechziger Jahren in den Arbeiten von Hohenberg und Kohn [HK64] sowie Kohn und Sham [KS65] formuliert. Die Dichtefunktionalmethode erlaubt es, anstelle der Vielteilchenwellenfunktion die Teilchendichte als elementare Größe zu verwenden. Sie nutzt dabei aus, daß sich die Energie als Funktional der Elektronendichte darstellen läßt. Die Grundzustandsdichte und -energie erhält man durch Minimierung des Energiefunktionals bezüglich aller mit der Antisymmetrie der Vielelektronenwellenfunktionen verträglichen Ladungsdichten. Die Grundzustandsdichte bestimmt dann alle anderen Grundzustandseigen-

schaften des Systems.

2.1 Die Dichte als fundamentale Systemvariable

Bevor mit der Darstellung der Theorie begonnen wird, muß ein Einheitensystem gewählt werden. Sowohl in dieser Arbeit, als auch im verwendeten Computerprogramm werden atomare Einheiten verwendet. Dies hat den wesentlichen Vorteil, daß die am häufigsten verwendeten Naturkonstanten sehr einfache Zahlenwerte annehmen:

$$\hbar = 1, \quad m_e = \frac{1}{2}, \quad e^2 = 2, \quad c = \frac{2}{\alpha} = 274.074, \\ 1\text{Ry} \cong 13.6058 \text{ eV}, \quad a_B \cong 0.529177 \text{ \AA} = 0.529177 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Ein System N wechselwirkender Elektronen, die sich in einem externen Potential, z.B. einem Gitter positiv geladener Atomkerne oder Atomrümpfe, bewegen, wird durch den folgenden Hamiltonoperator¹ $\mathcal{H}$ beschrieben:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + V_{ee} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(X_i). \quad (2.1)$$

Die Einzelbeiträge des Hamiltonians sind dabei gegeben durch die kinetische Energie

$$\mathcal{T} = - \sum_{i=1}^N \partial_{\vec{r}_i}^2, \quad (2.2)$$

das externe Potential $V_{ext}(X_i)$ und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$V_{ee} = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.3)$$

Dies bedeutet, daß man in Ortsraumdarstellung eine $3N$ -dimensionale Eigenwertgleichung – unter Berücksichtigung physikalischer Randbedingungen wie Normierbarkeit und Pauli-Prinzip – zu lösen hat. Das Pauli-Prinzip besagt, daß die Wellenfunktion

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \text{ mit } X_i = (\vec{r}_i, \sigma_i) = (\text{Orts-, Spinkoordinate})$$

aufgrund der quantenmechanischen Ununterscheidbarkeit vollständig antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Teilchenkoordinaten sein muß, d.h. es muß

¹Operatoren werden in dieser Arbeit durch kalligraphische Schrift, Funktionen hingegen durch Druckschrift gekennzeichnet.

gelten:

$$\Psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_j, \dots, X_N) = -\Psi(X_1, \dots, X_j, \dots, X_i, \dots, X_N). \quad (2.4)$$

Da der Zweiteilchenoperator V_{ee} der Coloumb-Wechselwirkung eine Entkopplung der einzelnen Teilchen verhindert, nimmt dieses Problem bereits für kleine Systeme eine solche Komplexität an, daß eine analytische oder numerisch exakte Lösung im allgemeinen nicht möglich ist.

In der Dichtefunktionalmethode wird statt der Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ die Elektronendichte

$$n(\vec{r}) := \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle = \int \prod_{i=1}^N dX_i \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(X_1, \dots, X_N)|^2 \quad (2.5)$$

als fundamentale Systemvariable eingeführt.

Für den nichtentarteten Grundzustand konnten Hohenberg und Kohn [HK64] 1964 zeigen:

- Die Grundzustandsenergie E_0 und die Erwartungswerte sämtlicher Observablen sind eindeutige Funktionale der Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$.
- Es existiert ein Energiefunktional $E[n]$, das ein Variationsprinzip erfüllt und unter der Nebenbedingung der Ladungserhaltung ($N = \int d^3r n(\vec{r})$) durch die Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ minimiert wird:

$$E[n] > E[n_0] = E_0 \text{ für alle } n(\vec{r}) \neq n_0(\vec{r}). \quad (2.6)$$

Die Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ kann somit durch Minimierung des Energiefunktionals $E[n]$ bestimmt werden.

Der Dichtefunktional-Formalismus kann auch auf entartete Grundzustände erweitert werden kann [Koh85, DG90].

Während Hohenberg und Kohn nur einen indirekten Beweis für ihr Theorem lieferten, konnte Levy [Lev79] einen konstruktiven Beweis unter Zuhilfenahme eines Variationsverfahrens angeben. Nach Levy ist das Energiefunktional $E[n]$ wie folgt definiert:

$$E[n] := \min_{\{\Psi\}} \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (2.7)$$

Zur Minimierung sind alle normierten, vollständig antisymmetrischen Vielteilchenwellenfunktionen Ψ zugelassen, die eine vorgegebene Dichte $n(\vec{r})$ reproduzieren. Nach Levy [Lev82] muß die Ladungsdichte $n(\vec{r})$ lediglich „ Ψ -darstellbar“ sein, während Hohenberg und Kohn „V-Darstellbarkeit“ voraussetzen. Es konnte von Lieb

[Lie83] gezeigt werden, daß zu physikalisch vernünftigen Dichten entsprechende antisymmetrische Vielteilchenwellenfunktionen Ψ existieren, welche diese Dichte reproduzieren.

Das Bemerkenswerte am Hohenberg–Kohn–Theorem ist die Tatsache, daß die Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ durch Minimierung des Energiefunktional $E[n]$ nach Levy bestimmt werden kann:

$$\delta E[n] = 0. \quad (2.8)$$

Die komplizierte Vielteilchen–Eigenwertgleichung wurde somit durch ein Optimierungsproblem ersetzt. Berücksichtigt man die Teilchenzahlerhaltung

$$\int d^3r n(\vec{r}) = N \quad (2.9)$$

als zusätzliche Nebenbedingung, so führt dies auf ein Optimierungsproblem eines modifizierten Energiefunktional

$$\tilde{E}[n] = E[n] - \mu \left(\int d^3r n(\vec{r}) - N \right), \quad (2.10)$$

bzw. auf die folgende Euler–Lagrange–Gleichung:

$$\left. \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n_0(\vec{r})} = \mu. \quad (2.11)$$

Aus der Definition nach Levy konnte bisher keine explizite Darstellung des Energiefunktional gewonnen werden.

2.2 Die Kohn–Sham Gleichungen

Da die explizite Form von $E[n]$ bisher unbekannt ist, erweist sich die Idee von Kohn und Sham [KS65], ein Hilfssystem von nicht wechselwirkenden Elektronen in einem effektiven Potential $V_{eff}(\vec{r})$ einzuführen, als besonders nützlich. Dazu wird das Energiefunktional in vier Beiträge aufgespalten:

$$E[n] = T_0[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.12)$$

Dabei ist $T_0[n]$ definiert als das Funktional der kinetischen Energie nicht wechselwirkender Elektronen. Die potentielle Energie $E_{ext}[n]$ setzt sich aus der Wechselwirkung der Elektronen mit einem äußeren Potential bzw. der Wechselwirkung mit den Atomkernen oder Atomrümpfen zusammen:

$$E_{ext}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Die Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Elektronen in Hartree-Näherung ist durch

$$E_H[n] = \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.14)$$

gegeben. Das unbekannte Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[n]$ enthält die Austausch- und Korrelationsbeiträge, sowie Korrekturen zur kinetischen Energie infolge der Elektronenwechselwirkung und eine Korrektur der in $E_H[n]$ enthaltenen Selbstwechselwirkung.

Die Bedeutung der Aufspaltung des Energiefunktionals liegt darin, daß man für $E_{xc}[n]$ brauchbare Näherungen gefunden hat, die zu sehr guten Ergebnissen führen. In dieser Tatsache liegt letztendlich der große Erfolg der Dichtefunktionaltheorie begründet.

Die Kohn-Sham-Gleichungen erhält man, wenn man für die Dichte $n(\vec{r})$ einen speziellen Ansatz macht, und sie, wie im Falle nicht wechselwirkender Elektronen, als Summe über die mit Besetzungszahlen f_i gewichteten, quadrierten Einteilchenwellenfunktionen darstellt:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.15)$$

Die Besetzungszahlen genügen einer Fermiverteilung und sind auf die Teilchenzahl N normiert:

$$N = 2 \sum_i f_i \quad (2.16)$$

Die Summe läuft über alle normierten Einteilchenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ mit nichtverschwindenden Besetzungszahlen ($0 < f_i \leq 1$). Der Faktor zwei trägt der Spinartung Rechnung. Zerlegt man die Ladungsdichte $n(\vec{r})$ formal in Einteilchenfunktionen, so ergibt sich für die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen:

$$T_0[n] = -2 \sum_i f_i \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}). \quad (2.17)$$

Durch die Wiedereinführung der Einteilchenwellenfunktionen wird dieser Energiebeitrag exakt behandelt. Um das Minimum von $E[n]$ zu bestimmen, kann man die Variation statt nach der Dichte $n(\vec{r})$ auch nach den (komplex konjugierten) Einteilchenwellenfunktionen durchführen. Die Nebenbedingung der Ladungserhaltung wird in diesem Fall durch die Normierung der Wellenfunktionen

$$\int d^3r |\psi_i(\vec{r})|^2 = 1 \quad (2.18)$$

Rechnung berücksichtigt. Die Normierungsbedingung für die Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ ist als Lagrange-Bedingung mit Lagrange-Parameter ε_i im Energiefunktional zu berücksichtigen. Unter Beachtung von

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \frac{\delta n[\dots, \psi_i, \dots]}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} \quad (2.19)$$

und der Darstellung der kinetischen Energie (2.17) folgen die Kohn-Sham Gleichungen:

$$\frac{1}{2f_i} \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \left(-\partial_{\vec{r}}^2 + V_{eff}[n(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.20)$$

bzw.

$$\left(-\partial_{\vec{r}}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Diese Gleichungen haben dieselbe Form wie eine stationäre Schrödingergleichung im wechselwirkungsfreien Fall. Das Potential in der Schrödingergleichung ist hier jedoch ersetzt durch ein effektives Potential, das sich aus den drei folgenden Beiträgen zusammensetzt: dem externen Potential V_{ext} , dem Hartree-Potential

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left(\int d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (2.22)$$

$$= 2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.23)$$

und dem Austausch-Korrelations-Potential

$$V_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.24)$$

Das effektive Potential hängt somit selbst wieder von der Dichte $n(\vec{r})$ und damit von den Einteilchenwellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ ab. Dies ergibt ein Selbstkonsistenzproblem, welches iterativ zu lösen ist.

Die Eigenwerte der Kohn-Sham-Gleichungen (2.21) sind formal Einteilchenenergien. Es ist jedoch zu beachten, daß sie als Lagrange-Parameter strenggenommen keine Rechtfertigung als solche haben. Zumindest für delokalisierte Zustände kann der oberste besetzte Eigenwert als Ionisierungsenergie bzw. Austrittsarbeit interpretiert werden [JG89]. In der Praxis werden jedoch auch die anderen Eigenwerte zur Bestimmung von Anregungsenergien verwendet. Es zeigt sich, daß bei delokalisierten Zuständen die gemessenen Anregungsenergien mit den in der DFT berechneten erstaunlich gut übereinstimmen. Analog zu den Eigenwerten handelt es sich bei den Einteilchenwellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ nur um mathematische Hilfsgrößen. Bei der

Interpretation der Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ als Einteilchenfunktionen sollte man immer die erforderliche Vorsicht walten lassen. Die Erfahrung zeigt allerdings, daß eine solche Interpretation häufig sinnvoll ist. Es handelt sich hierbei jedoch lediglich um einen Erfahrungswert!

2.3 Die Spindichtefunktionaltheorie

Die Untersuchung magnetischer Probleme erfordert eine Verallgemeinerung der Dichtefunktionaltheorie auf den Fall spinpolarisierter Elektronen. Dies ist immer dann erforderlich, wenn der Grundzustand magnetisch wird. Dies ist z.B. der Fall beim Ferro- oder Antiferromagnetismus von Festkörpern, beim Oberflächenmagnetismus, den meisten Atomen oder der Präsenz externer Magnetfelder.

Die Verallgemeinerung kann dadurch erreicht werden, indem statt der Ladungsdichte $n(\vec{r})$ die Spindichten $n^\uparrow(\vec{r})$ und $n^\downarrow(\vec{r})$, für die Elektronen mit Spin „auf“ ($\sigma = \uparrow$) und Spin „ab“ ($\sigma = \downarrow$) (Majoritäts- und Minoritätselektronen) als fundamentale Systemvariablen eingeführt werden. Für die Teilchen- und Magnetisierungsdichte ergibt sich somit:

$$n(\vec{r}) = n^\uparrow(\vec{r}) + n^\downarrow(\vec{r}) \quad (2.25)$$

$$m(\vec{r}) = n^\uparrow(\vec{r}) - n^\downarrow(\vec{r}). \quad (2.26)$$

Damit geht das Hohenberg-Kohn-Theorem über in ein Spindichtefunktionaltheorem [vBH72] :

$$E[n^\uparrow, n^\downarrow] \geq E[n_0^\uparrow, n_0^\downarrow] = E_0. \quad (2.27)$$

Völlig analog zum nicht spinpolarisierten Fall ergeben sich die Kohn-Sham Gleichungen durch Variation des Energiefunktionals nach den (komplex konjugierten) spinabhängigen Einteilchenfunktionen $\psi_i^{\sigma*}$:

$$\frac{1}{f_i^\sigma} \frac{\delta E}{\delta \psi_i^{\sigma*}} = \left(-\partial_{\vec{r}}^2 + V_{eff}^\sigma[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})] \right) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma. \quad (2.28)$$

$$(2.29)$$

Dazu wurden Einteilchenwellenfunktionen ψ_i^σ für Elektronen mit Spin „auf“ bzw. Spin „ab“ eingeführt, welche die Spindichten:

$$n^\sigma(\vec{r}) = \sum_i f_i^\sigma |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (2.30)$$

reproduzieren.

Ein spinabhängiges Austausch–Korrelations–Funktional führt dabei zu einem spinabhängigen effektiven Potential. Für eine ausführlichere Herleitung sei auf Referenz [KV82] verwiesen.

2.4 Die Lokale–Dichte–Näherung

Die wichtigste Voraussetzung für eine praktische Anwendung der Dichtefunktionaltheorie ist, daß man eine brauchbare Näherung für das unbekannte Austausch–Korrelations–Funktional $E_{xc}[n]$ findet, in dem das komplizierte Vielteilchenproblem enthalten ist. In diesem Funktional steckt die einzige Näherung der ansonsten exakten Theorie.

Eine sehr einfache, jedoch überraschend gute Näherung ist die lokale Dichtenäherung (LDA = local density approximation), bzw. lokale Spindichtenäherung (LSDA = local spin density approximation). In der LDA wird die Austausch–Korrelationsenergiedichte $\epsilon_{xc}[n]$ pro Teilchen eines homogenen Elektronengases zur Näherung des unbekannten Austausch–Korrelations–Funktionals benutzt:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.31)$$

Hierbei handelt es sich bei $\epsilon_{xc}[n]$ um eine Funktion (und nicht etwa um ein Funktional!) der lokal am jeweiligen Ort vorliegenden Dichte $n(\vec{r})$. Durch Variation des Austausch–Korrelations–Funktionals nach der Dichte $n(\vec{r})$ erhält man das Austausch–Korrelations–Potential:

$$V_{xc}^{LDA}[n] = \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n}(n(\vec{r})). \quad (2.32)$$

Von der lokalen Dichtenäherung, die lediglich für homogene Systeme exakt ist, würde man nur für langsam variierende Dichten brauchbare Ergebnisse erwarten. Also für Dichten mit typischen Längenskalen für Dichtefluktuationen, die deutlich größer als die Ausdehnung des Austausch–Korrelations–Lochs sind [Fur91]. Erstaunlicherweise liefert die LDA auch für stark inhomogene Systeme mit schnell variierenden Dichten sehr gute Ergebnisse. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Beschreibung des Austausch–Korrelations–Lochs relativ unempfindlich gegenüber den Details der verwendeten Näherungen ist [JG89]. Dies hat zur Folge, daß die anderen Energiebeiträge aus Gleichung (2.12) ebenfalls nur schwach von der Näherung des Austausch–Korrelations–Funktionals $E_{xc}^{LDA}[n]$ abhängen.

Die einfachste Näherung für ϵ_{xc} erhält man mittels der Hartree–Fock Methode, wobei nur der Austausch berücksichtigt wird, Korrelationen hingegen vernachlässigt

werden. In dem in dieser Arbeit verwendeten Computerprogramm sind vier verschiedene Approximationen für die Austausch-Korrelations-Energie implementiert. Die älteste Näherung geht dabei auf Wigner[Wig34] zurück. Ferner sind die Funktionale von v. Barth und Hedin in den Parametrisierungen von v. Barth und Hedin [vBH72] und Moruzzi, Janak und Williams [MJW78] implementiert. In dieser Arbeit wurde durchweg die Parametrisierung von Vosko, Wilk, Nusair [VWN80], die auf einer Quanten-Monte-Carlo-Simulation des homogenen Elektronengases von Ceperley und Alder [CA80] basiert, verwendet. Alle Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional sind optional mit relativistischer Korrektur von MacDonald und Vosko [MV79] implementiert.

In der Praxis unterscheiden sich die Ergebnisse für die unterschiedlichen Austausch-Korrelations-Funktionale nur wenig. Allerdings können aus Konsistenzgründen nur Ergebnisse verglichen werden, die mit der gleichen Näherung für $\epsilon_{xc}[n]$ erzeugt wurden.

Erfahrungsgemäß liefert die LDA für ein nicht spinpolarisiertes System von Elektronen in einem äußeren Potential von Atomrümpfen ein einzelnes, wohl definiertes Energieminimum. Aus diesem Grund kann man das Energieminimum im Prinzip durch ein beliebiges Optimierungsverfahren finden. Wäre dies nicht so, würden Elektronenstrukturechnungen extrem aufwendig, da das absolute Minimum nur gefunden werden könnte, wenn man den Phasenraum über große Bereiche abtastet. Es sei jedoch erwähnt, daß für magnetische Systeme hingegen häufig mehrere lokale Minima existieren. Aus diesem Grund werden für magnetische Systeme in der Regel lokale Minima unter vorgegebenen Symmetrien, z.B. ferromagnetische oder antiferromagnetische Lösungen, gesucht. Das absolute Minimum in dem durch die vorgegebenen Symmetrien eingeschränkten Phasenraum ergibt sich dann aus Energievergleichen.

2.5 Die Gesamtenergie des elektronischen Systems

Bei der iterativen Lösung des Selbstkonsistenzproblems liegen innerhalb jedes Selbstkonsistenzschritts zwei Ladungsdichten vor, die nur im Fall perfekter Selbstkonsistenz übereinstimmen. So liegt im (j) -ten Selbstkonsistenzschritt zum einen die Ladungsdichte des vorhergehenden Selbstkonsistenzschritts $n^{(j-1)}(\vec{r})$, bzw. für $j = 1$ die Startladungsdichte, vor. Diese Ladungsdichte bestimmt das effektive Potential $V_{eff}^{(n)}(\vec{r})$. Zum anderen wird die Ladungsdichte $n^{(j)}(\vec{r})$ aus den aktuellen Wellenfunktionen dieses Selbstkonsistenzschritts aufgebaut. Dabei ist zu beachten, daß die Energie jeweils zur aktuellen Ladungsdichte $n^{(j)}(\vec{r})$ bestimmt werden muß. Aus die-

sem Grund ist es sinnvoll, die Beiträge zu den Kohn–Sham Gleichungen in ladungsabhängige und ladungsunabhängige Anteile aufzuspalten. Die ladungsunabhängigen Anteile sind durch die kinetische Energie T_0 und das externe Potential V_{ext} gegeben. In beide Anteile geht die Ladungsdichte $n^{(j-1)}(\vec{r})$ der vorhergehenden Iteration nicht ein. Aus diesem Grund ist es rechentechnisch von Vorteil, sich die entsprechenden Energiebeiträge nicht explizit aus (2.17) bzw. (2.13) auszurechnen, sondern indirekt unter Verwendung der Kohn–Sham–Gleichungen (2.21) bzw. (2.28). Multiplikation dieser Gleichung mit $2f_i\psi_i^*$ bzw. $f_i^\sigma\psi_i^{\sigma*}$, anschließende Ortsintegration und Summation über alle besetzten Zustände i und σ ergibt:

$$T_0[n] + E_{ext}[n] = \sum_i 2f_i \varepsilon_i - \int d^3r n(\vec{r}) (V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})]) \quad (2.33)$$

bzw.

$$\begin{aligned} T_0[n^\uparrow, n^\downarrow] + E_{ext}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \sum_{i\sigma} f_i^\sigma \varepsilon_i^\sigma \\ &\quad - \sum_\sigma \int d^3r n^\sigma(\vec{r}) (V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}^\sigma[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})]) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Diese Gleichungen gelten natürlich nur im selbstkonsistenten Fall. Berücksichtigt man noch, daß das effektive Potential für die Wellenfunktionen des (j)-ten Selbstkonsistenzschritts aus der Ladungsdichte des vorhergehenden Selbstkonsistenzschritts $n^{(j-1)}(\vec{r})$ konstruiert wird, so ergibt sich für die Summe der kinetische Energie und der Energie durch das externe Potential im (j)-ten Selbstkonsistenzschritt:

$$\begin{aligned} T_0[n^{(j)}] + E_{ext}[n^{(j)}] &= \sum_i 2f_i \varepsilon_i \\ &\quad - \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) (V_H[n^{(j-1)}(\vec{r})] + V_{xc}[n^{(j)}(\vec{r})]) \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} T_0[n^{\uparrow(j)}, n^{\downarrow(j)}] + E_{ext}[n^{(j)}] &= \sum_{i\sigma} f_i^\sigma \varepsilon_i^\sigma \\ &\quad - \sum_\sigma \int d^3r n^{\sigma(j)}(\vec{r}) (V_H^\sigma[n^{\uparrow(j-1)}(\vec{r}), n^{\downarrow(j-1)}(\vec{r})] \\ &\quad + V_{xc}^\sigma[n^{\uparrow(j-1)}(\vec{r}), n^{\downarrow(j-1)}(\vec{r})]) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Einen Ausdruck für die totale elektronische Energie erhält man durch Einsetzen der kinetischen Energie (2.35) in Gleichung (2.12). Für den nicht spinpolarisierten Fall ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} E[n^{(j)}] &= 2 \sum_i f_i \varepsilon_i + \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) \left(\frac{1}{2} V_H[n^{(j)}(\vec{r})] - V_H[n^{(j-1)}(\vec{r})] \right) \\ &\quad + E_{xc}[n^{(j)}(\vec{r})] - \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) V_{xc}[n^{(j-1)}(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$E^{LDA}[n^{(j)}] = 2 \sum_i f_i \varepsilon_i + \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) \left(\frac{1}{2} V_H[n^{(j)}(\vec{r})] - V_H[n^{(j-1)}(\vec{r})] \right) + \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) \left(\epsilon_{xc}[n^{(j)}(\vec{r})] - V_{xc}[n^{(j-1)}(\vec{r})] \right) \quad (2.38)$$

Analog ergibt sich im spinpolarisierten Fall aus Gleichung (2.36):

$$E[n^\uparrow, n^\downarrow] = \sum_{i\sigma} f_i^\sigma \varepsilon_i^\sigma + \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) \left(\frac{1}{2} V_H[n^{(j)}(\vec{r})] - V_H[n^{(j-1)}(\vec{r})] \right) + E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow] - \sum_\sigma \int d^3r n^\sigma(\vec{r}) V_{xc}^\sigma[n^{\uparrow(j-1)}(\vec{r}), n^{\downarrow(j-1)}(\vec{r})] \quad (2.39)$$

$$E^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \sum_{i\sigma} f_i^\sigma \varepsilon_i^\sigma + \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) \left(\frac{1}{2} V_H[n^{(j)}(\vec{r})] - V_H[n^{(j-1)}(\vec{r})] \right) + \sum_\sigma \int d^3r n^\sigma(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})] - \sum_\sigma \int d^3r n^\sigma(\vec{r}) V_{xc}^\sigma[n^{\uparrow(j-1)}(\vec{r}), n^{\downarrow(j-1)}(\vec{r})] \quad (2.40)$$

Bei perfekter Selbstkonsistenz vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$E[n] = 2 \sum_i f_i \varepsilon_i - E_H[n] + E_{xc}[n] - \int d^3r n(\vec{r}) V_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.41)$$

$$E^{LDA}[n] = 2 \sum_i f_i \varepsilon_i - E_H[n] - \int d^3r (n(\vec{r}))^2 \frac{\partial \epsilon_{xc}[n]}{\partial n}(\vec{r}) \quad (2.42)$$

$$E[n^\uparrow, n^\downarrow] = \sum_{i\sigma} f_i^\sigma \varepsilon_i^\sigma - E_H[n] + E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow] - \sum_\sigma \int d^3r n^\sigma(\vec{r}) V_{xc}^\sigma[n(\vec{r})] \quad (2.43)$$

$$E^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \sum_{i\sigma} f_i^\sigma \varepsilon_i^\sigma - E_H[n] - \int d^3r n(\vec{r}) \sum_\sigma \left(n^\sigma(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow]}{\partial n^\sigma}(\vec{r}) \right) \quad (2.44)$$

Der numerische Vorteil liegt darin, daß alle explizit dichteunabhängigen Anteile der totalen Energie in der Summation über die Eigenwerte enthalten sind.

Im Gegensatz zum Hartree-Potential $V_H[n]$ ist das Austausch-Korrelations-Potential $V_{xc}[n]$ nicht linear in der Ladungsdichte $n(\vec{r})$. Um dieser Eigenschaft des Austausch-Korrelations-Terms Rechnung zu tragen, wird in der Pseudopotentialtheorie häufig eine feste, partielle Rumpfladungsdichte $n_{pc}(\vec{r})$ bei der Berechnung der Austausch-Korrelations-Energie berücksichtigt (siehe Kapitel 3.4):

$$(E_{xc}[n], V_{xc}[n]) \longrightarrow (E_{xc}[n + n_{pc}], V_{xc}[n + n_{pc}]) \quad (2.45)$$

$$E[n, n_{pc}] = T_0[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n + n_{pc}] \quad (2.46)$$

Damit ändern sich die Gleichungen für die Gesamtenergie des elektronischen Systems

für den nicht spinpolarisierten Fall wie folgt:

$$E[n^{(j)}] = 2 \sum_i f_i \varepsilon_i + \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) \left(\frac{1}{2} V_H[n^{(j)}(\vec{r})] - V_H[n^{(j-1)}(\vec{r})] \right) \quad (2.47)$$

$$+ E_{xc}[n^{(j)} + n_{pc}] - \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) V_{xc}[n^{(j-1)}(\vec{r}) + n_{pc}(\vec{r})]$$

$$E^{LDA}[n^{(j)}] = 2 \sum_i f_i \varepsilon_i + \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) \left(\frac{1}{2} V_H[n^{(j)}(\vec{r})] - V_H[n^{(j-1)}(\vec{r})] \right) \quad (2.48)$$

$$+ \int d^3r \left(n^{(j)}(\vec{r}) + n_{pc}(\vec{r}) \right) \varepsilon_{xc}[n^{(j)}(\vec{r}) + n_{pc}(\vec{r})]$$

$$- \int d^3r n^{(j)}(\vec{r}) V_{xc}[n^{(j-1)}(\vec{r}) + n_{pc}(\vec{r})]$$

Im Computerprogramm wird für die Berechnung der totalen Energie die Gleichung (2.48) benutzt. Ohne Berücksichtigung der partiellen Rumpfladung vereinfacht sich Gleichung (2.48) zu Gleichung (2.38).

2.6 Die freie Energie, Extrapolation $T \rightarrow 0$

In der Selbstkonsistenz kann die Diskontinuität an der Fermi-Energie zu Problemen führen. Die Konvergenzprobleme sind dabei um so größer, je geringer der energetische Abstand zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Zustand ist. Der Grund für diese Konvergenzprobleme liegt in der iterativen Natur des Verfahrens zur Lösung des Selbstkonsistenzproblems. Zu Beginn der Selbstkonsistenziteration startet man mit einer geratenen Valenzladungsdichte. In unserem Computerprogramm sind dies entweder überlagerte Gauß- oder atomare Valenzladungsdichten. Aus dieser Ladungsdichte wird schließlich das effektive Potential bestimmt, zu dem die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst werden. Die zu diesem Potential berechneten Wellenfunktionen bestimmen die Ladungsdichte und somit das effektive Potential der nächsten Iteration. Normalerweise divergiert dieses Verfahren jedoch, so daß man gezwungen ist, zur Vermeidung anwachsender Oszillationen im Iterationsprozeß eine Dämpfung einzuführen. Ein weiteres Problem sind Umbesetzungen der Zustände zwischen den Iterationschritten. Es kann vorkommen, daß Zustände während der Iterationen ihre energetische Position ändern. Dies bedeutet, daß ein Zustand in der einen Iteration knapp unterhalb der Fermi-Energie liegen kann und somit zur Ladungsdichte beiträgt, in der darauffolgenden Iteration eine Energie knapp oberhalb der Fermi-Energie einnehmen kann. Dafür kann aber eine andere Zustand, der vorher unbesetzt war und eine ganz andere räumliche Verteilung der Ladungsdichte aufweist unterhalb der Fermi-Energie rutschen. Dieses

Verhalten kann zu Oszillationen in der Ladungsdichte und somit zur Divergenz der Selbstkonsistenziteration führen. Aus diesem Grund wird zur Berechnung der Besetzungszahlen f_i im allgemeinen nicht die Fermi-Verteilung für $T = 0$ sondern für eine endliche Temperatur verwendet. Die Besetzungszahl $f_{\vec{k}\nu}$ des Zustandes ν am $\vec{k}$ -Punkt $\vec{k}$ ergibt sich zu:

$$f_{\vec{k}\nu} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\vec{k}\nu} - \epsilon_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.49)$$

Die Verwendung endlicher Temperaturen zur Bestimmung der Besetzungszahlen führt zur freien Energie [WD92]

$$F = E - TS. \quad (2.50)$$

Dabei ist E die totale Energie, T die Temperatur und S die Entropie. Die Entropie für unabhängige Elektronen ist gegeben durch [WD92, WLZD95]

$$S = -2k_B \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} \left[f_{\vec{k}\nu} \ln f_{\vec{k}\nu} + (1 - f_{\vec{k}\nu}) \ln(1 - f_{\vec{k}\nu}) \right]. \quad (2.51)$$

Der Faktor zwei berücksichtigt die Spinartung, $\omega_{\vec{k}}$ ist das Gewicht des jeweiligen $\vec{k}$ -Punktes.

Bei der Herleitung der totalen Energie E im vorherigen Kapitel wurden die Besetzungszahlen $f_{\vec{k}\nu}$ festgehalten. Erlaubt man bei der Variationsableitung nun auch die Variation der Besetzungszahlen so, tritt der Term TS in Gleichung (2.50) in natürlicher Weise auf. In diesem Fall erfüllt die freie Energie F das Variationsprinzip, was zur Folge hat, daß die freie Energie F die Extremalbedingungen erfüllt und deshalb in Bandstrukturechnungen im Allgemeinen schneller konvergiert als die totale Energie E .

In der Regel ist man jedoch nicht an der freien Energie F , sondern an der Grundzustandsenergie E_0 interessiert, die man aus der freien Energie F und der totalen Energie E (bei endlicher Temperatur) wie folgt erhält [Gil89]. Die Abweichung der freien Energie F von der Grundzustandsenergie E_0 ist quadratisch in T , d.h. $F = E_0 - \gamma T^2$. Die Abweichung der totalen Energie E von der Grundzustandsenergie E_0 ist die gleiche, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen, also $E = E_0 + \gamma T^2$. Die Extrapolation der totalen Energie E für $T \rightarrow 0$ ergibt sich somit zu

$$E_0 = \frac{1}{2}(E + F). \quad (2.52)$$

Kapitel 3

Die Pseudopotential-Methode

Für die Berechnung der physikalischen Eigenschaften von Festkörpern und Molekülen hat sich die Pseudopotential-Methode (PPM) bestens bewährt. Der Pseudopotential-Methode liegt die Erfahrung zugrunde, daß die meisten physikalischen Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern im wesentlichen von den Valenzelektronen abhängen. In der Pseudopotential-Methode wird dieser Eigenschaft dadurch Rechnung getragen, daß die Wirkung der stark lokalisierten Core-Elektronen sowie des tiefen Kernpotentials auf die Valenzelektronen durch ein möglichst weiches Pseudopotential ersetzt werden. Die Pseudopotential-Methode geht auf die OPW-Methode (Orthogonalized Plane Wave) [Her40] zurück und weist eine lange Tradition auf [Hei70, HW70, YC96]. Wurden früher vorwiegend Modellpotentiale, d.h. einfache Potentialansätze mit einem oder mehreren freien Parametern, die durch Anpassung an spektroskopische Daten bestimmt werden, oder auch empirische Potentiale verwendet [CH70], so markiert die Entwicklung von normerhaltenden, ab-initio Pseudopotentialen durch Hamann, Schlüter und Chiang [HSC79] bzw. Bachelet, Hamann und Schlüter [BHS82] einen Meilenstein für die Anwendung von Pseudopotentialen. Durch sie wurden ab-initio Pseudopotential-Rechnungen überhaupt erst möglich.

Die Darstellung der Wellenfunktionen und des Hamiltonians in einer Basis ebener Wellen [IZC79], die separable Darstellung der nichtlokalen Pseudopotentiale durch Kleinman und Bylander [KB82], sowie die Verwendung neuer iterativer Verfahren zur Minimierung des Energiefunktionalen bzw. zur Diagonalisierung großer Matrizen [CP85, Dav75, Kos84, TPA89, PTA⁺92] haben die Pseudopotential-Methode in den letzten 15 Jahren zu einem sehr leistungsfähigen Werkzeug der Festkörperphysik gemacht [Ihm88, Pic89, PTA⁺92]. Durch die Entwicklung glatterer Pseudopotentiale [Ker80, Van85, RRKJ90, TM90, TM91] sowie der Beseitigung des „Ghost-state“-Problems [BK90, GKS90, GSS91, SSO92] kann die Pseudopotential-Methode im

Prinzip auf alle Elemente des Periodensystems angewandt werden.

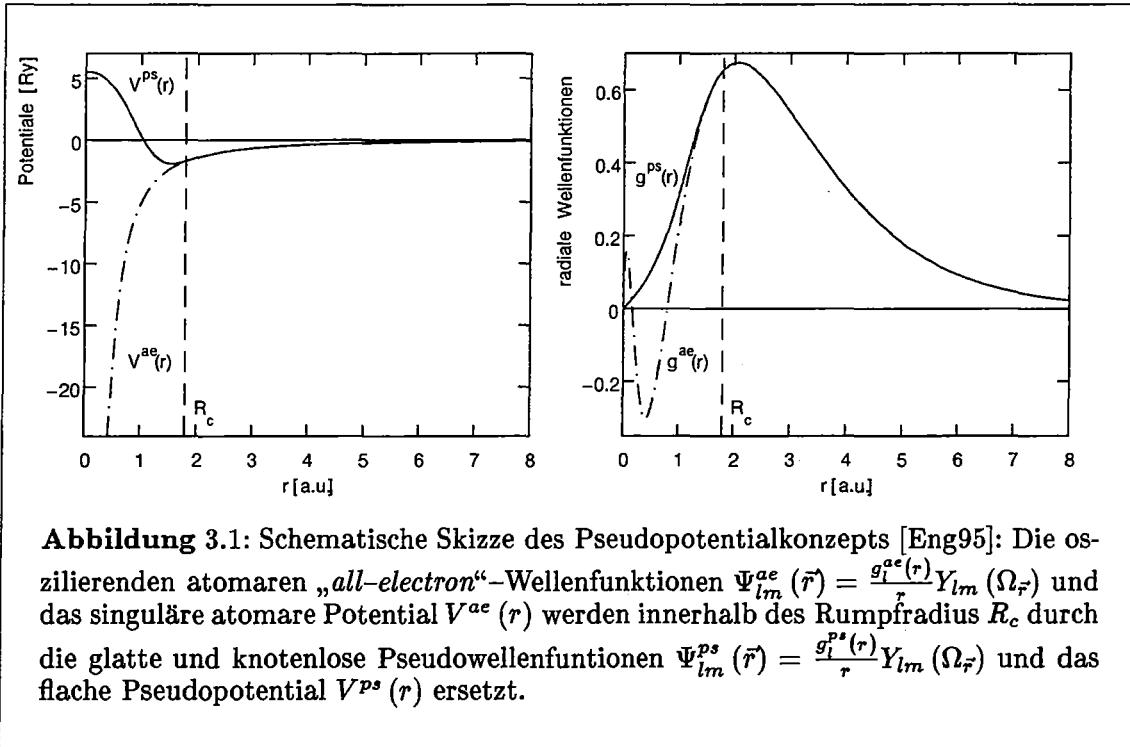
Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale wurden mit einem Generierungsprogramm erzeugt, das in unserer Arbeitsgruppe im Rahmen einer Diplomarbeit [Eng92] entwickelt wurde. Implementiert sind das Schema von Bachelet, Hamann und Schlüter, „BHS“-Schema [BHS82], sowie dessen Modifikationen nach Vanderbilt, „Van“-Schema [Van85], und das Schema nach Rappe et. al, „RRKJ“-Schema [RRKJ90], welches leicht modifiziert wurde. Ebenfalls wurde ein Programm zur Analyse der logarithmischen Ableitungen analog zu Gonze, Stumpf und Scheffler [GSS91] entwickelt, um „Ghost-states“ zu vermeiden.

3.1 Das Konzept der Pseudopotential-Methode

Bei der quantenmechanischen Beschreibung von Elektronen in kondensierter Materie kann man die räumliche und energetische Verteilung der Elektronen erfahrungsgemäß in zwei Bereiche unterteilen:

- Zum einen in den *Rumpfbereich* ($r < R_c$) in unmittelbarer Umgebung der Atomkerne. In diesem Bereich halten sich die stark lokalisierten Elektronen der inneren Schalen, die „Rumpfelektronen“, auf. Die zugehörigen Energiebänder dieser Elektronen im Festkörper liegen tief, sind relativ schmal und gegenüber den atomaren Energien aus denen sie entstanden sind nicht wesentlich verschoben. Die Zustände in diesen Bändern kann man gut durch die Rumpfstände des freien Atoms approximieren. Der Überlapp der Wellenfunktionen der Rumpfelektronen verschiedener Atomrümpfe ist nahezu Null und damit vernachlässigbar. Aus diesem Grund verhalten sich Rumpfelektronen in verschiedenen chemischen Umgebungen nahezu gleich und liefern fast keinen Beitrag zur chemischen Bindung. Dieser Sachverhalt liefert die Grundlage für die „frozen-core“-Näherung. Der Rumpfbereich ist geprägt durch das stark anziehende Coulombpotential der Atomkerne. Deshalb zeigen Wellenfunktionen und Ladungsdichten dort kurzwellige Rumpfoszillationen.
- Zum anderen in den *Valenzbereich*, der den ganzen Zwischengitterraum umfaßt und sich durch abgeschirmte, flache Potentiale auszeichnet. Wellenfunktionen – und somit auch die Ladungsdichten – sind dort, verglichen mit dem Rumpfbereich, glatt. Die Valenzelektronen reagieren sehr empfindlich auf unterschiedliche chemische Umgebungen und sind deshalb besonders wichtig bei strukturellen Fragestellungen.

Das Pauliprinzip verlangt, daß die Wellenfunktionen der Valenzelektronen orthogonal zu den energetisch tieferliegenden Rumpfzuständen sind. Dies führt zu starken Oszillationen im Rumpfbereich. Die Idee der Pseudopotentialmethode ist es nun, die elektronischen Freiheitsgrade der Rumpfelektronen zu eliminieren und die Valenzelektronen durch möglichst glatte, knotenlose Wellenfunktionen ohne Rumpfoszillationen in einem glatten, nichtsingulären Pseudopotential zu beschreiben (siehe Abbildung 3.1):



Im ersten Schritt werden die Core-Elektronen „eingefroren“ (*frozen-core-Näherung*). Üblicherweise wählt man dazu die Grundzustandsdichte der Core-Elektronen des freien Atoms. Das Kern-Potential wird somit ersetzt durch ein effektives Rumpfpotential $V_{Rumpf}^{eff}(\vec{r})$ des Atomkerns und der Core-Elektronen. Im zweiten Schritt wird ein möglichst glattes, weiches und transferierbares Pseudopotential konstruiert. Dazu beschreibt man die Valenzelektronen durch knotenlose Pseudowellenfunktionen¹ $\Psi_{val}^{ps}(\vec{r})$, die im Zwischengitterbereich möglichst exakt sind und möglichst glatt in den Rumpfbereich fortgesetzt werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer Ersetzung des Rumpfpotentials $V_{Rumpf}^{eff}(\vec{r})$ durch ein glattes Pseudopotential $V^{ps}(\vec{r})$. Das Pseudopotential $V^{ps}(\vec{r})$ wird so angepaßt, daß die Pseudowellenfunktionen $\Psi_{val}^{ps}(\vec{r})$

¹Die Indices „ps“ und „ae“ stehen im Folgenden für „pseudo“ und „all-electron“.

Eigenfunktionen zum Hamiltonoperator mit Pseudopotential zu den exakten Valenzeigenwerten ε_{val} der all-electron-Wellenfunktionen $\Psi_{val}(\vec{r})$ im exakten Rumpfpotential $V_{Rumpf}^{eff}(\vec{r})$ werden. Insgesamt wird das tiefe Coulombpotential $V_{Rumpf}^{eff}(\vec{r})$ auf das Pseudopotential $V^{ps}(\vec{r})$, und die stark oszillierende ae-Wellenfunktion $\Psi_{val}^{ae}(\vec{r})$ auf die Pseudowellenfunktion $\Psi_{val}^{ps}(\vec{r})$ abgebildet. Die Energieeigenwerte ε_{val} müssen – nach Voraussetzung – unter dieser Abbildung invariant bleiben:

$$(V_{Rumpf}^{eff}(\vec{r}), \Psi_{val}^{ae}(\vec{r}), \varepsilon_{val}) \longrightarrow (V^{ps}(\vec{r}), \Psi_{val}^{ps}(\vec{r}), \varepsilon_{val}) \quad (3.1)$$

Bei numerischen Berechnungen bringt die Pseudopotentialmethode enorme Vorteile:

- Die Anzahl der elektronischen Freiheitsgrade wird stark reduziert, da die Core-Elektronen im Rahmen der „frozen-core“ Näherungen eliminiert werden.
- Ein wesentlicher Punkt ist die Reduzierung des numerischen Rauschens, da das Verhältnis von Einzelbeiträgen und Gesamtenergie zu typischen Energiedifferenzen drastisch reduziert wird:
 - In einer „all-electron“-Rechnung ist der Beitrag der Rumpfelektronen zur Gesamtenergie erheblich größer als der Beitrag der Valenzelektronen. Ein kleiner relativer Fehler bei der Berechnung des Energiebeitrages der Rumpfelektronen könnte somit typische Energiedifferenzen, wie sie z.B. bei chemischen Bindungen auftreten, leicht verdecken.
 - Die Pseudowellenfunktionen sind (nach Konstruktion) glatt und knotenlos. Damit ist der Beitrag der kinetischen Energie der Pseudozustände zur Gesamtenergie um Größenordnungen kleiner als der echten Valenzzustände, da die Rumpfoszillationen beseitigt sind. Weil die Energiebilanz stimmen muß (die Eigenwerte ε_{val} bleiben invariant!), folgt, daß die potentielle Energie im Pseudopotential $V^{ps}(\vec{r})$ entsprechend größer sein muß.
- Der wohl bedeutendste Vorteil der Pseudopotentialmethode ist die Darstellbarkeit von Potential und Wellenfunktionen durch eine Basis aus (möglichst wenigen) ebenen Wellen. Diese trägt der periodischen Struktur des Festkörpers Rechnung, ist mathematisch sehr einfach zu handhaben und ermöglicht die Berechnung der atomaren Kräfte auf einfache Art und Weise. Wie sich in den nächsten Kapiteln herausstellen wird, ermöglicht der Einsatz einer Basis aus ebenen Wellen einen einfachen und schnellen Wechsel zwischen realem und reziproken Raum. Aus diesem Grund ist diese Basis besonders geeignet für pseudospektrale iterative Verfahren.

3.2 Semilokale, normerhaltende Pseudopotentiale

Moderne Pseudopotentiale werden nicht empirisch bestimmt, sondern normerhaltend aus *ab-initio* Rechnungen konstruiert. Der entscheidende Durchbruch gelang Hamann, Schlüter und Chiang [HSC79] bzw. Bachelet, Hamann und Schlüter [BHS82] mit der Entwicklung der normerhaltenden *ab-initio* Pseudopotentiale. Erst durch das Konzept der Normerhaltung wurden Pseudopotentiale im Rahmen der DFT sinnvoll einsetzbar, da die Ladungsdichte als grundlegende Systemvariable dieser Theorie im Zwischengitterbereich exakt beschrieben wird.

Ausgangspunkt zur Konstruktion eines normerhaltenden Pseudopotentials ist eine radialsymmetrische, atomare Dichtefunktionalrechnung der Elektronen in einer Referenzkonfiguration bis zur Selbstkonsistenz, bei der sowohl Valenz- als auch Rumpfelektronen voll berücksichtigt werden. Als Referenzkonfiguration dient meistens die Grundzustandskonfiguration des Atoms oder, um unbesetzte weit ausgedehnte Valenzzustände stärker zu lokalisieren, ein angeregter oder ionisierter Zustand.

Der radialsymmetrische Anteil der Wellenfunktionen wird durch die radialsymmetrischen Wellenfunktionen $g_l(r)$ dargestellt, der winkelabhängige Anteil durch die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}})$:

$$\Psi_{lm}(\vec{r}) = \frac{g_l(r)}{r} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}}) \quad (3.2)$$

Für die Referenzkonfiguration wird nun zu jeder radialen, atomaren Valenzwellenfunktion² $g_{v,l}^{ae}(r)$ zum Drehimpuls l eine Pseudowellenfunktion $g_l^{ps}(r)$ konstruiert, welche die folgenden Bedingungen erfüllt:

- $g_l^{ps}(r)$ ist knotenlos, stetig differenzierbar und stimmt außerhalb eines geeignet zu wählenden "core-Radius" R_c mit $g_l^{ae}(r)$ überein.
- $g_l^{ps}(r)$ erfüllt die Bedingung der Normerhaltung³:

$$\int_0^{R_c} |g_l^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{R_c} |g_{v,l}^{ae}(r)|^2 dr. \quad (3.3)$$

Diese Pseudowellenfunktionen sind dann im ganzen Raum richtig normiert. Die zu den Pseudowellenfunktionen $g_l^{ps}(r)$ gehörige Pseudoladungsdichte

$$n^{ps}(r) = \sum_l f_l |g_l^{ps}(r)|^2 \quad (3.4)$$

²Die Indices c, v stehen für „core“ bzw. „valence“, der Index v wird bei den Pseudowellenfunktionen weggelassen.

³Der Faktor $4\pi r^2$ aus Winkel- und Ortsintegration ist in $n(r)$ bereits enthalten.

beschreibt die volle Valenzladungsdichte $n_v^{ae}(r)$ im Valenzbereich, d.h. außerhalb von R_c , exakt. Die Konstruktionsbedingungen implizieren, daß einerseits die Pseudoladungsdichte exakt die richtige Valenzladung $Z_v = \int n^{ps}(r) dr$ enthält und andererseits die Aufteilung der Ladung in Valenz- und Core-Bereich mit derjenigen der vollen Valenzladungsdichte $n_v^{ae}(r)$ übereinstimmt. Die Spinartung ist dabei in den Besetzungszahlen f_l der Valenzzustände der atomaren Referenzkonfiguration berücksichtigt. Somit ist sichergestellt, daß die Pseudoladungsdichte $n^{ps}(r)$ für den Dichtefunktionalformalismus geeignet ist. Diese Pseudoladungsdichte $n^{ps}(r)$ kann dazu verwendet werden, Austauschkorrelationspotentiale zu berechnen, die ebenfalls außerhalb von R_c mit den ae-Austauschkorrelationspotentialen übereinstimmen. Im folgenden werden die radialen ps-Gleichungen den entsprechenden ae-Gleichungen gegenübergestellt:

$$\left(-\partial_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + V_{Hxc}[n^{ae}(r)] \right) g_{[c,v],l}^{ae}(r) = \varepsilon_{[c,v],l} g_{[c,v],l}^{ae}(r) \quad (3.5)$$

$$n^{ae}(r) = n_c^{ae}(r) + n_v^{ae}(r)$$

$$n_c^{ae}(r) = \sum_{l,c} f_{c,l} |g_{c,l}^{ae}(r)|^2$$

$$n_v^{ae}(r) = \sum_l f_{v,l} |g_{v,l}^{ae}(r)|^2$$

$$\left(-\partial_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{ion,l}^{ps}(r) + V_{Hxc}[n^{ps}(r)] \right) g_l^{ps}(r) = \varepsilon_{v,l} g_l^{ps}(r) \quad (3.6)$$

$$n^{ps}(r) = \sum_l f_{v,l} |g_l^{ps}(r)|^2$$

Das Potential $V_{ion,l}^{ps}(r)$ ist das l -abhängige ionische Pseudopotential, welches für die Valenzelektronen das effektive Potential von Atomkern und Rumpfelektronen ersetzt. $V_{Hxc}[n^{ps}(r)]$ ist die Summe aus Hartree-Potential und Austausch-Korrelations-Potential.

Die verschiedenen Konstruktionsverfahren für normerhaltende Pseudopotentiale unterscheiden sich nur durch die Konstruktionsvorschriften für die Pseudowellenfunktionen $g_l^{ps}(r)$, die sich im wesentlichen durch mathematische Details unterscheiden. Diese Unterschiede liegen z.B. in verschiedenen Ansätzen für Abschneidefunktionen [Van85] oder in unterschiedlichen analytischen Ansätzen [RRKJ90] für die Pseudowellenfunktionen $g_l^{ps}(r)$.

Zunächst wird das volle abgeschirmte Potential

$$V_{scr,l}^{ps}(r)[n^{ps}(r)] = V_{ion,l}^{ps}(r) + V_{Hxc}[n^{ps}(r)]$$

durch direktes Invertieren der Schrödingergleichung (3.6) bestimmt:

$$V_{scr,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{v,l} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\partial_r^2 g_l^{ps}(r)}{g_l^{ps}(r)} \quad (3.7)$$

Da das Hartree- und Austausch-Korrelations-Potential selbstkonsistent im Festkörper bestimmt werden soll, müssen die entsprechenden Beiträge der Valenzladungsdichte vom Pseudopotential abgezogen werden. Es ergibt sich somit ein drehimpulsabhängiges ionisches Pseudopotential:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}(r) - (V_H[n^{ps}(r)] + V_{xc}[n^{ps}(r)]) \quad (3.8)$$

Diesen Schritt bezeichnet man auch als lineares „*unscreening*“. Während die unscreening-Prozedur für das Hartreepotential exakt ist, macht man beim Austausch-Korrelations-Potential wegen seiner nichtlinearen Natur einen Linearisierungsfehler. Durch Summation über alle Drehimpulse l erhält man schließlich ein semilokales (d.h. lokal im Radialteil, aber nichtlokal im Winkelanteil), normerhaltendes Pseudopotential:

$$V^{ps} = \sum_l V_{ion,l}^{ps}(r) \mathcal{P}_l \quad (3.9)$$

Dabei ist $\mathcal{P}_l$ der Projektionsoperator auf die Drehimpulskomponente l . Dieses Pseudopotential hat die geforderten Eigenschaften: Es reproduziert nach Konstruktion in einer selbstkonsistenten Rechnung des Referenzatoms die atomaren Valenzeigenwerte $\varepsilon_{v,l}$. Außerdem sind die zugehörigen Pseudowellenfunktionen knotenlos, richtig normiert und stimmen im Valenzbereich mit den richtigen Wellenfunktionen überein.

Das Verfahren läßt sich problemlos relativistisch oder skalarrelativistisch verallgemeinern [Eng92]. In unserem Generierungsprogramm werden die effektiven Einteilchenzustände der Elektronen in einer selbstkonsistenten skalarrelativistischen [KH77] und nicht spinpolarisierten Rechnung bestimmt. Die skalarrelativistische Näherung (Scalar-Relativistic-Approximation: SRA) beinhaltet alle relativistischen Korrekturen bis auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Dies hat zur Folge, daß sowohl Drehimpuls als auch Spin gute Quantenzahlen bleiben. Da die relativistischen Korrekturen vor allem die weit unten liegenden Rumpfelektronen betreffen, kann man die Valenzelektronen in der Festkörperrechnung mit der nichtrelativistischen Schrödingergleichung behandeln.

Bei semilokalen Pseudopotentialen „*sieht*“ jede Drehimpulskomponente einer Wellenfunktion ein anderes Potential $V_{ion,l}^{ps}(r)$. Alle $V_{ion,l}^{ps}(r)$ zeigen das gleiche langreichweitige Coulombverhalten $\sim -\frac{2Z_v}{r}$. Aus diesem Grund ist es üblich, ein im Prinzip

frei wählbares, gemeinsames langreichweitiges lokales Potential $V_{loc}(r)$ abzuspalten:

$$\begin{aligned}\mathcal{V}^{ps} &= \sum_l V_{ion,l}^{ps}(r) \mathcal{P}_l \\ &= \sum_l V_{loc}(r) \mathcal{P}_l + \sum_l \Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l \\ &= V_{loc}(r) + \sum_l \Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l\end{aligned}\quad (3.10)$$

$$\Delta V_l^{SL}(r) = V_{ion,l}^{ps}(r) - V_{loc}(r) \quad (3.11)$$

Das Abspalten des lokalen Potentials $V_{loc}(r)$ ermöglicht es, dieses gemeinschaftliche Potential aus der Summe über alle Drehimpulse l herauszuziehen. Die Summation $\sum_l \mathcal{P}_l$ über die Projektionsoperatoren $\mathcal{P}_l$ geht somit über in die Identität. Die neuen semilokalen, l -abhängigen Potentiale $\Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l$ sind dann kurzreichweitig, d.h. sie sind nur im Rumpfbereich für $r < R_c$ von Null verschieden. Die Drehimpulsentwicklung wird üblicherweise bei einem maximalen $l = l_{max}$ abgebrochen, wobei als lokales Potential $V_{ion,l_{max}+1}^{ps}(r)$ gewählt wird. Diese Näherung ist gleichbedeutend mit $V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,l_{max}+1}^{ps}(r)$ für alle $l > l_{max}$:

$$\mathcal{V}^{ps} = V_{loc}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l \quad (3.12)$$

$$V_{loc}(r) = V_{ion,l_{max}+1}^{ps}(r) \quad (3.13)$$

Das Pseudopotential setzt sich also aus einem lokalen Anteil $V_{loc}(r)$ und einem semilokalen Anteil $\mathcal{V}^{SL} = \sum_{l=0}^{l_{max}} \Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l$ zusammen.

Es zeigt sich, daß die Entwicklung in Gleichung (3.12) sehr schnell konvergiert. In unseren Rechnungen mit Elementen der Gruppen III, IV und V ist $l_{max} = 1$ ausreichend. Das d -Potential wird also noch exakt berücksichtigt. Bei Übergangsmetallen wird üblicherweise $l_{max} = 2$ gewählt, für die $2p$ -Reihe des Periodensystems reicht üblicherweise $l_{max} = 0$. Diese Näherung kann durch Berücksichtigung weiterer Drehimpulskomponenten l auf einfache Weise verbessert werden.

Pseudopotentiale zu verschiedenen Drehimpulskomponenten l , die in unterschiedlichen Referenzkonfigurationen erzeugt worden sind, lassen sich problemlos miteinander kombinieren. Dies wird z.B. dann notwendig, wenn in der atomaren Grundzustandskonfiguration für höhere l -Komponenten keine gebundenen Valenzzustände existieren.

Der Transfer eines Pseudoatoms in andere chemische Umgebungen, wie z.B. in Moleküle und Festkörper, verursacht Änderungen in Potential, Ladungsdichte und Energieeigenwerten. Man kann jedoch zeigen, daß die hierdurch verursachten Feh-

ler ebenso wie der Fehler im Rahmen der „frozen-core“ Näherung nur in zweiter Ordnung von diesen Änderungen abhängt [vBG80, YC82].

Es sei noch darauf hingewiesen, daß Bachelet, Hamann und Schlüter [BHS82] eine Liste von Standard-Potentialen erzeugt und parametrisiert haben. Diese Potentiale können z.B. als Referenz zum Vergleich mit selbsterzeugten Pseudopotentialen verwendet werden. Bachelet, Hamann und Schlüter haben bei der Erzeugung den Schwerpunkt auf größtmögliche Transferierbarkeit, d.h. relativ kleine Abschneideradien, gelegt. Dies hat zur Folge, daß ihre Pseudopotentiale manchmal nicht optimal im Impulsraum konvergieren. Die Tabellierung der Pseudopotentiale durch BHS war ein wichtiger Schritt für die Pseudopotential-Methode, denn es entkoppelte Pseudopotentialrechnungen von der Erzeugung von ab-initio Pseudopotentialen. Mit dieser Arbeit wurde somit eine entscheidende Hemmschwelle für den Einstieg in die Pseudopotentialtheorie beseitigt [Sin94].

3.3 „Kleinman–Bylander“-Faktorisierung (Separabilität)

Das Aufsetzen der Kohn–Sham–Gleichungen im Impulsraum erfordert eine explizite Darstellung des nichtlokalen Pseudopotentials $\sum_{l=0}^{l_{max}} \Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l$ im Impulsraum. In den frühen Jahren der Anwendung nichtlokaler Pseudopotentiale wurden die Matrixelemente der nichtlokalen Pseudopotentiale ausgerechnet [IZC79], wie es bei einem „naiven“ Lösungsansatz auf der Hand liegt. Dieses Vorgehen ist für semilokale Potentiale wegen des Drehimpulsoperators sehr aufwendig:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{G}' | \Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int d^3r e^{i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} \Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l e^{-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{4\pi}{\Omega} (2l + 1) P_l(\cos \gamma_{\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} &\times \int_0^\infty r^2 dr j_l(|\vec{k} + \vec{G}'| r) \Delta V_l^{SL}(r) j_l(|\vec{k} + \vec{G}| r) \\ \langle \vec{r} | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Das Integral aus Gleichung (3.14) ist über den ganzen Raum auszuführen. Bei Ω handelt es sich um einen Normierungsfaktor für die ebenen Wellen (3.15). In der Anwendung der Pseudopotentiale ist dies das Volumen der Superzelle. Bei der Berechnung der Matrixelemente wurde die Darstellung der ebenen Wellen (B.36) durch Besselfunktionen $j_l(kr)$ und komplexe Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}})$, sowie die

Darstellung (B.34) der Legendre Polynome P_l durch komplexe Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}})$ ausgenutzt. Bei den Vektoren $\vec{G}$ handelt es sich um reziproke Gittervektoren (siehe Kapitel 4.1).

Es wären also im Computerprogramm $\frac{N_{\vec{G}}(N_{\vec{G}}+1)}{2}$ Matrixelemente auszurechnen und zu speichern, wobei $N_{\vec{G}}$ die Anzahl der ebenen Wellen ist.

Die Matrixvektormultiplikation skaliert mit $N_{\vec{G}}^2$, die traditionelle Eigenwertbestimmung sogar mit $N_{\vec{G}}^3$. Diese ungünstige Skalierung des Problems mit der Größe der Basis beschränkt selbst beim Einsatz moderner Supercomputer die Systemgröße auf Probleme, die in einer Basis der Größenordnung von etwa tausend ebenen Wellen darstellbar sind.

Dieses Skalierungsverhalten des Problems mit der Größe der Basis kann nach einer Idee von Kleinman und Bylander [KB82] durch eine Abbildung des semilokalen Pseudopotentials auf eine vollständig nichtlokale, d.h. separable Darstellung der Pseudopotentiale vermieden werden:

$$\Delta V_l^{SL}(r) \mathcal{P}_l \rightarrow \Delta \mathcal{V}_l^{KB} \quad (3.16)$$

$$= \sum_{m=-l}^l \frac{|\Delta V_l^{SL} \Psi_{lm}^{ps,ref}\rangle \langle \Psi_{lm}^{ps,ref} \Delta V_l^{SL}|}{\langle \Psi_{lm}^{ps,ref} | \Delta V_l^{SL} | \Psi_{lm}^{ps,ref} \rangle} \quad (3.17)$$

Dabei ist

$$\langle \vec{r} | \Psi_{lm}^{ps,ref} \rangle = \frac{g_l^{ps,ref}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}}) \quad (3.18)$$

die Pseudowellenfunktion der jeweiligen Referenzkonfiguration. Die Anwendung dieses Potentials auf eine beliebige Wellenfunktion $\Psi_{lm}(\vec{r}) = \frac{g_l(r)}{r} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}})$ liefert wegen der Orthonormierung der Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{V}_l^{KB} \Psi_{lm}(\vec{r}) &= \delta_{l,l'} \Delta V_l^{SL}(r) \Psi_{lm}^{ps,ref}(\vec{r}) \\ &\times \frac{\int dr g_l^{ps,ref}(r) \Delta V_l^{SL}(r) g_l(r)}{\int dr g_l^{ps,ref}(r) \Delta V_l^{SL}(r) g_l^{ps,ref}(r)} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Insbesondere erhält man bei Anwendung auf die zur Konstruktion benutzte Pseudowellenfunktion (3.18) die folgende Identität:

$$\Delta \mathcal{V}_l^{KB} \Psi_{lm}^{ps,ref}(\vec{r}) = \delta_{l,l'} \Delta V_l^{SL}(r) \Psi_{lm}^{ps,ref}(\vec{r}) \quad (3.20)$$

Die neue separable Darstellung wirkt also auf die Referenzwellenfunktionen genauso wie die alte semilokale Darstellung. Damit sind alle Anforderungen an ein normerhaltendes Pseudopotential erfüllt.

Im folgenden soll die Darstellung und Erzeugung der Kleinmann-Bylander-Pseudopotentiale in unseren Computerprogrammen erläutert werden. Gleichung (3.17) kann wie folgt dargestellt werden:

$$\Delta V_l^{KB} = E_l^{KB} \sum_{m=-l}^{m=+l} |t_{lm}\rangle \langle t_{lm}| \quad (3.21)$$

Dabei ist zu beachten, daß der Nenner in Gleichung (3.18) wegen der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen sowie der Radialsymmetrie des Potentials $\Delta V_l^{SL}(r)$ von der Quantenzahl m unabhängig ist. Aus demselben Grund kann ein für alle m gleicher Normierungsfaktor aus dem Zähler von Gleichung (3.18) vor die Summe gezogen werden. Man erhält somit für $|t_{lm}\rangle$ in Ortsraumdarstellung:

$$\langle \vec{r} | t_{lm} \rangle := \frac{\langle \vec{r} | \Delta V_l^{SL}(r) \Psi_{lm}^{ps,ref}(\vec{r}) \rangle}{\sqrt{\langle \Psi_{lm}^{ps,ref}(\vec{r}) | \Delta V_l^{SL}(r) | \Delta V_l^{SL}(r) \Psi_{lm}^{ps,ref}(\vec{r}) \rangle}} \quad (3.22)$$

$$= \frac{t_l(r)}{r} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}}) \quad (3.23)$$

Die radialsymmetrische Funktion $t_l(r)$ stimmt also bis auf Normierung mit dem radialen Anteil $g_l^{ps,ref}(r)$ der Pseudowellenfunktion $\Psi_{lm}^{ps,ref}(\vec{r})$ überein. Der Vanderbilt-Gewichts-Faktor E_l^{KB} ergibt sich somit zu:

$$E_l^{KB} = \frac{\langle \Psi_{lm}^{ps,ref} | \Delta V_l^{SL} | \Delta V_l^{SL} \Psi_{lm}^{ps,ref} \rangle}{\langle \Psi_{lm}^{ps,ref}(\vec{r}) | \Delta V_l^{SL} | \Psi_{lm}^{ps,ref} \rangle} \quad (3.24)$$

$$= \frac{\int dr (g_l^{ps,ref}(r))^2 (\Delta V_l^{SL}(r))^2}{\int dr (g_l^{ps,ref}(r))^2 \Delta V_l^{SL}(r)} \quad (3.25)$$

Für die Matrixelemente des „Kleinman-Bylander“-Potentials im Impulsraum ergibt sich, wiederum unter Verwendung von (B.36), ebenfalls eine separable Darstellung:

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \Delta V_l^{KB} | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = E_l^{KB} \sum_{m=-l}^l \langle \vec{k} + \vec{G} | t_{lm} \rangle \langle t_{lm} | \vec{k} + \vec{G}' \rangle \quad (3.26)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | t_{lm} \rangle = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}(\Omega_{\vec{k}+\vec{G}}) \int_{\infty}^0 j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) t_l(r) r dr \quad (3.27)$$

Das Pseudopotential-Generierungsprogramm liefert die semilokalen Pseudopotentiale $\Delta V_l^{SL}(r)$ sowie die Pseudowellenfunktionen $g_l^{ps,ref}(r)$. Pseudopotentiale und

Pseudowellenfunktionen werden in einem Programm zur Analyse der logarithmischen Ableitungen auf „Ghost-states“ analog zu [GSS91] weiterverarbeitet. Im selben Programmlauf werden sowohl die Funktionen $t_l(r)$, als auch die Vanderbilt-Gewichts-Faktoren E_l^{KB} bestimmt. Die Funktionen $t_l(r)$ werden schließlich mit den Informationen über das radiale Gitter, welches zur Konstruktion der Pseudopotentiale verwendet wurde, an das Bandstrukturprogramm übergeben. Die Berechnung der $\langle \vec{k} + \vec{G} | t_{lm} \rangle$ erfolgt dann im Bandstrukturprogramm.

Der entscheidende Vorteil dieser Transformation ist die günstigere Skalierung mit N_G . So sind im Computerprogramm für die Potentialmatrix nur jeweils ein Vektor der Länge N_G pro Drehimpulskomponente l zu speichern, wenn man die Kugelflächenfunktionen aus (3.27) herauszieht und sie bei Bedarf heranmultipliziert. Bei Multiplikation des nichtlokalen Pseudopotentials mit einer beliebigen Wellenfunktion reduziert sich dies zu einer Vektor-Vektor-Multiplikation der Länge N_G .

Prinzipiell läßt sich so jedes semilokale Pseudopotential $\Delta V_l^{SL}(r)\mathcal{P}_l$ in ein separables Potential $\Delta \mathcal{V}_l^{KB}$ transformieren. Obwohl $\Delta \mathcal{V}_l^{KB}$ auf die Referenzwellenfunktionen identisch wirkt wie $\Delta V_l^{SL}(r)\mathcal{P}_l$, so ist die Wirkung auf beliebige Wellenfunktionen i.a. unterschiedlich. Bei der Konstruktion von separablen Pseudopotentialen ist besondere Vorsicht geboten, da sie unter Umständen ein sogenanntes „ghost-state“-Problem haben: „ghost-states“ sind zusätzliche Zustände mit Knoten im Rumpfbereich und niedrigeren Energien als die Valenzenergien des entsprechenden Zustandes zur zugehörigen Drehimpulskomponente l . Solche zusätzlichen Zustände sind unphysikalisch, und ein separables Pseudopotential, welches „ghost-states“ erzeugt, ist unbrauchbar. Es gibt jedoch verschiedene Möglichkeiten zur Lösung dieses Problems [BK90, GKS90, GSS91, SSO92].

Ergänzend sei noch erwähnt, daß man auch die semilokalen Pseudopotentiale auf Gridpunkten in eine separable Form „zwingen“ kann [GVM89]. Diese Näherung wird z.B. verwendet, wenn das zugehörige Kleinman-Bylander-Pseudopotential Ghost-States erzeugt. Die Anzahl der benötigten Gridpunkte liegt dabei typischerweise bei zehn bis zwanzig, wobei die Genauigkeit dieser Methode von der Anzahl der verwendeten Gridpunkte abhängt.

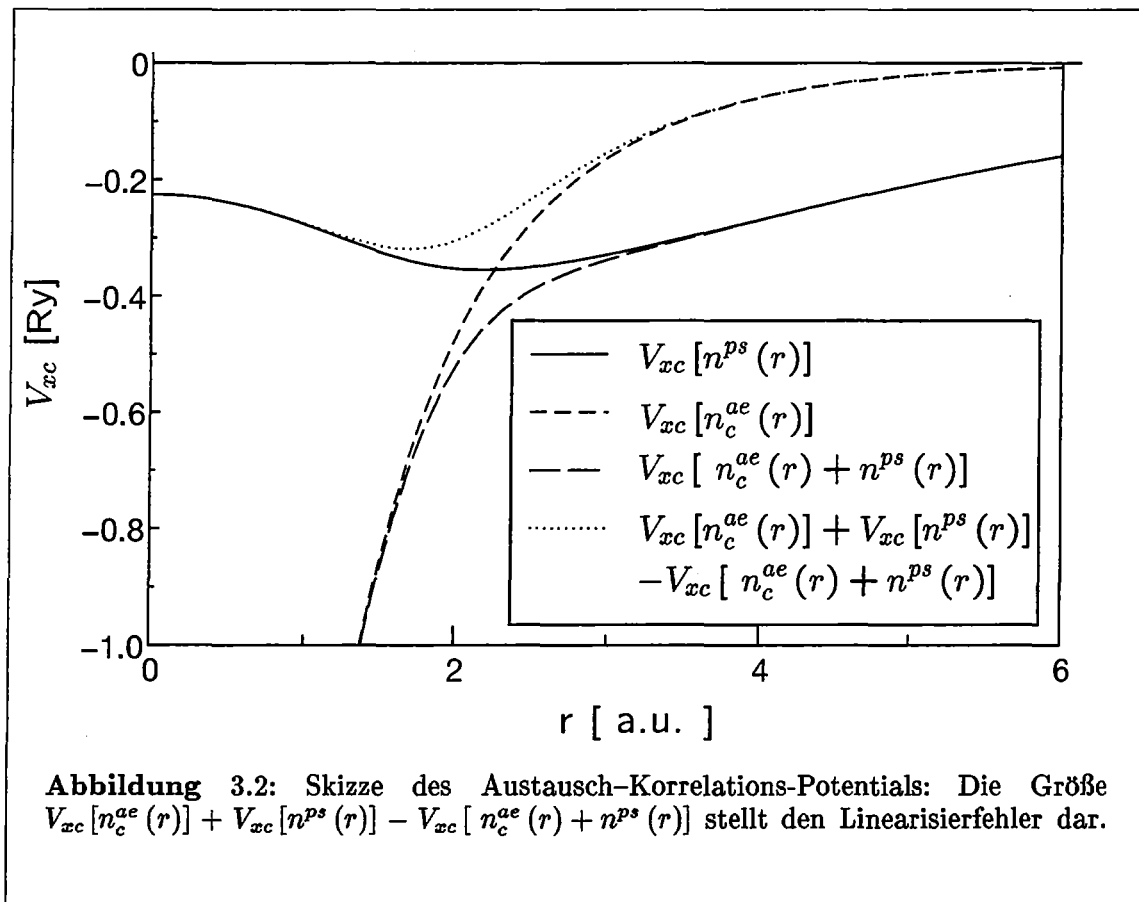
3.4 Partielle Core-Korrektur

In der Ableitung des Konzepts normerhaltender Pseudopotentiale in Kapitel 3.2 macht man bei der unscreening-Prozedur (3.8) eine lineare Näherung für das Aus-

tausch-Korrelations-Potential:

$$V_{xc} [n_c^{ae}(r) + n^{ps}(r)] \approx V_{xc} [n_c^{ae}(r)] + V_{xc} [n^{ps}(r)] \quad (3.28)$$

Diese Näherung ist exakt, wenn sich die Rumpfladungsdichte $n_c^{ae}(r)$ und die Pseudovalenzladungsdichte $n^{ps}(r)$ räumlich nicht überlappen. Daß dies nicht unbedingt der Fall sein muß, zeigt sich am Beispiel von Natrium in Abbildung 3.3. Der Linearisierungsfehler (siehe Abbildung 3.2) hat hier zur Folge, daß für Natrium die Gitterkonstante um etwa 11% zu klein herauskommt [Mor94]. Man kann zeigen, daß durch die Linearisierung die Bindung überschätzt wird, d.h. Bindungsenergien überschätzt und Bindungslängen unterschätzt werden [Eng92, Mor94].

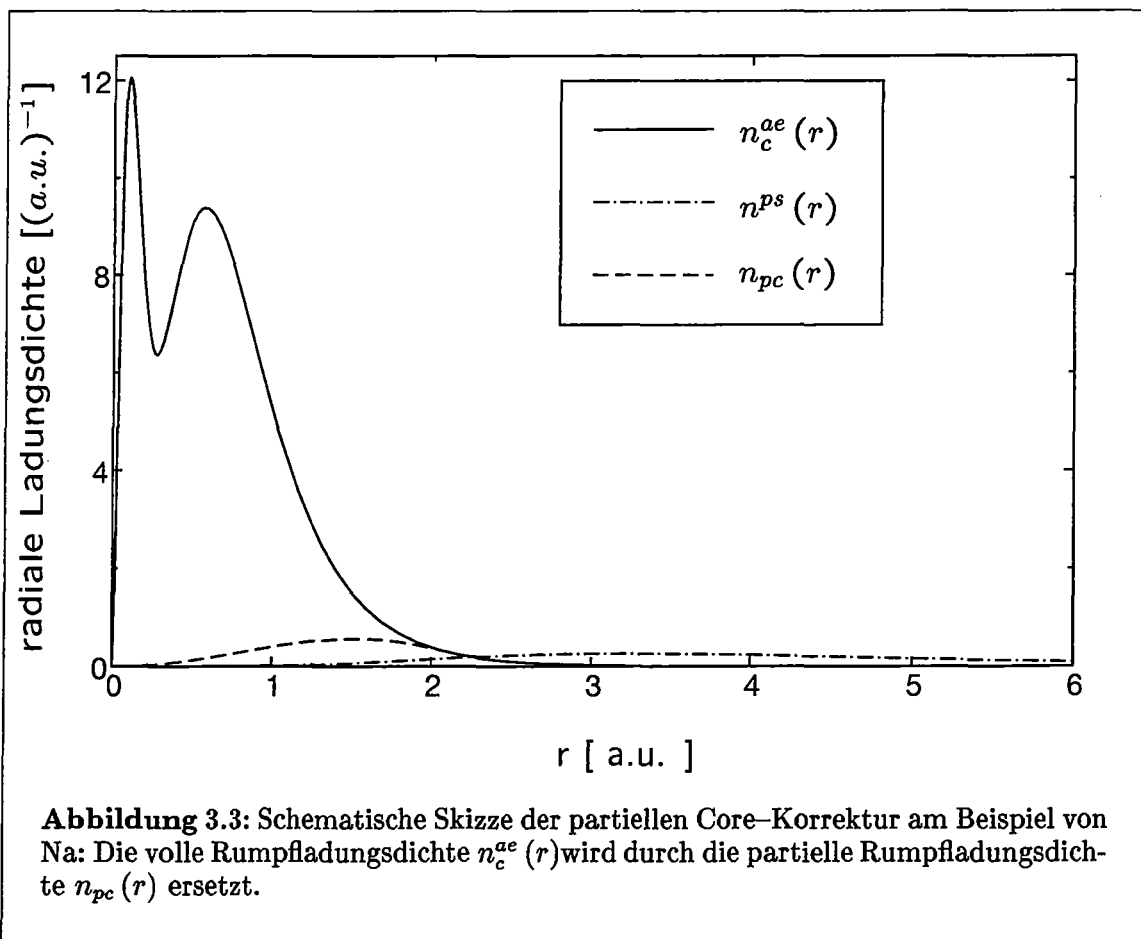


Die „einfachste“ Möglichkeit zur Eliminierung dieses Linearisierungsfehlers wäre ein unscreening des Pseudopotentials mit dem vollen Austausch-Korrelations-Potential $V_{xc} [n_c^{ae}(r) + n^{ps}(r)]$. Die volle Rumpfladungsdichte ist allerdings zu stark strukturiert, so daß deren Beschreibung im Impulsraum zu viele ebene Wellen erfordern würde. Nach einem Vorschlag von Louie, Froyen und Cohen [LFC82] reicht eine

partielle Rumpfladungsdichte $n_{pc}(r)$ bereits aus, den nichtlinearen Beitrag der vollen Rumpfladungsdichte zum Austauschkorrelationspotential zu berücksichtigen.

$$n_{pc}(r) = \begin{cases} A r \sin(Br), & \text{für } (n_c^{ae}(r) \geq \alpha_{pc} n^{ps}(r)) \quad \text{bzw. } (r < R_{pc}) \\ n_c^{ae}(r), & \text{für } (n_c^{ae}(r) < \alpha_{pc} n^{ps}(r)) \quad \text{bzw. } (r > R_{pc}) \end{cases} \quad (3.29)$$

Aus der Forderung nach stetiger Differenzierbarkeit von $n_{pc}(r)$ werden die Parameter A und B bestimmt. Mit einem einfachen Newtonverfahren läßt sich so immer eine knotenlose partielle Rumpfladungsdichte finden. Der Parameter α_{pc} bestimmt den Radius R_{pc} , für den die Anpassung erfolgt. Ein größerer Wert für α_{pc} bedeutet einen kleineren Radius R_{pc} und damit eine schärfere partielle Rumpfladungsdichte $n_{pc}(r)$, was deren Fourierdarstellbarkeit erschwert. In der Praxis erweist sich ein Wert von 2–3 für α_{pc} als ausreichend. Die partielle Core-Ladung ist in der Anwendung des Pseudopotentials die am stärksten strukturierte Größe, der Wert für α_{pc} bestimmt somit die in der Anwendung erforderliche Anzahl von ebenen Wellen.



Für die Konstruktion der Pseudopotentiale bedeutet dies lediglich, daß der „unscree-

ning“-Schritt (Gleichung 3.8) modifiziert werden muß. Die partielle Rumpfladung ist im Austauschkorrelationspotential zu berücksichtigen:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}(r) - (V_H [n^{ps}(r)] + V_{xc} [n_{pc}(r) + n^{ps}(r)]) \quad (3.30)$$

Die partielle Rumpfladung muß in einer selbstkonsistenten Anwendung des Pseudopotentials natürlich auch im Energiefunktional berücksichtigt werden:

$$E_{xc} [n^{ps}(r)] \longrightarrow E_{xc} [n_{pc}(r) + n^{ps}(r)] \quad (3.31)$$

$$V_{xc} (n^{ps}(r)) \longrightarrow V_{xc} (n_{pc}(r) + n^{ps}(r)) \quad (3.32)$$

Es ist zu beachten, daß bei der Anwendung des Pseudopotentials die Core-Ladungsdichte $n_{pc}(r)$ – im Gegensatz zu $n^{ps}(r)$ – eine feste Ladungsdichte ist, die nicht neu bestimmt wird.

Die partiellen Core-Ladungsdichten der einzelnen Atome müssen in der Anwendung an den Atomorten zentriert werden. Die gesamte partielle Core-Ladung ergibt sich aus der Superposition der Einzelbeiträge. Bei der Superposition der Einzelbeiträge gehen die Atomkoordinaten über die Strukturfaktoren explizit in die Austausch-Korrelations-Energie ein. Dies führt dazu, daß die Austausch-Korrelations-Energie bei Berücksichtigung der partiellen Core-Korrektur Beiträge zu den Hellman-Feynman-Kräften liefert.

Kapitel 4

Berechnung der Kräfte und Gesamtenergie

Die zentrale Größe der Dichtefunktionaltheorie ist die Ladungsdichte $n(\vec{r})$. Sie wird durch Minimierung des Funktional der totalen Energie $E_{tot}[n]$ bestimmt. Die totale Energie $E_{tot}[n]$ setzt sich aus der elektronischen Energie (Gleichung (2.12) bzw. Gleichung (2.46)) im Rahmen der LDA und der Ewald-Energie $E_{ion,ion}$ (4.147), aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung der Ionenrümpfe, zusammen. Die totale elektronische Energie wird innerhalb der elektronischen Selbstkonsistenzschleife in zwei Schritten ausgewertet. Im ersten Schritt werden die Einteilchenenergien des Kohn-Sham Operators (2.21) bestimmt. Die totale elektronische Energie wird im zweiten Schritt über Gleichung (2.38) bzw. über Gleichung (2.48) berechnet. Die Coulomb-Energie der Ionenrümpfe erhält man mittels Ewald-Summation (4.152). Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionenrümpfen wird durch Pseudopotentiale beschrieben (3.10) bzw. (3.21), die als externes Potential $V_{ext}(\vec{r})$ in Gleichung (2.13) eingehen. Das Pseudopotential setzt sich aus einem lokalen $V_{lok}(\vec{r})$ und einem nichtlokalen Anteil $\mathcal{V}_{NL}$ zusammen.

$$E_{tot}[n] = T_0[n] + E_{lok}[n] + E_{NL}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + E_{ion,ion} \quad (4.1)$$

Die totale Energie ist in unserem Fall die totale Energie einer Superzelle. Die Beiträge $E_{lok}[n]$, $E_H[n]$ und $E_{ion,ion}$ sind jeweils einzeln divergent. In der Summe kompensieren sich die Divergenzen jedoch zu einem endlichen Wert (siehe Kap. 4.9).

Der Hamiltonian für das Elektronensystem setzt sich demzufolge aus den entsprechenden einzelnen Beiträgen zusammen:

$$\mathcal{H} = -\Delta + V_{lok}(\vec{r}) + \mathcal{V}_{NL} + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

Die Hellman-Feynman-Kraft [Hel37, Fey39] auf das μ 'te Ion ergibt sich durch par-

tielles Ableiten des Energiefunktional nach den Atomkoordinaten $\vec{\tau}_\mu$ [IZC79].

$$\vec{F}^\mu = -\frac{\partial}{\partial \vec{\tau}_\mu} E_{tot}[n] = \vec{F}_{lok}^\mu + \vec{F}_{NL}^\mu + \vec{F}_{xc}^\mu + \vec{F}_{ion,ion}^\mu \quad (4.3)$$

Während die Kräfte vollständig im Impulsraum ausgewertet werden, wird das Matrixvektorprodukt $\mathcal{H}|\Psi\rangle$ teils im Orts- und teils im Impulsraum berechnet. Die Einzelbeiträge werden schließlich im Impulsraum gesammelt und addiert.

Die Auswertung der einzelnen Beiträge zur Kraft und Gesamtenergie soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

4.1 Superzellenmethode und ebene Wellen

Eine Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Festkörpern wäre praktisch unmöglich, wenn nicht die Gleichgewichtsstruktur der meisten Festkörper ein regelmäßiges Kristallgitter wäre. Die kleinste Struktureinheit des Kristalls ist die *Elementarzelle*. Die Aneinanderreihung der Elementarzellen füllt den Raum lückenlos. Dies hat zur Folge, daß das Gitter invariant ist gegenüber Translationen um Strecken, die ein ganzzahliges Vielfaches der Gitterperiode sind. Dies gilt jedoch nur für einen idealen Kristall. Für den unendlich ausgedehnten, idealen Kristall kann man sich durch die Einführung periodischer Randbedingungen auf die Beschreibung eines endlichen Bereichs beschränken.

In Wirklichkeit ist der unendlich ausgedehnte Kristall nur eine Idealvorstellung. Jede Probe ist zwangsläufig von endlicher Größe, womit die dreidimensionale Periodizität durch Oberflächen gestört ist. Weiterhin haben praktisch alle Festkörper strukturelle Fehler, wie z.B. Verunreinigungen und Defekte, welche die Periodizität stören. Solche Störungen sind die Ursache für viele physikalische Effekte, die man gerne beschreiben möchte. Als Beispiel sei der Transistor genannt, dessen Funktion erst durch die Dotierung ermöglicht wird.

Der gestörte Kristall läßt sich mittels *Superszellen* beschreiben. Eine Superszelle enthält einen möglichst großen Bereich des Kristalls inklusive Störung. Durch periodisches Aneinanderreihen dieser Superszellen erhält man wieder einen periodischen Kristall. Die Superszelle ist dabei möglichst groß zu wählen, damit Wechselwirkungen der Defekte mit ihren „Bildern“ in benachbarten Superszellen ausgeschlossen werden können. Die Vorteile einer periodischen Beschreibung des Festkörpers werden so künstlich erzwungen.

Die Superszelle wird durch drei linear unabhängige Basisvektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ aufgespannt. Das Volumen Ω der Superszelle ergibt sich somit als Spat-Produkt der

Basisvektoren:

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (4.4)$$

Man hat also die Kohn-Sham-Gleichungen (2.21) für ein zellperiodisches Potential zu lösen:

$$V(\vec{r}) = (\mathcal{T}_{\vec{R}} V)(\vec{r}) = V(\mathcal{T}_{-\vec{R}} \vec{r}) = V(\vec{r} - \vec{R}) \quad (4.5)$$

Der Translationsoperator $\mathcal{T}_{\vec{R}}$ beschreibt eine Verschiebung um einen Gittervektor $\vec{R}$. Gittervektoren sind alle ganzzahligen Linearkombinationen der drei Basisvektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$. Der Einfachheit halber wird eine einzige gemeinsame Schreibweise für den Translationsoperator $\mathcal{T}_{\vec{R}}$ benutzt, gleichgültig, ob er auf Operatoren, Potentiale, Wellenfunktionen oder Ortskoordinaten wirkt.

Die durch die Superzellenbeschreibung künstlich erzeugte Periodizität erlaubt nun die Anwendung des Blochschen Theorems [Blo28]. Dieses besagt, daß sich die Lösungen $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ einer Einteilchen-Schrödingergleichung zu einem gitterperiodischen Potential als Blochwellenfunktionen darstellen lassen, d.h. daß das Elektron durch eine gitterperiodisch modulierte ebene Welle repräsentiert wird. Eine Blochfunktion ist also das Produkt einer gitterperiodischen Funktion $u(\vec{r})$ mit einer ebenen Welle $\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i\vec{k}\vec{r}}$.

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{-i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r}) \\ \mathcal{T}_{\vec{R}} u(\vec{r}) &= u(\mathcal{T}_{-\vec{R}} \vec{r}) = u(\vec{r} - \vec{R}) = u(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Die Klassifizierung der Lösungen der Kohn-Sham Gleichungen (2.21) erfolgt nach den nach den Blochvektoren $\vec{k}$, deren Wertebereich die erste Brillouin-Zone ist, die Einheitszelle des reziproken Gitters, welches durch die reziproken Basisvektoren aufgespannt wird:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (4.7)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (4.8)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (4.9)$$

Die gitterperiodischen Funktionen $u(\vec{r})$ lassen sich in eine Fourier-Reihe von reziproken Gittervektoren entwickeln:

$$u(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} u(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.10)$$

Reziproke Gittervektoren $\vec{G}$ sind alle ganzzahligen Linearkombinationen der drei reziproken Basisvektoren $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ und $\vec{b}_3$.

Die Kombination der Superzellenmethode und der Pseudopotentialmethode legt die Verwendung eines Basissatzes von ebenen Wellen nahe. Die Superzellenmethode erlaubt die Darstellung der Wellenfunktionen durch Gleichung (4.6), während die Pseudopotentialmethode eine schnelle Konvergenz der Reihe (4.10) ermöglicht.

Für die Darstellung von Wellenfunktionen und Hamiltonian im Impulsraum wird eine Basis aus ebenen Wellen mit folgender Normierung gewählt:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \\ \langle \vec{k}' + \vec{G}' | \vec{k} + \vec{G} \rangle_{\Omega} &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\vec{k}' + \vec{G}')\vec{r}} e^{-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \delta_{\vec{k}' + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Die im Prinzip unendliche Fourierreihe über die Gittervektoren $\vec{G}$ wird bei einer endlichen Wellenzahl G_{max} abgeschnitten. Üblicherweise wird diese in Energieeinheiten angegeben:

$$E_{max} = G_{max}^2 \quad (4.12)$$

Die elektronischen Freiheitsgrade des unendlich ausgedehnten periodischen Festkörpers werden über die Translationssymmetrie und die Anwendung des Blochschen Theorems auf die Eigenwertspektren für die Blochvektoren $\vec{k}$ innerhalb der ersten Brillouin-Zone abgebildet. Deshalb führt die Bestimmung der Gesamtenergie, der Ladungsdichte oder der Kräfte eines Kristalls zu einer Integration über die Brillouin-Zone. Diese Integration wird numerisch durch eine gewichtete Summation über endlich viele, spezielle $\vec{k}$ -Punkte approximiert:

$$\int_{BZ} d^3k F(\vec{k}) \rightarrow \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} F(\vec{k}) \quad (4.13)$$

Die $\omega_{\vec{k}}$ sind dabei die Gewichte der ausgewählten $\vec{k}$ -Punkte. Dies entspricht einer Art dreidimensionalem Trapezverfahren, wobei die speziellen $\vec{k}$ -Punkte und Gewichte $\omega_{\vec{k}}$ nach dem Verfahren von Monkhorst und Pack [PM77] bestimmt werden.

4.2 Gittersummen und Strukturaktoren

Mehrere Anteile des Hamiltonians setzen sich aus Beiträgen der einzelnen Atome μ zusammen, die auf den Positionen $\vec{R} + \vec{\tau}_{\mu}$ sitzen und der Atomsorte $\alpha(\mu)$ angehören. Die $\vec{\tau}_{\mu}$ sind die Koordinaten der Atome in der Superzelle, die zum Gittervektor

$\vec{R}$ gehört. Bei der Bildung von Matrixelementen wird dann über das Volumen Ω einer Superzelle integriert. Dabei ergibt sich das Problem, daß man die „Schwänze“ des Potentials aus allen anderen Superzellen berücksichtigen muß. Glücklicherweise kann unabhängig von der speziellen Form der atomaren Beiträge die unendliche Summation über die Superzellen $\vec{R}$ und Integration über eine einzige Superzelle Ω durch eine Integration über den ganzen Raum ersetzt werden, da Blochfunktionen $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ (Gleichung (4.6)) Eigenfunktionen zum Translationsoperator $\mathcal{T}_{\vec{R}}$ sind:

$$\mathcal{T}_{\vec{R}}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\mathcal{T}_{-\vec{R}}\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}) \stackrel{(4.6)}{=} e^{i\vec{k}\vec{R}}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.14)$$

Läßt sich nun ein gittersymmetrischer Potentialoperator $\mathcal{V}$ als Gittersumme $\sum_{\vec{R}} \mathcal{T}_{\vec{R}}\tilde{\mathcal{V}}$ eines Potentialoperators $\tilde{\mathcal{V}}$ darstellen, so gilt unabhängig von der speziellen Struktur des Operators $\tilde{\mathcal{V}}$ für die Matrixelemente mit Blochfunktionen $\Psi_{\vec{k}}$ und $\Phi_{\vec{k}}$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\vec{k}} | \mathcal{V} | \Psi_{\vec{k}} \rangle_{\Omega} &= \sum_{\vec{R}} \langle \Phi_{\vec{k}} | \mathcal{T}_{\vec{R}} \tilde{\mathcal{V}} | \Psi_{\vec{k}} \rangle_{\Omega} = \sum_{\vec{R}} \langle \mathcal{T}_{-\vec{R}} \Phi_{\vec{k}} | \tilde{\mathcal{V}} | \mathcal{T}_{-\vec{R}} \Psi_{\vec{k}} \rangle_{\mathcal{T}_{\vec{R}}\Omega} \\ &\parallel \\ \langle \Phi_{\vec{k}} | \tilde{\mathcal{V}} | \Psi_{\vec{k}} \rangle_{\infty} &= \langle \Phi_{\vec{k}} | \tilde{\mathcal{V}} | \Psi_{\vec{k}} \rangle_{\sum_{\vec{R}} \mathcal{T}_{\vec{R}}\Omega} = \sum_{\vec{R}} \langle \Phi_{\vec{k}} | \tilde{\mathcal{V}} | \Psi_{\vec{k}} \rangle_{\mathcal{T}_{\vec{R}}\Omega} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Gleichungskette ist dabei von oben links im Uhrzeigersinn zu lesen.

Für den Spezialfall $|\Psi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k} + \vec{G}\rangle$ und $|\Phi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k} + \vec{G}'\rangle$ ergibt sich für die Matrixelemente des Potentialoperators:

$$\mathcal{V} = \sum_{\vec{R}} \mathcal{T}_{\vec{R}} \tilde{\mathcal{V}} \quad (4.16)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{V} | \vec{k} + \vec{G}' \rangle_{\Omega} = \langle \vec{k} + \vec{G} | \tilde{\mathcal{V}} | \vec{k} + \vec{G}' \rangle_{\infty} \quad (4.17)$$

Während die bisherige Beweiskette sowohl für lokale als auch nichtlokale Potentialoperatoren gilt, liefert bei einer Beschränkung auf rein lokale Operatoren das Einsetzen der Blochfunktionen $\Psi_{\vec{0}} = |\vec{G}\rangle$ sowie $\Phi_{\vec{0}} \equiv 1$ die Fouriertransformierte des Potentialoperators $\mathcal{V}$:

$$\langle \vec{G} | \mathcal{V} \rangle_{\Omega} = \langle \vec{G} | \tilde{\mathcal{V}} \rangle_{\infty} \quad (4.18)$$

Für beliebige Funktionen $f(\vec{r})$ ergibt sich folgende, von der speziellen Form des Integranden $f(\vec{r})$ unabhängige Gleichung:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \sum_{\vec{R}} \int_{\Omega} d^3r e^{i\vec{G}\vec{r}} f(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_{\mu}) &= \sum_{\mu} \sum_{\vec{R}} \int_{\Omega} d^3r \mathcal{T}_{\vec{R}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \mathcal{T}_{\vec{R}} f(\vec{r} - \vec{\tau}_{\mu}) \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\vec{R}} \int_{\mathcal{T}_{\vec{R}}\Omega} d^3r e^{i\vec{G}\vec{r}} f(\vec{r} - \vec{\tau}_{\mu}) = \sum_{\mu} \int_{\infty} d^3r e^{i\vec{G}(\vec{r} + \vec{\tau}_{\mu})} f(\vec{r}) \\ &= \sum_{\mu} e^{i\vec{G}\vec{\tau}_{\mu}} \underbrace{\int_{\infty} d^3r e^{i\vec{G}\vec{r}} f(\vec{r})}_{f(\vec{G})} = \sum_{\mu} \underbrace{e^{i\vec{G}\vec{\tau}_{\mu}}}_{s(\vec{G})} f(\vec{G}) \end{aligned} \quad (4.19)$$

Man kann also zusammenfassen: Läßt sich eine Funktion

$$F(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\vec{R}} f(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_{\mu}) \quad (4.20)$$

in Beiträge der einzelnen Gitterbausteine zerlegen, dann separiert die Funktion im Impulsraum in einen Formfaktor $f(\vec{G})$ und einen Strukturfaktor

$$S(\vec{G}) = e^{i\vec{G}\vec{\tau}_{\mu}}. \quad (4.21)$$

Der Formfaktor beschreibt die Funktion $f(\vec{r})$, also die Form der atomaren Einzelbeiträge, während in den Strukturfaktor lediglich die Gittersymmetrie eingeht.

Die Aufteilung in Form- und Strukturfaktoren findet man überall dort, wo Funktionen an den Atomorten positioniert werden. Als Beispiele sei der Input der Pseudo-Valenzladung als Startladungsdichte, die Konstruktion der partiellen Core-Ladungsdichten sowie das Aufsetzen des Pseudopotentials genannt. In all diesen Fällen werden im Setup die entsprechenden Formfaktoren berechnet und später mit den Strukturfaktoren multipliziert. Während die Formfaktoren während des gesamten Programmlaufs konstant bleiben, ändern sich die Strukturfaktoren bei den Molekulardynamik-Iterationen.

Die Strukturfaktoren spielen eine entscheidende Rolle bei der Berechnung der Hellmann-Feynman-Kräfte.

4.3 Hellmann-Feynman-Kräfte

Die Kräfte auf die Atome sind gegeben durch die Ableitung des Energiefunktionals $E_{tot}^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_{\mu}\}]$ nach den Atomkoordinaten $\vec{\tau}_{\mu}$. Dabei ist das Funktional $E_{tot}^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_{\mu}\}]$ definiert durch die Summe des Kohn-Sham-Funktionals (2.42) bzw. (2.48) und der Hartree-Energie der Ionen $E_{ion,ion}[\{\vec{\tau}_{\mu}\}]$:

$$E_{tot}^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_{\mu}\}] = E^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_{\mu}\}] + E_{ion,ion}[\{\vec{\tau}_{\mu}\}]. \quad (4.22)$$

Die Kraft auf das μ -te Atom ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\mu} &= \vec{F}_{\mu}^{el} + \vec{F}_{\mu}^{ion,ion} \\ &= -\frac{\delta E^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_{\mu}\}]}{\delta \vec{\tau}_{\mu}} - \frac{\delta E_{ion,ion}[\{\vec{\tau}_{\mu}\}]}{\delta \vec{\tau}_{\mu}} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Die Kraft zerfällt dabei in zwei Anteile. Der erste Summand $\vec{F}_{\mu}^{el}$ in Gleichung (4.23) beschreibt die durch die elektronische Struktur verursachte Kraft, der zweite Summand $\vec{F}_{\mu}^{ion,ion}$ hingegen die Ewald-Kraft, verursacht durch die Wechselwirkung der

Ionen. Während die Ewald-Kraft leicht zu berechnen ist (siehe Kapitel 4.8), stellt die elektronische Kraft aufgrund der impliziten Abhängigkeit der Ladungsdichte von den Atomkoordinaten $\vec{\tau}_\mu$ ein Problem dar:

$$\vec{F}_\mu^{el} = -\nabla_{\vec{\tau}_\mu} E^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_\mu\}] - \int d^3r \left[\frac{\partial E^{LDA}[n(\vec{r}), \{\vec{\tau}_\mu\}]}{\partial n(\vec{r})} \right] \nabla_{\vec{\tau}_\mu} n(\vec{r}) \quad (4.24)$$

Glücklicherweise ist die Funktionalableitung wegen des Extremalprinzips der Energie im Grundzustand eine Konstante (2.11) und kann vor das Integral gezogen werden. Vertauscht man desweiteren noch die Reihenfolge der Integration und Differenziation, und berücksichtigt die Ladungserhaltung (2.9), dann verschwindet der zweite Term in Gleichung (4.24):

$$\begin{aligned} \int d^3r \left[\frac{\partial E^{LDA}[n(\vec{r}), \{\vec{\tau}_\mu\}]}{\partial n(\vec{r})} \right] \nabla_{\vec{\tau}_\mu} n(\vec{r}) &= \mu \int d^3r \nabla_{\vec{\tau}_\mu} n(\vec{r}) \\ = \mu \nabla_{\vec{\tau}_\mu} \int d^3r n(\vec{r}) &= \underbrace{\mu \nabla_{\vec{\tau}_\mu} N}_{=0} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Insgesamt ergibt sich die Kraft – im elektronischen Grundzustand – aus der partiellen Ableitung des Energiefunktionals $E^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_\mu\}]$ nach den Atomkoordinaten $\vec{\tau}_\mu$:

$$\vec{F}_\mu^{el} = -\nabla_{\vec{\tau}_\mu} E^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_\mu\}] \quad (4.26)$$

Bei der partiellen Ableitung sind nur die explizit von den Atomkoordinaten abhängigen Terme zu differenzieren. Im Falle des elektronischen Funktionals $E^{LDA}[n, \{\vec{\tau}_\mu\}]$ gehen die Atomkoordinaten im Impulsraum lediglich über die Strukturformfaktoren ein.

4.4 Berechnung der Ladungsdichte

Wie in Kapitel 2.2 dargestellt setzt sich die Ladungsdichte $n(\vec{r})$ im Kohn-Sham-Formalismus aus den besetzten Wellenfunktionen zusammen:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \Psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad (4.27)$$

Die Besetzungszahlen sind durch die Fermi-Verteilung gegeben:

$$f(\varepsilon_{\vec{k}\nu}, T) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{k}\nu} - \varepsilon_F}{kT}} + 1} \quad (4.28)$$

Für die Darstellung der Eigenfunktionen im Impulsraum wird folgende Konvention gewählt:

$$\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}}^{G_{max}} \langle \vec{r} | \vec{k} + \vec{G} \rangle \langle \vec{k} + \vec{G} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}}^{G_{max}} c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \\ c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) &= \langle \vec{k} + \vec{G} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})\end{aligned}\quad (4.29)$$

Der obere Index G_{max} der $\vec{G}$ -Summation bedeutet, daß in unserer Näherung nur ebene Wellen zu $\vec{G}$ -Vektoren, die betragsmäßig kleiner als G_{max} sind, berücksichtigt werden. Die Eigenfunktionen $\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ sind orthogonal und werden im Zellvolumen Ω auf eins normiert:

$$\langle \Psi_{\vec{k}'\nu'} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} d^3r \Psi_{\vec{k}'\nu'}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}}^{G_{max}} c_{\vec{k}'\nu'}^*(\vec{G}) c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) = \delta_{\vec{k}'\vec{k}} \delta_{\nu'\nu} \quad (4.30)$$

Für die Ladungsdichte erhält man somit

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \Psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad (4.31)$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} \left(\sum_{\vec{G}'}^{G_{max}} c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\vec{r}} \right)^* \left(\sum_{\vec{G}}^{G_{max}} c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \right) \quad (4.32)$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{G_{max}} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) e^{-i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} \quad (4.33)$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}', \vec{G}+\vec{G}'}^{G_{max}} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G} + \vec{G}') e^{-i(\vec{G}')\vec{r}} \quad (4.34)$$

Damit ergibt sich für die Impulsraumformulierung der Ladungsdichte folgende Darstellung:

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.35)$$

mit der Normierung

$$n(\vec{G}) = \sqrt{\Omega} \langle \vec{G} | n \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} d^3r n(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.36)$$

$$= \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}'}^{G_{max}} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G} + \vec{G}') \quad (4.37)$$

$$N_v = \int_{\Omega} d^3r n(\vec{r}) = n(\vec{G})|_{\vec{G}=\vec{0}} \quad (4.38)$$

Da in Gleichung (4.31) wegen der Berechnung von $\Psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r})\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ auch Vektoren $|\vec{k} + \vec{G}| < 2G_{max}$ auftreten, ist die Ladungsdichte $n(\vec{G})$ in einem Bereich $|\vec{G}| < 2G_{max}$ zu berechnen.

Die Berechnung der Ladungsdichte im Impulsraum ist wegen der Doppelsumme über $\vec{G}$ und $\vec{G}'$ in Gleichung (4.32) extrem aufwendig. Aus diesem Grund ist vorteilhaft bei der Berechnung der Ladungsdichte die Konvolution (4.37) zu umgehen, und die Ladungsdichte im Realraum über Gleichung (4.27) zu berechnen. Da die Wellenfunktionen im Impulsraum vorliegen, müssen diese zuerst mittels FFT in den Realraum transformiert und die Ladungsdichte nach der Konstruktion schließlich in den Impulsraum zurücktransformiert werden:

$$c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) \xrightarrow{\text{FFT}} \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \xrightarrow{(4.31)} n(\vec{r}) \xrightarrow{\text{FFT}} n(\vec{G}) . \quad (4.39)$$

Programmetechnisch ist die Berechnung der Ladungsdichte wie folgt gelöst. Die Ladungsdichte $n(\vec{G})$ ist für $|\vec{G}| < 2G_{max}$ definiert, die Fourierkomponenten der Wellenfunktionen $c_{\vec{k}\nu}(\vec{G})$ sind jedoch nur für $|\vec{G}| < G_{max}$ bekannt. Aus diesem Grund werden die Fourier-Komponenten der Wellenfunktionen für $G_{max} < |\vec{G}| < 2G_{max}$ mit Nullen aufgefüllt. Die FFT der Wellenfunktion geschieht dann in einer Fourierbox mit $|\vec{G}| < 2G_{max}$ (dies entspricht einer doppelt so hohen Dichte von Ortsraumstützpunkten). Im Anschluß an die Berechnung der reellen Ladungsdichte, folgt die FFT der Ladungsdichte in den Impulsraum. Die Ladungsdichte ist nun im Impulsraum in einer Fourierbox von $|\vec{G}| < 2G_{max}$ definiert. Mit der Ladungsdichte sind auch die Potentiale in einer (in jeder Dimension!) doppelt so großen Fourierbox definiert.

4.5 Die kinetische Energie

Das Funktional der kinetischen Energie wechselwirkungsfreier Elektronen $T_0[n(\vec{r})]$ ist im Impulsraum diagonal. Dieser Beitrag zur Gesamtenergie wird deshalb direkt im Impulsraum ausgewertet.

$$T_0[n] = \langle \Psi | T_0 | \Psi \rangle_\Omega = \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \left\langle \Psi_{\vec{k}\nu} \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \Psi_{\vec{k}\nu} \right\rangle_\Omega \quad (4.40)$$

$$= \sum_{\vec{k}\nu} \sum_{\vec{G}} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} (\vec{k} + \vec{G})^2 c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}) c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) \quad (4.41)$$

$$\langle \vec{r} | T_0 | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} (\vec{k} + \vec{G})^2 c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) e^{-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad (4.42)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | T_0 | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} = (\vec{k} + \vec{G})^2 c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) \quad (4.43)$$

Die Matrixelemente der kinetischen Energie sind somit gegeben durch:

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | T_0 | \vec{k} + \vec{G} \rangle_{\Omega} = (\vec{k} + \vec{G})^2 \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \quad (4.44)$$

Einen Beitrag zur Kraft gibt es nicht, da die kinetische Energie nicht explizit von den Atomkoordinaten $\vec{r}_{\mu}$ abhängt.

$$-\frac{d}{d\vec{r}_{\mu}} \langle \Psi | T_0 | \Psi \rangle_{\Omega} = \vec{0} \quad (4.45)$$

4.6 Der lokale Anteil des Hamiltonians

Neben der kinetischen Energie, die diagonal im reziproken Raum ist, gibt es noch durch Potentiale verursachte Energiebeiträge. Die Potentialbeiträge werden in rein lokale und nichtlokale Potentiale zerlegt. Die lokalen Potentiale werden im Gegensatz zu den nichtlokalen Potentialen grundsätzlich im Realraum auf die Wellenfunktionen angewendet.

4.6.1 Der Hartree-Term

Die Hartree-Energie ist der Beitrag der Coulombwechselwirkung der Elektronen zum Energiefunktional:

$$E_H[n] = \int_{\Omega} d^3r \int_{\infty} d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.46)$$

$$= \frac{1}{2} \int_{\Omega} d^3r V_H[n(\vec{r})] n(\vec{r}) \quad (4.47)$$

Das Hartree-Potential ist gegeben durch:

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} E_H[n(\vec{r})] = 2 \int_{\infty} d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.48)$$

Für die Fourierdarstellung des Hartree-Potentials $V_H(\vec{r})$ wird folgende Normierung gewählt:

$$V_H(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.49)$$

$$V_H(\vec{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \langle \vec{G} | V_H \rangle_{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r V_H(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.50)$$

Die Poissonsgleichung (B.48)

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -8\pi n(\vec{r}) \quad (4.51)$$

ist im reziproken Raum diagonal. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft das Hartree-Potential $V_H(\vec{G})$ im Impulsraum aus der Ladungsdichte $n(\vec{G})$ zu bestimmen:

$$V_H(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \frac{8\pi}{G^2} n(\vec{G}) \quad (4.52)$$

Die Hartree-Energie kann direkt im Impulsraum ausgerechnet werden:

$$\langle \Psi | V_H | \Psi \rangle_\Omega = \frac{1}{2} \int_\Omega d^3r \left(\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}'} n(\vec{G}') e^{-i\vec{G}'\vec{r}} \right) \left(\sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \right) \quad (4.53)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}', \vec{G}} n(\vec{G}') V_H(\vec{G}) \int_\Omega d^3r e^{-i(\vec{G}+\vec{G}')\vec{r}} \quad (4.54)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}', \vec{G}} n(\vec{G}') V_H(\vec{G}) e^{-i\vec{G}'\vec{r}} \delta_{\vec{G}', \vec{G}} \quad (4.55)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) V_H(\vec{G}) \quad (4.56)$$

Für den Beitrag zum Matrixvektorprodukt ergibt sich:

$$\langle \vec{r} | V_H | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle = V_H(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad (4.57)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} \left(\sum_{\vec{G}'} V_H(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G} - \vec{G}') \right) e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (4.58)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | V_H | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle = \sum_{\vec{G}'} V_H(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (4.59)$$

Die Konvolutionsgleichung (4.59) für das Matrixvektorprodukt $\langle \vec{r} | V_H | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle$ wird im Ortsraum ausgerechnet:

$$\begin{pmatrix} V_H(\vec{G}) \\ c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{FFT}} \begin{pmatrix} V_H(\vec{r}) \\ \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \end{pmatrix} \xrightarrow{(4.57)} (V_H \Psi_{\vec{k}\nu})(\vec{r}) \xrightarrow{\text{FFT}} (V_H \Psi_{\vec{k}\nu})(\vec{G}) \quad (4.60)$$

Einen Beitrag zur Kraft gibt es nicht, da die Hartree-Energie nicht von den Strukturkonstanten und somit nicht explizit von den Atomkoordinaten $\vec{r}_\mu$ abhängt:

$$-\frac{\delta}{\delta \vec{r}_\mu} \langle \Psi | V_H | \Psi \rangle_\Omega = \vec{0} \quad (4.61)$$

Hartree-Energie und Hartree-Potential sind divergent, i.e. im Impulsraum ist die $\vec{G} = \vec{0}$ -Komponente divergent:

$$\frac{1}{2} n(\vec{G}) V_H(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} = \frac{N_v^2}{\Omega} \frac{4\pi}{G^2} \quad (4.62)$$

$$V_H(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} = \frac{1}{\Omega} \frac{8\pi}{G^2} N_v \quad (4.63)$$

Die $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente des Hartree-Potentials ist eine Konstante, d.h. sie definiert lediglich den Energienullpunkt. Sie kann also hier explizit zu Null gesetzt werden. An dieser Stelle wird somit auch die divergente $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente des Hartree-Potentials explizit zu Null gesetzt:

$$V_H(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} \stackrel{!}{\rightarrow} 0 \quad (4.64)$$

Möglich ist dies nur, weil der divergente Beitrag der $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente durch die entsprechenden divergenten Anteile des lokalen Pseudopotentials und der Ewaldsumme kompensiert wird. Dies wird in Kapitel 4.9 diskutiert.

4.6.2 Das lokale-Pseudopotential

Das lokale Potential $V_{lok}(\vec{r})$ setzt sich aus den radialsymmetrischen Beiträgen $V_{lok}^{\alpha(\mu)}$ der einzelnen Atome μ zusammen, die auf den Positionen $\vec{R} + \vec{\tau}_\mu$ sitzen und der Atomsorte $\alpha(\mu)$ angehören. Die $\vec{\tau}_\mu$ sind die Koordinaten der Atome innerhalb der Superzelle mit Gittervektor $\vec{R}$. Gemäß Kapitel 4.2 kann unabhängig von der speziellen Form des lokalen Potentials die Summation über die Superzellen $\vec{R}$ und das Integral über eine einzige Superzelle Ω durch eine Integration über den ganzen Raum ersetzt werden, wenn man vom Potential $V_{lok}(\vec{r})$ zum Potential $\tilde{V}_{lok}(\vec{r})$ übergeht:

$$V_{lok}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \mu} V_{lok}^{\alpha(\mu)}(|\vec{r} - (\vec{R} + \vec{\tau}_\mu)|) \quad (4.65)$$

$$\downarrow$$

$$\tilde{V}_{lok}(\vec{r}) = \sum_{\mu} V_{lok}^{\alpha(\mu)}(|\vec{r} - \vec{\tau}_\mu|) \quad (4.66)$$

Dabei ist folgender Energiebeitrag auszuwerten:

$$\langle \Psi | V_{lok}(\vec{r}) | \Psi \rangle_{\Omega} = \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu} \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \langle \Psi_{\vec{k}\nu} | V_{lok}^{\alpha(\mu)}(|\vec{r} - (\vec{R} + \vec{\tau}_\mu)|) | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} \quad (4.67)$$

$$\parallel$$

$$\langle \Psi | \tilde{V}_{lok}(\vec{r}) | \Psi \rangle_{\infty} = \sum_{\mu} \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \langle \Psi_{\vec{k}\nu} | V_{lok}^{\alpha(\mu)}(|\vec{r} - \vec{\tau}_\mu|) | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\infty} \quad (4.68)$$

Für den lokalen Anteil der Pseudopotentiale wird im Orts- und Impulsraum für die Fouriertransformation folgende Darstellung gewählt:

$$V_{lok}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{lok}(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} = \sum_{\vec{G}, \mu} S^{\mu}(\vec{G}) V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.69)$$

$$\begin{aligned} V_{lok}(\vec{G}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \langle \vec{G} | V_{lok} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \int_{\infty} d^3r \tilde{V}_{lok}(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \\ &= \sum_{\mu} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \langle \vec{G} | V_{lok}^{\alpha(\mu)}(|\vec{r} - \vec{\tau}_\mu|) \rangle_{\infty} = \sum_{\mu} S^{\mu}(\vec{G}) V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \end{aligned} \quad (4.70)$$

Das lokale Potential $V_{lok}(\vec{r})$ ergibt sich als Produkt der Formfaktoren

$$V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \langle \vec{G} | V_{lok}^{\alpha(\mu)} \rangle_{\infty} = \frac{1}{\Omega} \int_{\infty} d^3r V_{lok}^{\alpha(\mu)}(r) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.71)$$

und der Strukturfaktoren

$$S^{\mu}(\vec{G}) = e^{i\vec{G}\vec{\tau}_{\mu}}. \quad (4.72)$$

Das lokale Potential im Ortsraum wird demnach nicht über Gleichung (4.65) im Ortsraum ausgerechnet, sondern über Gleichungen (4.70) und (4.71) im Impulsraum und durch Rücktransformation in den Ortsraum.

$$V_{lok}^{\alpha}(\vec{r}) \xrightarrow{(4.71)} V_{lok}^{\alpha}(\vec{G}) \xrightarrow{(4.70)} V_{lok}^{\alpha}(\vec{G}) \xrightarrow{\text{FFT}} V_{lok}^{\alpha}(\vec{r}) \quad (4.73)$$

Werden die Atome bewegt, so ändern sich lediglich die Strukturkonstanten. Die Rechenzeit zur Bestimmung des Potentials $V_{lok}^{\alpha}(\vec{r})$ ist deshalb vernachlässigbar, wenn die Formfaktoren $V_{lok}^{\alpha}(\vec{G})$ bekannt sind. Da $V_{lok}^{\alpha}(r)$ radialsymmetrisch ist, kann $V_{lok}^{\alpha}(\vec{G})$ durch ein einfaches radiales Integral ausgerechnet werden und hängt nur von $G = |\vec{G}|$ ab:

$$V_{lok}^{\alpha}(\vec{G}) = \frac{4\pi}{\Omega} \begin{cases} \int_{\infty}^{\infty} r^2 dr V_{lok}^{\alpha}(r) j_0(Gr) & \text{für } (\vec{G} \neq \vec{0}) \\ \int_{\infty}^{\infty} r^2 dr V_{lok}^{\alpha}(r) & \text{für } (\vec{G} = \vec{0}) \end{cases} \quad (4.74)$$

$$j_0(Gr) = \frac{\sin(Gr)}{(Gr)} \quad (4.75)$$

Die ebene Welle $e^{i\vec{G}\vec{r}}$ wurde hier nach sphärischen Besselfunktionen $j_l(Gr)$ entwickelt (siehe Anhang B). Die Nullkomponente von $V_{lok}^{\alpha}(\vec{G})$ ist das mittlere Zellpotential von $V_{lok}^{\alpha}(\vec{r})$.

Der Beitrag des lokalen Potentials zum Energiefunktional $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle_{\Omega}$ ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H}_{lok} | \Psi \rangle_{\Omega} &= \sum_{\vec{k}\nu\mu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \langle \Psi_{\vec{k}\nu} | V_{lok}^{\alpha(\mu)} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\infty} \quad (4.76) \\ &= \sum_{\vec{G}''\vec{G}'} \sum_{\vec{k}\nu\mu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}'') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') \frac{1}{\Omega} \int_{\infty} d^3r e^{i(\vec{G}''-\vec{G}')\vec{r}} V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{r}-\vec{\tau}_{\mu}) \\ &= \sum_{\vec{G}''\vec{G}'} \sum_{\vec{k}\nu\mu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}'') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') S^{\mu}(\vec{G}''-\vec{G}') V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}''-\vec{G}') \\ &= \sum_{\vec{G}\vec{G}'} \sum_{\vec{k}\nu\mu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}+\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') S^{\mu}(\vec{G}) V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \\ &= \sum_{\vec{G}} \sum_{\mu} n^*(\vec{G}) S^{\mu}(\vec{G}) V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \quad (4.77) \end{aligned}$$

Die lokale Energie kann also mit Gleichung (4.77) direkt im Impulsraum ausgerechnet werden. Für ihre Berechnung ist lediglich die Kenntnis der Ladungsdichte $n^*(\vec{G})$ erforderlich, nicht jedoch die explizite Kenntnis aller Wellenfunktionen $\Psi_{\vec{k}\nu}$.

Der Beitrag des lokalen Potentials zum Matrix-Vektor-Produkt ergibt sich zu:

$$\langle \vec{r} | V_{lok} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} = V_{lok}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad (4.78)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\vec{G}', \vec{G}} \sum_{\mu} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} S^{\mu}(\vec{G}') V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}'') e^{-i(\vec{k} + \vec{G}' + \vec{G}'')\vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{\mu} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} S^{\mu}(\vec{G}') V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G} - \vec{G}') e^{-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \\ \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{lok} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} &= \sum_{\vec{G}'} \sum_{\mu} S^{\mu}(\vec{G}') V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G} - \vec{G}') \\ &= \sum_{\vec{G}'} V_{lok}(\vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G} - \vec{G}') \end{aligned} \quad (4.79)$$

Die Konvolutionssumme (4.79) für das Matrixvektorprodukt $\mathcal{H}_{lok} |\Psi_{\vec{k}\nu}\rangle$ wird – wie bei allen lokalen Potentialen – im Ortsraum (4.78) ausgerechnet:

$$\begin{pmatrix} V_{lok}(\vec{G}) \\ c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}) \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{FFT}} \begin{pmatrix} V_{lok}(\vec{r}) \\ \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \end{pmatrix} \xrightarrow{(4.78)} (V_{lok} \Psi_{\vec{k}\nu})(\vec{r}) \xrightarrow{\text{FFT}} (V_{lok} \Psi_{\vec{k}\nu})(\vec{G}) \quad (4.80)$$

Der Beitrag der lokalen Kraft zur Hellmann-Feynman-Kraft ergibt sich durch Ableiten der Gleichung (4.77) nach den Atomkoordinaten $\vec{r}_{\mu}$. Dabei hängen nur die Strukturfaktoren $S^{\mu}(\vec{G})$ explizit von den Atomkoordinaten $\vec{r}_{\mu}$ ab:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{\mu}} S^{\mu}(\vec{G}) = i\vec{G} S^{\mu}(\vec{G}) \quad (4.81)$$

Die Kraft auf das Atom mit den Koordinaten $\vec{r}_{\mu}$ ergibt sich somit zu:

$$\vec{F}_{lok}^{\mu} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{\mu}} \langle \Psi | \mathcal{H}_{lok} | \Psi \rangle_{\Omega} \quad (4.82)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{\mu}} \left(\sum_{\vec{G}} \sum_{\mu} n^*(\vec{G}) S^{\mu}(\vec{G}) V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \right) \\ &= \sum_{\vec{G}} -i\vec{G} n^*(\vec{G}) S^{\mu}(\vec{G}) V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \end{aligned} \quad (4.83)$$

Aufgrund der Faktorisierung des lokalen Potentials in Form- und Strukturfaktoren ist es günstig, sowohl das lokale Potential, wie auch die durch sie verursachte lokale Kraft im Impulsraum zu berechnen.

4.6.2.1 Berechnung der $V_{lok}^\alpha(\vec{G})$

Die lokalen Potentiale $V_{lok}^\alpha(r)$ haben aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung einen langreichweitigen Limes $\sim -\frac{2Z_v^\alpha}{r}$. Aus diesem Grund können die radialen Integrale aus Gleichung (4.74) nicht einfach numerisch ausgeführt werden. Die Nullkomponente $V_{lok}^\alpha(\vec{G} \rightarrow \vec{0})$ der Potentiale $V_{lok}^\alpha(\vec{G} \rightarrow \vec{0})$ divergiert sogar. Um diese Probleme zu beseitigen wird ein gemeinsamer, langreichweitiger Teil $V_{core}^\alpha(r)$ abgespalten und analytisch behandelt:

$$V_{lok}^\alpha(r) = V_{core}^\alpha(r) + \delta V_{lok}^\alpha(r) \quad (4.84)$$

Der kurzreichweitige Anteil $\delta V_{lok}^\alpha(r)$ kann nun problemlos mittels Gleichung (4.74) durch eine Simpson-Integration integriert werden:

$$\delta V_{lok}^\alpha(\vec{G}) = \frac{4\pi}{\Omega} \begin{cases} \int_0^\infty r^2 dr \delta V_{lok}^\alpha(r) j_0(Gr) & \text{für } (\vec{G} \neq \vec{0}) \\ \int_0^\infty r^2 dr \delta V_{lok}^\alpha(r) & \text{für } (\vec{G} = \vec{0}) \end{cases} \quad (4.85)$$

Für die langreichweitigen Anteile benutzen wir aus Konventionsgründen die in [BHS82] tabellierten Core-Potentiale $V_{core}^\alpha(r)$. Das elektrostatische Potential wird dabei durch zwei Gaußladungsdichten erzeugt, welche die positive Gesamtladung N_v^α enthält. Die langreichweitigen $V_{core}^\alpha(r)$ ergeben sich dann rein analytisch mit Hilfe der Poissongleichung (B.48):

$$\rho_{core}^\alpha(r) = N_v^\alpha \sum_{i=1}^2 c_i^\alpha \left(\frac{\alpha_i^\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha_i^\alpha r^2} \quad (4.86)$$

$$\rho_{core}^\alpha(\vec{G}) = N_v^\alpha \sum_{i=1}^2 c_i^\alpha e^{-\frac{G^2}{4\alpha_i^\alpha}} \quad (4.87)$$

$$\nabla^2 V_{core}^\alpha(\vec{r}) = 8\pi \rho_{core}^\alpha(\vec{r}) \quad (4.88)$$

$$V_{core}^\alpha(\vec{G}) = -\frac{8\pi}{\Omega} \frac{\rho_{core}^\alpha(\vec{G})}{G^2} \quad (4.89)$$

$$V_{core}^\alpha(r) = -\frac{2}{r} N_v^\alpha \sum_{i=1}^2 c_i^\alpha \text{erf}(\sqrt{\alpha_i^\alpha} r) \quad (4.90)$$

$$V_{core}^\alpha(\vec{G}) = -\frac{8\pi}{\Omega} \frac{N_v^\alpha}{G^2} \sum_{i=1}^2 c_i^\alpha e^{-\frac{G^2}{4\alpha_i^\alpha}} \quad (4.91)$$

Die $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente $\lim_{\vec{G} \rightarrow \vec{0}} V_{lok}^\alpha(\vec{G})$ muß gesondert behandelt werden, da die Grenzwerte $\lim_{\vec{G} \rightarrow \vec{0}} V_{core}^\alpha(\vec{G})$ divergieren:

$$\lim_{\vec{G} \rightarrow \vec{0}} V_{core}^\alpha(\vec{G}) = -\frac{8\pi}{\Omega} N_v^\alpha \left(\frac{1}{G^2} - \sum_{i=1}^2 \frac{c_i^\alpha}{4\alpha_i^\alpha} + \mathcal{O}(G^2) \right) \quad (4.92)$$

Damit ergibt sich für die $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente des gesamten lokalen Potentials:

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{G} \rightarrow \vec{0}} V_{lok}(\vec{G}) &= -\frac{8\pi}{\Omega} \left(\sum_{\mu} N_v^{\alpha(\mu)} \right) \frac{1}{G^2} \\ &+ \sum_{\mu} \left(\delta V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} + \frac{8\pi}{\Omega} N_v^{\alpha(\mu)} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{c_i^{\alpha(\mu)}}{4\alpha_i^{\alpha(\mu)}} \right) \right) \\ &+ \mathcal{O}(G^2) \end{aligned} \quad (4.93)$$

Unter Berücksichtigung von $n(0) = N_v$ ergibt sich die divergente $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente der lokalen Energie ergibt wie folgt:

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{G} \rightarrow \vec{0}} E_{lok}(\vec{G}) &= \lim_{\vec{G} \rightarrow \vec{0}} \left(\sum_{\mu} n^*(\vec{G}) S^{\mu}(\vec{G}) V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \right) \\ &= -\frac{8\pi}{\Omega} \frac{N_v^2}{G^2} \\ &+ \sum_{\mu} N_v \left(\delta V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} + \frac{8\pi}{\Omega} N_v^{\alpha(\mu)} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{c_i^{\alpha(\mu)}}{4\alpha_i^{\alpha(\mu)}} \right) \right) \\ &+ \mathcal{O}(G^2) \end{aligned} \quad (4.94)$$

Analog zur $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente der Hartree-Energie handelt es sich hier lediglich um einen konstanten Beitrag zur Energie, der an dieser Stelle explizit Null gesetzt wird. Gleiches gilt für die $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente des lokalen Potentials:

$$V_{lok}(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} \xrightarrow{!} 0 \quad (4.95)$$

Die Kompensation dieses Anteils mit den entsprechenden Energiebeiträgen der Hartree- und Ewald-Energie wird im Abschnitt (4.9) diskutiert.

4.6.3 Austausch und Korrelation

Die Austausch- und Korrelationsenergie wird in der lokalen Dichtenäherung beschrieben:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})] &= \int_{\Omega} d^3r (n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})) \epsilon_{xc}^{LDA}[n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})] \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} (n_{pc}^*(\vec{G}) + n^*(\vec{G})) \epsilon_{xc}(\vec{G}) \end{aligned} \quad (4.96)$$

$$\epsilon_{xc}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \epsilon_{xc}^{LDA}[n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})] e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.97)$$

$$n_{pc}(\vec{G}) + n(\vec{G}) = \int_{\Omega} d^3r (n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.98)$$

Die Austauschkorrelationsenergie wird über Gleichung (4.96) im Ortsraum ausgerechnet. $n_{pc}(\vec{r})$ ist die partielle Core-Ladungsdichte. Sie setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Atome $\alpha(\mu)$ an den Positionen $\vec{r}_\mu + \vec{R}$ zusammen und wird im Impulsraum berechnet:

$$\begin{aligned} n_{pc}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu} n_{pc}^{\alpha(\mu)}(\vec{r} - (\vec{r}_\mu + \vec{R})) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} n_{pc}(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \end{aligned} \quad (4.99)$$

$$\begin{aligned} n_{pc}(\vec{G}) &= \sum_{\mu} \int_{\infty} d^3r n_{pc}^{\alpha(\mu)}(\vec{r} - \vec{r}_\mu) e^{i\vec{G}\vec{r}} \\ &= \sum_{\mu} S^{\mu}(\vec{G}) n_{pc}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \end{aligned} \quad (4.100)$$

$$\frac{d}{d\vec{r}_\mu} n_{pc}(\vec{G}) = i\vec{G} S^{\mu}(\vec{G}) n_{pc}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \quad (4.101)$$

Die Fourierkomponenten der partiellen Core-Ladung $n_{pc}^{\alpha(\mu)}$ ergeben sich – analog zum lokalen Pseudopotential – zu:

$$n_{pc}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) = \frac{4\pi}{\Omega} \begin{cases} \int_{\infty} r^2 dr n_{pc}^{\alpha(\mu)}(\vec{r}) j_0(Gr) & \text{für } (\vec{G} \neq \vec{0}) \\ \int_{\infty} r^2 dr n_{pc}^{\alpha(\mu)}(\vec{r}) & \text{für } (\vec{G} = \vec{0}) \end{cases} \quad (4.102)$$

$$(4.103)$$

Der Beitrag zum Matrixvektorprodukt wird im Ortsraum ausgeführt:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | V_{xc} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} &= \left[\frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n] \right]_{n=n_{pc}(\vec{r})+n(\vec{r})} \langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle \\ &= V_{xc}[n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})] \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (4.104)$$

wobei das Austausch-Korrelations-Potential durch die Funktionalableitung des Energie nach der Ladungsdichte gegeben ist:

$$V_{xc}[n(\vec{r})] = \epsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{d\epsilon_{xc}^{LDA}}{dn}[n(\vec{r})] \quad (4.105)$$

Der Beitrag zur Hellman-Feynman-Kraft auf das Atom $\alpha(\mu)$ ergibt sich durch Ableiten der Austauschkorrelationsenergie nach der Atomkoordinate $\vec{r}_\mu$.

Da die Strukturfaktoren über die Konstruktion der partiellen Core-Ladung in die Austausch-Korrelationsenergie eingeht, gibt es einen zugehörigen Kraftbeitrag. Dieser Kraftbeitrag verschwindet für Atome ohne partielle Core-Korrektur. Der Kraftbeitrag wird im Impulsraum ausgewertet:

$$\vec{F}_{xc}^{\mu} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_\mu} E_{xc}[n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})] \quad (4.106)$$

$$\begin{aligned}
&= - \int_{\Omega} d^3r \frac{d}{dn_{pc}} \left\{ \epsilon_{xc}^{LDA} [n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})] (n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})) \right\} \frac{dn_{pc}}{d\vec{r}_{\mu}} \\
&= - \int_{\Omega} d^3r V_{xc} [n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})] \frac{dn_{pc}}{d\vec{r}_{\mu}} \\
&= \sum_{\vec{G}} -i\vec{G} V_{xc}^* (\vec{G}) S^{\mu} (\vec{G}) n_{pc}^{\alpha(\mu)} (\vec{G}) \quad (4.107)
\end{aligned}$$

$$V_{xc} (\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r V_{xc} [n_{pc}(\vec{r}) + n(\vec{r})] e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.108)$$

4.7 Der nichtlokale Anteil des Hamiltonians

Der nichtlokale Anteil des Hamiltonians verbraucht bei der Matrix-Vektor-Multiplikation sowie bei der Berechnung der Kraft den größten Anteil der Rechenzeit. Dieser Beitrag setzt sich ebenfalls, wie die Anteile der lokalen Pseudopotentiale, aus den einzelnen Atomen μ der Atomsorten $\alpha(\mu)$ zusammen, die an den Orten $\vec{R} + \vec{r}_{\mu}$ positioniert sind.

Völlig analog zum lokalen Potential kann auch hier die Summation über die Superszellen $\vec{R}$ und das Integral über eine einzige Superszelle Ω nach Gleichung (4.15) durch eine Integration über den ganzen Raum ersetzt werden:

$$\langle \Psi | \mathcal{V}_{NL} | \Psi \rangle_{\Omega} = \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu} \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \langle \Psi_{\vec{k}\nu} | \mathcal{T}_{\vec{R}+\vec{r}_{\mu}} \mathcal{V}_{NL}^{\alpha(\mu)} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} \quad (4.109)$$

$$\begin{aligned}
&\downarrow \\
\langle \Psi | \tilde{\mathcal{V}}_{NL} | \Psi \rangle_{\infty} &= \sum_{\mu} \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \langle \Psi_{\vec{k}\nu} | \mathcal{T}_{\vec{r}_{\mu}} \mathcal{V}_{NL}^{\alpha(\mu)} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\infty} \quad (4.110)
\end{aligned}$$

$$\mathcal{V}_{NL} = \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu} \mathcal{T}_{\vec{R}+\vec{r}_{\mu}} \mathcal{V}_{NL}^{\alpha(\mu)} \quad (4.111)$$

$$\begin{aligned}
&\downarrow \\
\tilde{\mathcal{V}}_{NL} &= \sum_{\mu} \mathcal{T}_{\vec{r}_{\mu}} \mathcal{V}_{NL}^{\alpha(\mu)} \quad (4.112)
\end{aligned}$$

Dabei ist $\mathcal{T}_{\vec{R}+\vec{r}_{\mu}}$ der Translationsoperator, der den nachfolgenden Potentialoperator $\mathcal{V}_{NL}^{\alpha(\mu)}$ um den Vektor $\vec{R} + \vec{r}_{\mu}$ verschiebt.

Im Computerprogramm sind zwei verschiedene Formen für das nichtlokale Potential implementiert. Dies sind zum einen die separablen KB-Potentiale $\mathcal{V}_{KB}$ und zum anderen semilokale BHS-Potentiale $\mathcal{V}_{SL}$, die mittels Gridpunktmethode auf eine separable Form gebracht werden. Aus Rechenzeitgründen werden routinemäßig die Kleinman-Bylander Potentiale verwendet, es sei denn, die Potentiale weisen Ghost-Bänder auf. In diesem Fall ist der Versuch, ein neues KB-Pseudopotential ohne Ghost-Bänder zu erzeugen, ratsam. Erst wenn dies nicht gelingt, ist es sinnvoll, zu

semilokalen BHS-Potentialen überzugehen. Eine Ausnahme bilden die tabellierten BHS-Potentiale [BHS82]. Da die entsprechenden Pseudowellenfunktionen beim Einlesen der BHS-Parameter unbekannt sind, ist eine Kleinman-Bylanderisierung nicht möglich. Aus diesem Grunde werden diese Potentiale semilokal verarbeitet.

4.7.1 Die separablen „Kleinman-Bylander“ Potentiale

Die KB Potentiale sind im Ortsraum separabel, d.h., sie lassen sich dort als Linearkombination von Projektionsoperatoren schreiben:

$$\mathcal{V}_{KB} = \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu} \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} E_l^{\alpha(\mu)} \mathcal{T}_{\vec{R}+\vec{\tau}_{\mu}} |t_{lm}^{\alpha(\mu)}\rangle \langle t_{lm}^{\alpha(\mu)}| \quad (4.113)$$

$$\downarrow$$

$$\tilde{\mathcal{V}}_{KB} = \sum_{\mu} \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} E_l^{\alpha(\mu)} \mathcal{T}_{\vec{\tau}_{\mu}} |t_{lm}^{\alpha(\mu)}\rangle \langle t_{lm}^{\alpha(\mu)}| \quad (4.114)$$

$$\mathcal{T}_{\vec{\tau}_{\mu}} t_{lm}^{\alpha(\mu)}(\vec{r}) = \frac{t_l^{\alpha(\mu)}(|\vec{r} - \vec{\tau}_{\mu}|)}{|\vec{r} - \vec{\tau}_{\mu}|} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}-\vec{\tau}_{\mu}}) \quad (4.115)$$

Dabei ist $\mathcal{T}_{\vec{\tau}_{\mu}}$ in Gleichung (4.114) der Translationsoperator, der die Kleinman-Bylander Pseudopotentiale (3.21) an die Atomorte $\vec{\tau}_{\mu}$ setzt. Auch im Impulsraum sind die KB Potentiale separabel. Dies wird unmittelbar einsichtig, wenn man die ebenen Wellen nach Besselfunktionen entwickelt (siehe Gleichung (B.35)):

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{T}_{\vec{\tau}_{\mu}} t_{lm}^{\alpha(\mu)} \rangle_{\infty} = i^l S^{\mu}(\vec{k} + \vec{G}) Y_{lm}(\Omega_{\vec{k}+\vec{G}}) t_l^{\alpha(\mu)}(\vec{k} + \vec{G}) \quad (4.116)$$

$$t_l^{\alpha}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \int_{\infty}^0 dr r t_l^{\alpha}(r) j_l(|\vec{k} + \vec{G}| r) \quad (4.117)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{V}_{KB} | \vec{k} + \vec{G}' \rangle_{\Omega} = \sum_{lm} \sum_{\mu} E_l^{\alpha(\mu)} T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) T_{lm}^{\mu*}(\vec{k}, \vec{G}') \quad (4.118)$$

$$T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) = S^{\mu}(\vec{G}) \mathcal{Y}_{lm}(\Omega_{\vec{k}+\vec{G}}) t_l^{\alpha(\mu)}(\vec{k} + \vec{G}) \quad (4.119)$$

In Gleichung (4.119) wird von der reellen Darstellung $\mathcal{Y}_{lm}$ der Kugelflächenfunktionen Gebrauch gemacht (B.26).

Für den separablen Beitrag zum Energiefunktional $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle_{\Omega}$ erhält man somit:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{V}_{KB} | \Psi \rangle_{\Omega} &= \sum_{\vec{k}\nu} \sum_{lm} \sum_{\mu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \left(\sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}) T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) \right) E_l^{\alpha(\mu)} \\ &\quad \times \left(\sum_{\vec{G}'} T_{lm}^{\mu*}(\vec{k}, \vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') \right) \end{aligned} \quad (4.120)$$

Das Matrix-Vektor-Produkt $\mathcal{H}|\Psi_{\vec{k}\nu}\rangle$ zum separablen Anteil wird im Impulsraum wie folgt ausgewertet:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \mathcal{V}_{KB} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} &= \sum_{lm} \sum_{\mu} \left(\sum_{\vec{G}'} T_{lm}^{\mu *}(\vec{k}, \vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') \right) E_l^{\alpha(\mu)} \\ &\quad \times \sum_{\vec{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \end{aligned} \quad (4.121)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{V}_{KB} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} = \sum_{lm} \sum_{\mu} T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) E_l^{\alpha(\mu)} \left(\sum_{\vec{G}'} T_{lm}^{\mu *}(\vec{k}, \vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') \right) \quad (4.122)$$

Das Matrix-Vektor-Produkt $\mathcal{H}|\Psi_{\vec{k}\nu}\rangle$ skaliert somit quadratisch mit der Anzahl der Atome. Die Ursache dieser Skalierung liegt einerseits in der expliziten Summation über alle Atome und andererseits in der Summation über die reziproken Gittervektoren. Die Anzahl der benötigten ebenen Wellen skaliert – bei gleichartigen Potentialen – linear mit der Anzahl der Atome. Bei Pseudopotentialen unterschiedlicher Glätte, wird die Größe des Basissatzes ausschließlich durch das tiefste Pseudopotential bestimmt. Das nichtlokale Pseudopotential wird als einziger Potentialanteil im reziproken Raum ausgeführt, was seine ungünstige Skalierung erklärt. In die lokalen Potentiale geht die Anzahl der Atome lediglich über die $\vec{G}$ -Summation ein.

Der Beitrag der separablen Kraft zur Hellman-Feynman-Kraft ergibt sich durch Ableiten der Gleichung (4.120) nach den Atomkoordinaten $\vec{r}_{\mu}$.

$$\begin{aligned} \vec{F}_{KB}^{\mu} &= -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{\mu}} \langle \Psi | \mathcal{V}_{KB} | \Psi \rangle_{\Omega} \\ &= -\sum_{\vec{k}\nu} \sum_{lm} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \left(\sum_{\vec{G}} i\vec{G} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}) T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) \right) E_l^{\alpha(\mu)} \\ &\quad \times \left(\sum_{\vec{G}'} T_{lm}^{\mu *}(\vec{k}, \vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') \right) + cc. \end{aligned} \quad (4.123)$$

$$\begin{aligned} &= -\sum_{\vec{k}\nu} \sum_{lm} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} \left(\sum_{\vec{G}} 2i\vec{G} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}) T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) \right) E_l^{\alpha(\mu)} \\ &\quad \times \left(\sum_{\vec{G}'} T_{lm}^{\mu *}(\vec{k}, \vec{G}') c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') \right) \end{aligned} \quad (4.124)$$

Alle separablen Beiträge, i.e. Energiebeitrag, Matrixvektorprodukt und Kraft, werden im Impulsraum ausgewertet.

Bei Verwendung des vierkomponentigen Vektors

$$S_{lm\vec{k}\nu}^{\mu} = \begin{pmatrix} \overset{o}{D}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu} \\ \vec{S}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu} \end{pmatrix} = \sum_{\vec{G}} \begin{pmatrix} 1 \\ -2i\vec{G} \end{pmatrix} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}) T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) \quad (4.125)$$

sowie

$$T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) = S^{\mu}(\vec{G}) \mathcal{Y}_{lm}(\Omega_{\vec{k}+\vec{G}}) t_l^{\alpha(\mu)}(\vec{k} + \vec{G}) \quad (4.126)$$

$$t_l^{\alpha}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \int_{\infty}^{\infty} dr r t_l^{\alpha}(r) j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) \quad (4.127)$$

lassen sich die einzelnen Beiträge wie folgt schreiben:

$$\langle \Psi | \mathcal{V}_{KB} | \Psi \rangle_{\Omega} = \sum_{\vec{k}\nu} \sum_{lm} \sum_{\mu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} E_l^{\alpha(\mu)} \overset{\circ}{D}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu} \overset{\circ}{D}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu*} \quad (4.128)$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \mathcal{V}_{KB} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} &= \sum_{lm} \sum_{\mu} E_l^{\alpha(\mu)} \overset{\circ}{D}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu*} \\ &\times \sum_{\vec{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \end{aligned} \quad (4.129)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{V}_{KB} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} = \sum_{lm} \sum_{\mu} E_l^{\alpha(\mu)} \overset{\circ}{D}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu*} T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) \quad (4.130)$$

$$\vec{F}_{KB}^{\mu} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{\mu}} (\langle \Psi | \mathcal{V}_{KB} | \Psi \rangle_{\Omega}) = \sum_{\vec{k}\nu} \sum_{lm} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} E_l^{\alpha(\mu)} \vec{S}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu} \overset{\circ}{D}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu*} \quad (4.131)$$

4.7.2 Semilokale Pseudopotentiale (Grid-Punkt-Verfahren)

Falls die Verwendung eines Kleinman-Bylander Pseudopotentials nicht möglich ist, muß auf semilokale Pseudopotentiale zurückgegriffen werden. Völlig analog zu allen anderen Potentialbeiträgen wird auch hier die Summation über alle Superzellen und die Integration über eine Superzelle durch ein Integral über den gesamten Raum ersetzt. Zu diesem Zweck muß man zum Potentialoperator $\tilde{\mathcal{V}}_{SL}$ übergehen:

$$\mathcal{V}_{SL} = \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu} \sum_{l=0}^{l_{max}} \mathcal{T}_{\vec{R}+\vec{r}_{\mu}} (V_l^{\alpha(\mu)} \mathcal{P}_l) \quad (4.132)$$

$$\begin{aligned} &\downarrow \\ \tilde{\mathcal{V}}_{SL} &= \sum_{\mu} \sum_{l=0}^{l_{max}} \mathcal{T}_{\vec{r}_{\mu}} (V_l^{\alpha(\mu)} \mathcal{P}_l) \end{aligned} \quad (4.133)$$

$$\mathcal{T}_{\vec{r}_{\mu}} (V_l^{\alpha(\mu)} \mathcal{P}_l) (\vec{r}) = V_l^{\alpha(\mu)} (\vec{r} - \vec{r}_{\mu}) \mathcal{P}_l(\Omega_{\vec{r}-\vec{r}_{\mu}}) \quad (4.134)$$

$\mathcal{P}_l$ ist der Projektor auf die Drehimpulskomponente l . Im Impulsraum ergibt sich bei Entwicklung der ebenen Wellen nach Besselfunktionen (siehe Gleichung (B.35)) folgende Darstellung:

$$\begin{aligned} &\langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{T}_{\vec{r}_{\mu}} (V_l^{\alpha(\mu)} \mathcal{P}_l) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle_{\infty} \\ &= S^{\mu}(\vec{G} - \vec{G}') \langle \vec{k} + \vec{G} | (V_l^{\alpha(\mu)} \mathcal{P}_l) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle_{\infty} \end{aligned} \quad (4.135)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m=-l}^l S^\mu(\vec{G}) \mathcal{Y}_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) S^{\mu*}(\vec{G}') \mathcal{Y}_{lm}(\vec{k} + \vec{G}') \\
&\quad \times \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} r^2 dr j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) V_l^{\alpha(\mu)}(r) j_l(|\vec{k} + \vec{G}'|r)
\end{aligned} \tag{4.136}$$

Dabei wurde von der reellen Darstellung $\mathcal{Y}_{lm}$ der Kugelflächenfunktionen Gebrauch gemacht (B.26).

Das Integral ist im Impulsraum nicht separabel. Die explizite Berechnung aller Elemente in Gleichung (4.136) kommt wegen des hohen Rechenzeit- und Speicherplatzbedarfs nicht in Betracht. Der Ausdruck (4.136) kann in eine separable Form gebracht werden, indem man beachtet, daß eine numerische Integration eine gewichtete Summation der Funktionswerte über endlich viele Stützpunkte bedeutet. Da die Rechenzeit für die Berechnung dieses Anteils linear mit der Anzahl der Stützstellen skaliert, ist es wichtig, mit möglichst wenig Stützstellen auszukommen. Wir benutzen deshalb das Gauß-Hermite-Integrationsschema (siehe Anhang B):

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr e^{-\beta r^2} f(r) = \sum_{i=1}^N \frac{\omega_{i,N}}{\sqrt{\beta}} f\left(\frac{r_{i,N}}{\sqrt{\beta}}\right) \tag{4.137}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr f(r) = \sum_{i=1}^N \frac{\omega_{i,N}}{\sqrt{\beta}} e^{r_{i,N}^2} f\left(\frac{r_{i,N}}{\sqrt{\beta}}\right) \tag{4.138}$$

Die Stützpunkte $r_{i,N}$ und die Gewichte $\omega_{i,N}$ liegen in tabellierter Form vor. Der Parameter β ist im Prinzip frei wählbar, es ist jedoch sinnvoll, ihn an die räumliche Ausdehnung der Potentiale anzupassen. Anhand der räumlichen Ausdehnung der tabellierten Pseudopotentiale nach Bachelet, Haman und Schlüter ([BHS82]) wird für jede Atomsorte α ein β^α bestimmt.

In unserem Fall braucht nur über die positiven Stützpunkte summiert zu werden, da das Integral nur über $r \geq 0$ auszuführen ist und der Integrand für $r = 0$ verschwindet. Dies sind $\hat{N} = \frac{N}{2}$ bzw. $\hat{N} = \frac{N+1}{2}$ Stützstellen, je nachdem ob, N gerade oder ungerade ist. In der Regel reichen 16–24 Stützpunkte aus, um die Integrale mit numerisch erreichbarer Genauigkeit zu bestimmen.

Damit läßt sich das Integral aus Gleichung (4.136) in separabler Form darstellen:

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{T}_{\vec{\tau}_\mu} (V_l^{\alpha(\mu)} \mathcal{P}_l) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle_\infty \tag{4.139}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^{\hat{N}} \sum_{m=-l}^l W_l^{\alpha(\mu)i} T_{lm}^{\mu i}(\vec{k}, \vec{G}) T_{lm}^{\mu i*}(\vec{k}, \vec{G}') \\
W_l^{\alpha i} &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \frac{\omega_{i,N}}{\sqrt{\beta^\alpha}} e^{r_{i,N}^2} \frac{r_{i,N}^2}{\beta^\alpha} V_l^\alpha\left(\frac{r_{i,N}}{\sqrt{\beta^\alpha}}\right)
\end{aligned} \tag{4.140}$$

$$T_{lm}^{\mu i}(\vec{k}, \vec{G}) = S^{\mu}(\vec{G}) \mathcal{Y}_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) j_l \left(|\vec{k} + \vec{G}| \frac{r_{i,N}}{\sqrt{\beta^{\alpha(\mu)}}} \right) \quad (4.141)$$

Völlig analog zum separablen Fall der KB Potentiale lassen sich so die semilokalen Beiträge zu Energiefunktional, Matrix-Vektor-Produkt und Kraft im Impulsraum auswerten. Die Gleichungen lassen sich ebenfalls unter Benutzung eines vierkomponentigen Vektors $\mathcal{S}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i}$ zusammenfassen:

$$\mathcal{S}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i} = \begin{pmatrix} \overset{\circ}{\mathcal{D}}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i} \\ \vec{\mathcal{S}}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i} \end{pmatrix} = \sum_{\vec{G}} \begin{pmatrix} 1 \\ -2i\vec{G} \end{pmatrix} c_{\vec{k}\nu}^*(\vec{G}) T_{lm}^{\mu i}(\vec{k}, \vec{G}) \quad (4.142)$$

Damit ergibt sich für die einzelnen Beiträge:

$$\langle \Psi | \mathcal{V}_{SL} | \Psi \rangle_{\Omega} = \sum_{\vec{k}\nu} \sum_{lmi} \sum_{\mu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} W_l^{\alpha(\mu)i} \overset{\circ}{\mathcal{D}}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i} \overset{\circ}{\mathcal{D}}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i*} \quad (4.143)$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \mathcal{V}_{SL} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} &= \sum_{lmi} \sum_{\mu} W_l^{\alpha(\mu)i} \overset{\circ}{\mathcal{D}}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i*} \\ &\times \sum_{\vec{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} T_{lm}^{\mu i}(\vec{k}, \vec{G}) e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \end{aligned} \quad (4.144)$$

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{V}_{SL} | \Psi_{\vec{k}\nu} \rangle_{\Omega} = \sum_{lmi} \sum_{\mu} W_l^{\alpha(\mu)i} \overset{\circ}{\mathcal{D}}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i*} T_{lm}^{\mu i}(\vec{k}, \vec{G}) \quad (4.145)$$

$$\vec{F}_{SL}^{\mu} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{\mu}} (\langle \Psi | \mathcal{V}_{SL} | \Psi \rangle_{\Omega}) = \sum_{\vec{k}\nu} \sum_{lmi} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} W_l^{\alpha(\mu)i} \vec{\mathcal{S}}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i} \overset{\circ}{\mathcal{D}}_{lm\vec{k}\nu}^{\mu i*} \quad (4.146)$$

Von der Struktur her unterscheidet sich der semilokale Fall vom separablen nur durch die zusätzliche Summation über die Gridpunkte $r_{i,N}$. Deshalb ist die Benutzung von semilokalen BHS Potentials auch $\hat{N}$ mal langsamer als die Anwendung von separablen KB Potentials, wobei $\hat{N}$ die Anzahl der Gauß-Hermite-Stützpunkte ist.

4.8 Die Ewaldenergie

Die Wechselwirkungsenergie der Ionenrümpfe aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung bezeichnet man auch als Ewaldenergie:

$$E_{ion,ion} = \sum_{\vec{R}} \sum_{\mu\mu'} \frac{Z^{\alpha(\mu)} Z^{\alpha(\mu')}}{|\vec{r}_{\mu} - (\vec{R} + \vec{r}_{\mu'})|} \left(1 - \delta_{\vec{r}_{\mu}, \vec{R} + \vec{r}_{\mu'}} \right) \quad (4.147)$$

$$= \sum_{\vec{G}} \sum_{\mu\mu'} Z^{\alpha(\mu)} Z^{\alpha(\mu')} \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi}{G^2} e^{-i\vec{G}(\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\mu'})} \quad (4.148)$$

Der Faktor $(1 - \delta_{\vec{\tau}_\mu, \vec{R} + \vec{\tau}_{\mu'}})$ schließt identische Ionenrümpfe aus der Doppelsummation aus.

Die Ewaldenergie ist divergent. Dies sieht man unmittelbar an der Divergenz der $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente, wenn man die Summation über die Gittervektoren $\vec{R}$ durch eine Summation im reziproken Gitter ersetzt (siehe Gleichung (B.41)).

Die $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponente ist eine Konstante, d.h. sie hängt weder von den Wellenfunktionen noch von den Atomkoordinaten ab. Sie wird gemeinschaftlich mit den divergenten Anteilen der Hartree-Energie und lokalen Pseudopotential-Energie in Abschnitt 4.9 behandelt. Sie wird an dieser Stelle explizit zu Null gesetzt:

$$E_{ion,ion}(\vec{G})|_{\vec{G}=\vec{0}} = \frac{1}{2} \frac{N_v^2}{\Omega} \frac{8\pi}{G^2} \xrightarrow{!} 0 \quad (4.149)$$

Die Gittersumme (4.147) kann in der Form

$$\begin{aligned} E_{ion,ion} &= \sum_{\mu\mu'} Z^{\alpha(\mu)} X(\vec{\tau}_\mu - \vec{\tau}_{\mu'}) Z^{\alpha(\mu')} \\ &= \sum_{\mu\mu'} Z^{\alpha(\mu)} X_{\mu\mu'} Z^{\alpha(\mu')} \end{aligned} \quad (4.150)$$

geschrieben werden. Zur Bestimmung des Faktors $X_{\mu\mu'}$ gibt es einen sehr eleganten Trick, die Ewald-Summation. Die Ewald-Summation (B.43) wird teils im Ortsraum und teils im reziproken Raum ausgeführt.

$$X_{\mu\mu'} = \sum_{\vec{R}} \frac{(1 - \delta_{\vec{\tau}_{\mu\mu'}, \vec{R}})}{|\vec{\tau}_{\mu\mu'} - \vec{R}|} \Big|_{\vec{\tau}_{\mu\mu'} = \vec{\tau}_\mu - \vec{\tau}_{\mu'}} \quad (4.151)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \frac{1}{G^2} \cos(\vec{G} \vec{\tau}_{\mu\mu'}) e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \\ &\quad + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}(\eta |\vec{\tau}_{\mu\mu'} - \vec{R}|)}{|\vec{\tau}_{\mu\mu'} - \vec{R}|} (1 - \delta_{\vec{\tau}_{\mu\mu'}, \vec{R}}) - 2 \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{\vec{\tau}_\mu, \vec{\tau}_{\mu'}} \end{aligned} \quad (4.152)$$

Der konvergenzerzeugende Faktor η wird dabei so gewählt, daß beide Teilsummen möglichst gleich schnell konvergieren, d.h. ungefähr gleich viele Summanden haben. Das Endergebnis muß jedoch selbstverständlich unabhängig vom jeweils gewählten η sein.

Die Ewaldkraft erhält man durch Ableiten der Ewaldenergie nach den Atomkoordinaten τ_μ :

$$-\frac{d}{d\vec{\tau}_\mu} \left(\sum_{\mu\mu'} Z^{\alpha(\mu)} Z^{\alpha(\mu')} X_{\mu\mu'} \right) = -2 \sum_{\mu'} Z^{\alpha(\mu)} \frac{d}{d\vec{\tau}_\mu} (X_{\mu\mu'}) Z^{\alpha(\mu')} \quad (4.153)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{d\vec{\tau}_\mu}(X_{\mu\mu'}) &= \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \frac{-\vec{G} \sin(\vec{G}\vec{\tau}_{\mu\mu'})}{G^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} \\
&+ \sum_{\vec{R}} \frac{\vec{\tau}_{\mu\mu'} - \vec{R}}{|\vec{\tau}_{\mu\mu'} - \vec{R}|^3} \left(1 - \delta_{\vec{\tau}_{\mu\mu'}, \vec{R}}\right) \\
&\times \left\{ \operatorname{erfc}(\eta |\vec{\tau}_{\mu\mu'} - \vec{R}|) + \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} |\vec{\tau}_{\mu\mu'} - \vec{R}| e^{-(\eta |\vec{\tau}_{\mu\mu'} - \vec{R}|)^2} \right\}
\end{aligned} \tag{4.154}$$

Die Teilsummen konvergieren exponentiell. Die Teilsumme im Ortsraum konvergiert exponentiell mit $\operatorname{erfc}(\eta R) \leq e^{-\eta^2 R^2}$, die im reziproken Raum mit $e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}$. Wie man an diesen beiden Faktoren sieht, bedeutet schnelle Konvergenz im Ortsraum, langsame Konvergenz im reziproken Raum und umgekehrt.

4.9 Die Beseitigung der Divergenzen

Die $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponenten der

- Hartree-Energie (4.62)

$$\frac{1}{2} n(\vec{G}) V_H(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} = \frac{N_v^2}{\Omega} \frac{4\pi}{G^2}, \tag{4.155}$$

- lokalen Pseudopotentialenergie (4.94)

$$\begin{aligned}
\lim_{\vec{G} \rightarrow \vec{0}} E_{lok}(\vec{G}) &= -\frac{8\pi}{\Omega} \frac{N_v^2}{G^2} \\
&+ \sum_{\mu} N_v \left(\delta V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} + \frac{8\pi}{\Omega} N_v^{\alpha(\mu)} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{c_i^{\alpha(\mu)}}{4\alpha_i^{\alpha(\mu)}} \right) \right) \\
&+ \mathcal{O}(G^2),
\end{aligned} \tag{4.156}$$

- und der Ewald-Energie (4.149)

$$E_{ion,ion}(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} = \frac{1}{2} \frac{N_v^2}{\Omega} \frac{8\pi}{G^2} \tag{4.157}$$

divergieren jede für sich. In der Summe konvergieren die divergenten Anteile jedoch. Übrig bleibt eine Konstante, die lediglich von den Pseudopotentialen abhängt.

$$\begin{aligned}
E_{lok}^0 &= \frac{N_v}{\Omega} \sum_{\mu} \int d^3r \left(V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{r}) + \frac{2N_v^{\alpha(\mu)}}{r} \right) \\
&= \sum_{\mu} N_v \left(\delta V_{lok}^{\alpha(\mu)}(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=\vec{0}} + \frac{8\pi}{\Omega} N_v^{\alpha(\mu)} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{c_i^{\alpha(\mu)}}{4\alpha_i^{\alpha(\mu)}} \right) \right) = N_v \alpha_1
\end{aligned} \tag{4.158}$$

Dieser konstante Energiebeitrag wird zum Energiefunktional addiert. Erst die Kompensation der divergenten Energiebeiträge rechtfertigt das Weglassen der entsprechenden $(\vec{G} = \vec{0})$ -Komponenten.

4.10 Impulsraumdarstellung des Hamiltonians

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die einzelnen Energieanteile und deren Beiträge zum Hamiltonian diskutiert. In diesem Abschnitt sollen die Beiträge zusammengefaßt werden. Die Hamiltonmatrix besitzt im Impulsraum folgende spezielle Struktur:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{k}) &= \langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{H} | \vec{k} + \vec{G}' \rangle_{\Omega} \\ &= |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta(\vec{G} - \vec{G}') + V_{Konv}(\vec{G} - \vec{G}') \\ &\quad + \sum_{\mu} \sum_{lm} E_l^{\alpha(\mu)} T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) T_{lm}^{\mu*}(\vec{k}, \vec{G}') \end{aligned} \quad (4.159)$$

Die kinetische Energie ist im Impulsraum diagonal (siehe Kapitel 4.5). Der zweite Summand

$$V_{Konv}(\vec{G} - \vec{G}') = V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{lok}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (4.160)$$

faßt alle lokalen Potentiale zusammen, d.h. das Hartreepotential V_H (siehe Kapitel 4.6.1), das lokale Pseudopotential V_{lok} (siehe Kapitel 4.6.2), sowie das Austauschkorrelationspotential V_{xc} (siehe Kapitel 4.6.3). Diese Beiträge sind im Ortsraum diagonal, und werden dort ausgewertet, um die dreidimensionale Konvolution im reziproken Raum zu umgehen. Der dritte Summand besteht aus einer Summe von dyadischen Produkten, die im Impulsraum ausgeführt werden.

Erst die spezielle Struktur der Hamiltonmatrix erlaubt die Berechnung von Systemen mit einigen tausend ebenen Wellen. Sie ermöglicht eine besonders effektive Matrix-Vektor-Multiplikation:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{G} | \mathcal{H} | \Psi_{\vec{k}} \rangle &= |\vec{k} + \vec{G}|^2 \langle \vec{k} + \vec{G} | \Psi_{\vec{k}} \rangle \\ &\quad + \int_{\Omega} \langle \vec{k} + \vec{G} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | V_{Konv} | \Psi_{\vec{k}} \rangle \\ &\quad + \sum_{\mu} \sum_{lm} E_l^{\alpha(\mu)} T_{lm}^{\mu}(\vec{k}, \vec{G}) \sum_{\vec{G}'} \{ T_{lm}^{\mu*}(\vec{k}, \vec{G}') \langle \vec{k} + \vec{G}' | \Psi_{\vec{k}} \rangle \} \end{aligned} \quad (4.161)$$

Die lokalen Potentiale werden generell im Ortsraum angewandt, die restlichen Anteile hingegen im reziproken Raum. Weil die unterschiedlichen Anteile in verschiedenen Räumen ausgewertet werden, spricht man auch von pseudospektralen Methoden.

4.11 Kraft und Gesamtenergie

Die Gesamtenergie pro Einheitszelle E_{tot} setzt sich aus dem elektronischen Anteil und der Ewald-Energie zusammen. Der elektronische Energiebeitrag zerfällt dabei in fünf Teilbeiträge

$$T_0[n] + E_{lok}[n] + E_{NL}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n],$$

die im Computerprogramm jedoch nicht einzeln ausgewertet werden. Der elektronische Energiebeitrag wird über Gleichung (2.48) bzw. (2.38) berechnet. Zu dieser Energie sind die Ewaldenergie E_{Ewald} (Gleichung (4.150)) und die von den lokalen Pseudopotentialen abhängige Konstante E_{lok}^0 (Gleichung (4.158)) zu addieren.

Insgesamt ergibt sich für die totale Energie der (j)-ten Selbstkonsistenziteration:

$$\begin{aligned} E_{tot}[n^{(j)}] = & 2 \sum_i f_i^{(j)} \epsilon_i^{(j)} + E_{Ewald} + E_{lok}^0 \\ & + \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) \left(\frac{1}{2} V_H^{(j)}(\vec{G}) - V_H^{(j-1)}(\vec{G}) \right) \\ & + \int d\vec{r} \left(n^{(j)}(\vec{r}) + n_{pc}(\vec{r}) \right) \epsilon_{xc} \left[n^{(j)}(\vec{r}) + n_{pc}(\vec{r}) \right] \\ & - \int d\vec{r} n^{(j)}(\vec{r}) V_{xc} [n^{(j-1)}(\vec{r}) + n_{pc}(\vec{r})] \end{aligned} \quad (4.162)$$

Die kinetische Energie sowie die Pseudopotential-Energie gehen über die Eigenwerte in die Energie ein. Die Hartree-Energie wird im Impulsraum berechnet, im Gegensatz zur Austausch-Korrelations-Energie, die im Ortsraum bestimmt wird. Die Hellmann-Feynman-Kräfte auf ein Atom μ erhält man durch Gradientenbildung der totalen Energie nach den Atomkoordinaten des Atoms. Die Kraft setzt sich dabei aus vier Anteilen zusammen, der Ewaldkraft $\vec{F}_{Ewald}^\mu$ (Gleichung (4.153)), der lokalen Pseudopotentialkraft $\vec{F}_{lok}^\mu$ (Gleichungen (4.83)), der nichtlokalen Pseudopotentialkraft $\vec{F}_{NL}^\mu$, d.h. entweder $\vec{F}_{KB}^\mu$ (4.131) oder $\vec{F}_{SL}^\mu$ (4.146)) sowie der Kraft $\vec{F}_{xc}^\mu$, die nur durch Berücksichtigung der partiellen Rumpfladung in E_{xc} entsteht (Gleichung (4.107)):

$$\vec{F}^\mu = \vec{F}_{Ewald}^\mu + \vec{F}_{lok}^\mu + \vec{F}_{NL}^\mu + \vec{F}_{xc}^\mu \quad (4.163)$$

Alle Kraftbeiträge, mit Ausnahme der Ewaldkraft, werden im Impulsraum bestimmt, weil sie dort leicht über die Ableitung der Strukturfaktoren bestimmt werden können. Die Ewaldkraft wird aufgrund der Ewald-Summations-Technik teils im Orts- und teils im reziproken Raum bestimmt. Die Hartree-Energie liefert keinen Beitrag zur Kraft, da die Strukturfaktoren nicht in den Hartree-Anteil eingehen.

Kapitel 5

Lösung der Kohn–Sham–Gleichungen

Die Berechnung der atomaren und elektronischen Struktur eines physikalischen Systems setzt sich aus drei Teilen zusammen:

- Berechnung der elektronischen Struktur
- Berechnung der Kräfte auf die Atome
- Relaxation der Atome in ihre Gleichgewichtslage

Die letzten Punkte benötigen bei der Verwendung der Pseudopotential-Methode vergleichsweise geringen Aufwand. Dies liegt daran, daß die Basis-Funktionen unabhängig von den Atomkoordinaten sind und somit keine Pulay-Kräfte [Pul69] auftreten, d.h. Kräfte die durch Ableiten des Basissatzes nach den Atomkoordinaten entstehen.

In typischen Programmläufen erfordert die Berechnung der elektronischen Struktur 95% der Rechenzeit. Effektive Strategien zur Programmoptimierung müssen somit bei der Berechnung der elektronischen Freiheitsgrade ansetzen.

Der Vorteil der nichtlokalisierten Basissätze, d.h. die Unabhängigkeit der Basisfunktionen von den Atomkoordinaten, sowie das Verschwinden von Pulay-Kräften, ermöglicht zwar einerseits die einfache Berechnung der Kräfte sowie das Bewegen der Atome, andererseits muß dies durch verhältnismäßig große Basissätze bezahlt werden. Zur Beschreibung von größeren Systemen mit vielen Atomen pro Einheitszelle oder Atomen mit tiefen Pseudopotentialen benötigt man leicht einige tausend ebene Wellen als Basisfunktionen.

Die Optimierung des Kohn-Sham-Energiefunktional über die Diagonalisierung des Hamiltonians führt somit auf Eigenwertprobleme, die mit traditionellen Methoden zur Diagonalisierung nicht mehr gelöst werden können. Einen Ausweg zeigten Car und Parrinello [CP85], als sie gleichzeitig drei Verbesserungen präsentierten, um sowohl Rechenzeit und als auch Speicherplatz zu sparen:

- Einführung von iterativen Methoden zur Lösung des elektronischen Eigenwertproblems
- gleichzeitige Berechnung der elektronischen und ionischen Freiheitsgrade
- Einführung der Fast-Fourier-Transformation (FFT) zur Berechnung der Produkte aus Hamiltonian und Wellenfunktionen

Obwohl der Car-Parrinello-Algorithmus in vieler Hinsicht weiterentwickelt wurde, wurden durch ihre Ideen der Anwendungsbereich Pseudopotentialmethode grundlegend erweitert.

In dem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Programm sind verschiedene Verfahren zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen verwirklicht [Ric93]. Implementiert ist das ursprüngliche Verfahren von Car und Parrinello [CP85], optional mit der semianalytischen Integration nach Payne et al. [PATV86], sowie der Davidson-Algorithmus [Dav75] zur iterativen Diagonalisierung des Hamiltonians, mit den Modifikationen nach Liu [Liu78] und Kosugi [Kos84]. Als Verfahren zur direkten Minimierung des Kohn-Sham-Energiefunktional wurde der Conjugate-Gradient-Algorithmus nach Payne [PTA⁺92] implementiert.

Der Davidson-Kosugi-Algorithmus hat sich als „Standardverfahren“ in unserer Arbeitsgruppe durchgesetzt. Ausschließlich er wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung der anderen Algorithmen in dieser Arbeit verzichtet. Für eine ausführliche Darstellung der anderen Algorithmen sei auf Referenz [Ric93] verwiesen.

5.1 Die klassische Methode

Das klassische Schema zur selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (5.1) startet mit einer geratenen Startladungsdichte $n_0(\vec{r})$. Aus dieser Startladungsdichte wird ein effektives Startpotential $V_{eff}[n_0(\vec{r})]$ konstruiert.

$$\left(-\partial_{\vec{r}}^2 + V_{eff}[n(\vec{r})] \right) \psi_{\nu}(\vec{r}) = \varepsilon_{\nu} \psi_{\nu}(\vec{r}) \quad (5.1)$$

Die Startladungsdichte kann in unserem Programm einerseits durch Einlesen der Pseudoladungsdichten und andererseits durch die Konstruktion von Gaußladungsdichten vorgegeben werden. Die atomaren Ladungsdichten sind an den Atomorten zu lokalisieren. Dies geschieht – völlig analog zum lokalen Pseudopotential – im Impulsraum durch Multiplikation der Ladungsdichte mit den entsprechenden Strukturfaktoren.

Nach der Berechnung des effektiven Potentials folgt die Berechnung der Matrixelemente des Hamilton-Operators in einer ebenen Wellen-Darstellung, oder anders ausgedrückt die Berechnung der Matrixelemente im Impulsraum. Nachdem der Hamilton-Operator in Matrixform abgelegt wurde, kann die Hamilton-Matrix durch den Aufruf einer Standard-Routinen zur Diagonalisierung beliebiger hermitescher Matrizen diagonalisiert werden. Auf allen Rechnern stehen entsprechende hochoptimierte Standard-Bibliotheken zur Verfügung (LAPACK, etc.)

Die Lösungen, also die Eigenvektoren¹ bestimmen eine neue Ladungsdichte, die i.a. mit der vorhergehenden nicht übereinstimmt. Die neue Ladungsdichte ist jedoch i.a. eine Verbesserung gegenüber der alten Ladungsdichte, so daß man sie im einfachsten Fall als Input für ein neues effektives Potential verwenden kann. In der Praxis gestaltet es sich leider nicht so leicht. Es zeigt sich, daß die neue Ladungsdichte häufig eine Überkorrektur der alten aufweist, so daß dieses Verfahren zu starken Oszillationen in der Ladungsdichte oder sogar zur Divergenz führt. Dieses Verhalten kann jedoch durch eine geeignete Dämpfung, die man durch geeignetes Mischen der Potentiale erreichen kann, verhindert werden.

Traditionelle Verfahren sind im Rahmen der Pseudopotentialmethode mit Impulsraumdarstellung jedoch nur sehr begrenzt einsetzbar. Typischerweise werden zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften etwa 150 – 200 ebene Wellen pro Atom benötigt, wenn man „gutmütige“ Pseudopotentiale voraussetzt. Der sinnvolle Einsatzbereich der direkten Verfahren liegt hingegen bei $N_G \times N_G$ -Matrizen der Größenordnung $N_G \sim 1000$, wobei N_G die Anzahl der ebenen Wellen ist. Mit traditionellen Methoden ist man also auf Systeme mit maximal 10-15 Atomen beschränkt, wenn man flache Pseudopotentiale voraussetzt. Die Ursache hierfür liegt im ungünstigen Skalierungsverhalten der traditionellen Verfahren, so steigt der benötigte Speicherplatz quadratisch mit der Anzahl N_G der ebenen Wellen an, da die Hamilton-Matrix explizit aufgebaut werden muß. Die Rechenzeit skaliert sogar kubisch mit der Anzahl der ebenen Wellen. Der sinnvolle Einsatzbereich für die traditionelle Methode liegt in unserem Programm erfahrungsgemäß bei Matrizen bis

¹Die Begriffe Eigenvektoren, Eigenzustände und Wellenfunktionen werden in diesem Kapitel synonym benutzt.

zur Größe $N_G \simeq 500 - 600$. Dies ist auch die Größenordnung der Hamiltonmatrix, die zur Vordagonalisierung für die iterativen Verfahren benutzt wird.

5.2 Iterative Diagonalisierung

Die zentrale Größe der Dichtefunktionaltheorie, die Ladungsdichte, wird aus den Quadraten der besetzten Eigenzustände des Hamiltonians aufgebaut. Die relativ hohe Anzahl von Basisfunktionen pro Atom, z.B. für Si etwa 150 ebene Wellen bei zwei besetzten Zuständen² pro Atom, führt zu beliebig großen Eigenwertproblemen, wobei üblicherweise nur die untersten 2 – 10% der Eigenwerte ε_ν und Eigenvektoren $|\psi_\nu\rangle$ bestimmt werden müssen. Für diese Problemklasse sind iterative Verfahren zur Matrixdiagonalisierung besonders geeignet.

Die iterativen Verfahren haben dabei folgenden Verlauf:

- „Raten“ der Startvektoren $|\psi_\nu\rangle^{(0)}$
- Berechnen der Matrix-Vektor-Produkte $|\mathcal{H}\psi_\nu\rangle^{(j)} = \mathcal{H}|\psi_\nu\rangle^{(j)}$
- Konstruieren von Korrekturvektoren $|\psi_\nu^{corr}\rangle^{(j)}$ aus den $|\mathcal{H}\psi_\nu\rangle^{(j)}$ und Test auf Konvergenz
- Berechnen neuer Startvektoren $|\psi_\nu\rangle^{(j+1)}$ für die nächste Iteration

Die rechenintensiven Schritte dieser Verfahren sind zum einen die Berechnung der Matrix-Vektor-Produkte, sowie die Konstruktion der Korrekturvektoren, da hier i.a. eine Orthonormierung erforderlich ist.

Wie in Kapitel 4 beschrieben, wird die Hamiltonmatrix für große Systeme nicht explizit im Speicher aufgesetzt. Der Grund liegt darin, daß iterative Verfahren nicht die Hamiltonmatrix sondern den Hamiltonoperator benötigen, d.h. ausschließlich in Form vom Matrix-Vektor-Produkten. Hierbei ist die spezielle Struktur des Hamiltonoperators, bestehend aus kinetischem Anteil, lokalem sowie nichtlokalem Potential, besonders nützlich:

$$\mathcal{H}_{\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'} = (\vec{k} + \vec{G})^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{lok}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \quad (5.2)$$

Insgesamt sind die Matrix-Vektor-Produkte mit allen drei Anteilen für sämtliche N_{state} Zustände auszuführen. Da die Matrix-Vektor-Produkte teils im Ortsraum und teils im Impulsraum ausgeführt werden, spricht man auch von pseudospektralen

²in einer nicht spinpolarisierten Rechnung

Verfahren. Die Teilprodukte skalieren wie folgt mit der Systemgröße, d.h. mit der Anzahl der Atome N_{at} :

- Die kinetische Energie wird im Impulsraum mit den Wellenfunktionen multipliziert. Sie ist dort diagonal, und erfordert $N_{\vec{G}}$ Multiplikationen pro Zustand. Da sowohl die Anzahl der ebenen Wellen $N_{\vec{G}}$ als auch die Anzahl der Zustände N_{state} proportional zur Anzahl der Atome N_{at} ist, skaliert dieser Anteil insgesamt mit N_{at}^2 .
- Das lokale Potential ist diagonal im Ortsraum und wird deshalb dort auf die Wellenfunktionen angewandt. Hierzu müssen Potential und Wellenfunktionen in den Ortsraum transformiert und das Ergebniss der Matrix-Vektor-Multiplikation in den Impulsraum rücktransformiert werden. Der rechenzeitintensivste Schritt ist hierbei die FFT (Fast-Fourier-Transformation), die mit $N_{\vec{G}} \log N_{\vec{G}}$ skaliert. Beachtet man, daß jeder Zustand fouriertransformiert werden muß, ergibt sich die Skalierung $N_{at}^2 \log N_{at}$ mit der Anzahl der Atome.
- Das nichtlokale Pseudopotential V_{NL} ist im Impulsraum separabel und wird dort auf die Wellenfunktionen angewandt. Für KB-Potentiale ist die Rechenzeit hierbei proportional zur Anzahl der ebenen Wellen $N_{\vec{G}}$, zur Anzahl der Atome N_{at} pro Einheitszelle und zur Anzahl der Drehimpulskomponenten $(l_{max} + 1)^2$. Für semilokale Pseudopotentiale kommt noch eine zusätzliche Skalierung mit der zur Darstellung des Potentials erforderlichen Anzahl der Gauß-Hermite-Integrationsstützstellen N_{GH} hinzu. Da auch dieser Anteil auf alle Zustände angewandt wird, folgt eine Skalierung von N_{at}^3 .

Die Orthonormierung skaliert mit $N_{state}^2 N_{\vec{G}}$, also ebenfalls kubisch N_{at}^3 mit der Anzahl der Atome pro Superzelle.

Ein wesentlicher Vorteil der iterativen Verfahren gegenüber dem klassischen Verfahren ist [Fur91, Ric93], daß neben der Ladungsdichte auch die Wellenfunktionen aus der vorhergehenden Iteration verwendet werden. Die Wellenfunktionen stellen i.a. eine sehr gute Näherung für die Eigenfunktionen des nächsten Schrittes dar. Desweiteren ist es bei den iterativen Verfahren nicht erforderlich, die Eigenvektoren bis auf Maschinengenauigkeit auszukonvergieren. Ausgehend von den „gerate-ten“ Startwellenfunktionen für die verschiedenen Zustände werden die Eigenwerte und Eigenfunktionen sukzessive von Iteration zu Iteration soweit verbessert, wie es der jeweils erreichten Genauigkeit der Ladungsdichte entspricht. Gerade in den ersten Selbstkonsistenzschritten ist es wenig sinnvoll, die Eigenvektoren bis auf Maschinengenauigkeit zu bestimmen, wenn die Ladungsdichte noch recht ungenau ist.

Die Anpassung der Genauigkeit der Matrixdiagonalisierung an die gerade erreichte Selbstkonsistenz erlaubt erhebliche Rechenzeiterparnisse.

Die Einzelheiten des in dieser Arbeit verwendeten Davidson-Kosugi-Algorithmus [Dav75, Liu78, Kos84, Ric93] werden im nun folgenden Abschnitt erläutert.

5.2.1 Davidson-Kosugi-Algorithmus

Eine Besonderheit des iterativen Verfahrens ist, daß sie von „geratenen“ Startvektoren ausgehen. Die Anzahl der benötigten Iterationen wird wesentlich durch eine sinnvolle Wahl dieser Startvektoren mitbestimmt. Ausgehend von diesen Startvektoren bestehen die iterativen Verfahren einerseits aus der Konstruktion von Korrekturvektoren und andererseits aus der Kombination des Startvektors und Korrekturvektors zu einem neuen, verbesserten Vektor.

Bei der Konstruktion von Korrekturvektoren spielt der Rayleigh-Quotient eine entscheidende Rolle:

$$\rho[\psi] = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (5.3)$$

Mit Hilfe des Rayleigh-Quotienten läßt sich das hermitesche Eigenwertproblem auf ein Optimierungsproblem abbilden, da dieser für die Eigenlösungen $|\psi_\nu\rangle$ des Hamiltonoperators $\mathcal{H}$ stationär wird. Der Rayleigh-Quotient übernimmt somit die Rolle der Zielfunktion des Optimierungsproblems.

Ist der Gradient einer Zielfunktion leicht zu bestimmen, so werden i.a. Gradientenverfahren zur Optimierung verwendet. Der Gradient gibt die Richtung des steilsten Anstiegs an, so daß man das nächste lokale Minimum erreicht, wenn man dem negativen Gradienten folgt. Der Gradient des Rayleigh-Quotienten

$$\left| \frac{\delta \rho[\psi]}{\delta \psi} \right\rangle = \frac{2 |\mathcal{R}[\psi]\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (5.4)$$

ergibt sich nach einer kurzen Rechnung zu:

$$|\mathcal{R}[\psi]\rangle = (\mathcal{H} - \rho[\psi]) |\psi\rangle \quad (5.5)$$

Durch das Residuum $|\mathcal{R}[\psi]\rangle$ ist die Richtung des Gradienten festgelegt und damit die Korrekturrichtung. Desweiteren liefert der Absolutbetrag des Residuums $|\mathcal{R}[\psi]\rangle$ ein direktes Maß für die Güte des approximierten Eigenwertes und Eigenvektors [Ric93]. Unterschreitet der Absolutbetrag ein vorgegebenes Kriterium, so wird der zugehörige Eigenvektor in unserem Computerprogramm als auskonvergiert betrachtet.

Die einfachste Methode ist es, dem negativen Gradienten in einem „Steepest-Descent-Algorithmus“ zu folgen. Dieses Verfahren ist bei entsprechend kleinen Schrittweiten

zwar extrem stabil, dafür jedoch i.a. nur langsam konvergent. Dieses Verfahren konvergiert ideal für isotrope Minima, wird allerdings zunehmend schlechter, je anisotroper die Minima sind. Anschaulich bedeutet dies in einem quadratischen, zwei-dimensionalen Minimum langsame Konvergenz für langgestreckte, schmale Täler. Oder mathematisch formuliert, für Operatoren mit einem weiten Eigenwertspektrum. Einen Ausweg liefert eine Abbildung von anisotropen Minima auf möglichst isotrope Minima. Diese Transformation der Zielfunktion erlaubt dann eine effektive Anwendung eines Steepest-Descent-Algorithmus. Genau dies ist das Prinzip der Präkonditionierung:

In der Umgebung eines Eigenvektors $|\psi_{i_0}\rangle$ und Eigenwerts ϵ_{i_0} läßt sich das Residuum linearisieren:

$$|\mathcal{R}[\psi]\rangle = |\mathcal{R}[\psi_{i_0} + \delta\psi]\rangle = (\mathcal{H} - \epsilon_{i_0})|\delta\psi\rangle + \mathcal{O}((\delta\psi)^2). \quad (5.6)$$

Dabei wurde die Eigenwertgleichung

$$|\mathcal{R}[\psi_{i_0}]\rangle = (\mathcal{H} - \epsilon_{i_0})|\delta\psi_{i_0}\rangle \quad (5.7)$$

berücksichtigt. Um einen guten Korrekturvektor $|\delta\psi\rangle$ zu erhalten, wird Gleichung (5.6) mit einer Approximation der Matrix $(\mathcal{H} - \rho[\psi])^{-1}$, dem „Präkonditionierer“, multipliziert.

Der Hamiltonian ist im reziproken Raum diagonal dominant. Dies liegt einerseits am quadratischen Anstieg der Diagonalelemente des Hamiltonians $\sim (\vec{k} + \vec{G})^2$, welcher von der kinetischen Energie herrührt, und andererseits an der schnellen Konvergenz der lokalen Pseudopotentiale $V_{lok}(\vec{G} - \vec{G}')$ im Impulsraum. Dies legt nahe, die Diagonale der Matrix $(\mathcal{H} - \rho[\psi])$ zu invertieren und diese Diagonalmatrix als Präkonditionierer zu verwenden. Dieser Präkonditionierer hat den Vorteil, daß er einfach zu programmieren ist und praktisch keine Rechenzeit und Speicherplatz verbraucht. Insgesamt ergibt sich somit der Korrekturvektor im Impulsraum zu:

$$c_{\vec{k}\nu}^{corr}(\vec{G}) = - \sum_{\vec{G}'} \frac{(\rho[\psi_{\vec{k}\nu}]\delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \mathcal{H}_{\vec{k},\vec{G}\vec{G}'})}{(\rho[\psi_{\vec{k}\nu}] - \mathcal{H}_{\vec{k},\vec{G}\vec{G}})} c_{\vec{k}\nu}(\vec{G}') \quad (5.8)$$

Der Index für den $\vec{k}$ -Vektor wird aus Gründen der Übersichtlichkeit im folgenden weggelassen, da die Lösung des Eigenwertproblems für jeden $\vec{k}$ -Punkt separat erfolgt.

Der zweite Schritt nach der Konstruktion der Korrekturvektoren ist die Berechnung einer neuen verbesserten Approximation des Eigenvektors. Die naheliegende

Methode ist es, den Korrekturvektor, gewichtet mit einer Schrittweite α , auf den Startvektor zu addieren:

$$|\psi_\nu\rangle^{(j+1)} = |\psi_\nu\rangle^{(j)} + \alpha |\psi_\nu^{korrr}\rangle^{(j)} \quad (5.9)$$

Dieses Verfahren wurde von Car und Parrinello [CP85] gewählt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß es bei zu kleiner Schrittweite α sehr langsam konvergiert, bei zu großer Schrittweite hingegen divergiert.

Eine wesentlich besseres Verfahren ist, es den Hamiltonian in einem Unterraum zu diagonalisieren, der sowohl Start- als auch die Korrekturvektoren enthält. Dies kann im Rahmen eines Rayleigh-Ritz Verfahrens dadurch geschehen, daß aus Start- und Korrekturvektoren mittels eines Gram-Schmidt Verfahrens eine Orthonormalbasis konstruiert wird und die Hamiltonmatrix bezüglich dieser Basis berechnet und diagonalisiert wird. Andererseits kann die Orthonormierung vermieden werden, indem die Überlappmatrix der Basisvektoren berücksichtigt wird. Dies führt zu einem verallgemeinerten Eigenwertproblem.

Die in unserem Computerprogramm implementierte Methode hat ihren Ursprung im Davidson-Algorithmus [Dav75], der jedoch nur für die Berechnung eines einzelnen Eigenwertes und Eigenvektors konzipiert war. Der Davidson-Algorithmus startet mit einem Startvektor für den gewünschten Eigenvektor. In jeder Iteration wird sukzessive jeweils ein Korrekturvektor hinzugefügt und die Matrix in dem jeweiligen Unterraum, aufgespannt durch Startvektor und Korrekturvektoren, diagonalisiert. Spätestens, wenn nach $N_G - 1$ Iterationen der gesamte Vektorraum aufgespannt ist, ist das Eigenwertproblem konvergiert. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß die Eigenwerte deutlich schneller konvergieren.

Wird mehr als ein Eigenvektor benötigt, so ist es uneffektiv den Davidson-Algorithmus auf jeden Eigenvektor anzuwenden. Einen Ausweg liefern Block-Algorithmen, in denen mehrere Eigenvektoren gleichzeitig bestimmt werden. Die Verallgemeinerung des Davidson-Algorithmus zu einem Block-Davidson-Algorithmus wurde von Liu [Liu78] geleistet. Im Gegensatz zum Davidson-Algorithmus startet man hier mit N_{state} Startvektoren, also für jeden Eigenvektor einen. Zusätzlich wird in jeder Iteration für jeden Eigenvektor ein entsprechender Korrekturvektor berechnet und dem Unterraum hinzugefügt. Dies hat zur Folge, daß die Dimension des Unterraums in jeder Iteration um die Zahl N_{state} wächst. Dieses „Aufblähen“ des Unterraums führt sehr schnell zu Speicherplatz- und Rechenzeitproblemen.

Einen Ausweg lieferte Kosugi [Kos84] mit der Idee, die Größe des Unterraums N_{sub} festzuhalten und alte Korrekturen zu verwerfen. Zu Beginn des Kosugi-Algorithmus ist die Größe des Unterraums N_{sub} zu wählen. Dabei ist zwischen Konvergenzra-

te und Speicherbedarf abzuwägen. Ein großes N_{sub} führt zu schneller Konvergenz bei hoher Speicherplatzanforderung und umgekehrt. Neben den N_{state} „geratenen“ Startvektoren wird der N_{sub} -dimensionale Unterraum mit kartesischen Einheitsvektoren aufgefüllt, die von Iteration zu Iteration durch Korrekturvektoren ersetzt werden. Sind alle Einheitsvektoren ersetzt, werden die jeweils ältesten Korrekturvektoren verworfen.

Insgesamt hat der in unserem Programm implementierte Kosugi-Algorithmus folgenden Verlauf [Ric93, Eng95]:

1. Initialisierung:

- (a) Berechne im ersten elektronischen Selbstkonsistenzschritt die Startwellenfunktionen $|\psi_\nu\rangle^{(0)}$ und Starteigenwerte $\varepsilon_\nu^{(0)}$ durch Diagonalisierung einer niedrigdimensionalen Unterraummatrix des Hamiltonian $\mathcal{H}$. In unserem Fall sind dies die niedrigsten Fourierkomponenten $\mathcal{H}_{\vec{G}\vec{G}}$, des Hamiltonian – typischerweise $N_{ini} \sim 500$.

Sonst nehme die Wellenfunktionen $|\psi_\nu\rangle$ aus dem letzten Selbstkonsistenzschritt und berechne die Starteigenwerte³ $\varepsilon_\nu^{(0)} = \langle \psi_\nu | \mathcal{H} | \psi_\nu \rangle$

- (b) Besetze die $N_{korr} = N_{sub} - N_{state}$ Korrekturvektoren $|\psi_\mu^{korr}\rangle$ im reziproken Raum mit Einheitsvektoren $(\Psi_\mu^{korr}(\vec{G}) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}_{N_{state}+\mu}})$.

2. Iteration:

Die N_{state} Eigenvektoren $|\psi_\nu\rangle^{(j)}$ und die N_{korr} Korrekturvektoren $|\psi_\mu^{korr}\rangle$ bilden eine Orthonormalbasis $\{|e_m\rangle, m = 1 \dots N_{sub}\}$ eines N_{sub} -dimensionalen Unterraum des reziproken Raumes.

- (a) Berechne die Residuen $|\mathcal{R}[\psi_\nu^{(j)}]\rangle = (\mathcal{H} - \varepsilon_\nu^{(j)}) |\psi_\nu\rangle^{(j)}$ und teste auf Konvergenz. Berechne dazu die Norm der Residuen $\|\mathcal{R}[\psi_\nu^{(j)}]\|$. Wenn die jeweilige Norm unter einer vorgegebenen Schranke liegt, ist der zugehörige Eigenvektor konvergiert. Markiere die konvergierten Wellenfunktionen. Falls alle Wellenfunktionen konvergiert sind, fahre fort mit (2e).
- (b) Berechne zu den noch nicht konvergierten Zuständen die neuen Korrekturvektoren $(\mathcal{D}_\mathcal{H} - \varepsilon_\nu^{(j)})^{-1} |\mathcal{R}[\psi_\nu^{(j)}]\rangle$, wobei $\mathcal{D}_\mathcal{H}$ die Diagonale der Hamiltonmatrix $\mathcal{H}$ ist. Ersetze die ältesten Korrekturvektoren $|\psi_\mu^{korr}\rangle$ durch die neuen.

³Die Eigenwerte aus dem letzten Selbstkonsistenzschritt werden nicht genommen, da sich der Hamiltonian $\mathcal{H}$ von Selbstkonsistenzschritt zu Selbstkonsistenzschritt ändert.

- (c) Konstruiere aus den Eigenvektoren $|\psi_\nu\rangle^{(j)}$ und den aktuellen Korrekturvektoren $|\psi_\mu^{korr}\rangle$ eine neue Orthonormalbasis $\{|e_m\rangle, m = 1 \dots N_{sub}\}$. Dazu müssen die neuen Korrekturvektoren auf die alten Eigenvektoren $|\psi_\nu\rangle^{(j)}$ und auf die nicht in (2b) ersetzten Korrekturvektoren orthonormiert werden.
- (d) Diagonalisierung die Unterraummatrix $\langle e_n | \mathcal{H} | e_m \rangle$:

$$\sum_{m=1}^{N_{sub}} \langle e_n | \mathcal{H} | e_m \rangle C_{mn} = \epsilon_n C_{nn}$$

Die Koeffizienten bzw. Eigenvektoren $C_{m\nu}$ werden zur Bestimmung der neuen approximierten Eigenvektoren $|\psi_\nu\rangle^{(j+1)}$ benutzt:

$$|\psi_\nu\rangle^{(j+1)} = \sum_{m=1}^{N_{sub}} C_{m\nu} |e_m\rangle, \quad \nu = 1 \dots N_{state}$$

Falls die vorgegebene maximale Anzahl an Iterationen noch nicht erreicht ist, fahre fort mit (2a).

- (e) Normiere die Wellenfunktionen $|\psi_\nu\rangle$, um Ladungsneutralität sicherzustellen.

Der Davidson-Algorithmus kann auf einfache Art und Weise für die Lösung von verallgemeinerten Eigenwertproblemen modifiziert werden [Mor90].

Sinnvolle Parameter für den Davidson-Algorithmus sind Unterraumgrößen N_{sub} von $2 \times N_{state}$ bis $3 \times N_{state}$. Als Default innerhalb des Selbstkonsistenzzyklus wird in dieser Arbeit $N_{sub} = 2 \times N_{state}$ verwendet. Falls der Algorithmus mit dieser Unterraumgröße schlecht konvergiert, ist es sinnvoll, auf größere Unterräume auszuweichen. Typischerweise werden drei bis fünf Davidson-Iterationen pro Selbstkonsistenzschritt gemacht. Dies gewährleistet einerseits, daß die Wellenfunktionen – gemessen an der Genauigkeit der Ladungsdichte – nicht zu genau bestimmt werden, und andererseits werden mögliche Ladungsdichteoszillationen durch Überkorrekturen gedämpft.

Bei der Bestimmung von Bandstrukturen ist die Ladungsdichte fest vorgegeben. Hier ist man also mit der Aufgabenstellung konfrontiert, die Eigenwerte zu dem fest vorgegebenen Potential zu bestimmen. Hierzu ist ratsam, den Unterraum relativ groß zu wählen, d.h. eine Unterraumdimension N_{sub} von $2 \times N_{state}$ bis $4 \times N_{state}$. Ein kritischer Punkt des Davidson-Kosugi-Algorithmus sollte an dieser Stelle erwähnt werden: Die Speicherplatzanforderungen sind deutlich größer als bei allen anderen implementierten Verfahren. Der Davidson-Algorithmus benötigt N_{sub} Vektoren, die

den Unterraum aufspannen, N_{sub} Vektoren für die entsprechenden Matrix-Vektor-Produkte sowie N_{state} Vektoren zur Konstruktion der Korrekturvektoren. Hinzu kommt die Unterraummatrix der Dimension N_{sub}^2 . Insgesamt liegt der Speicherbedarf also bei $(2 \times N_{sub} + N_{state}) \times N_{\tilde{G}} + N_{sub}^2$. Demgegenüber steht die Speicherplatzanforderung von $(2 \times N_{state}) \times N_{\tilde{G}}$ bzw. $(2 \times N_{state}) \times N_{\tilde{G}} + N_{sub}^2$ von Steepest Descent bzw. Conjugate Gradient.

Kapitel 6

Minimierung des Energiefunktional

Das Energiefunktional der DFT in der LDA hat zwei Arten von Freiheitsgraden:

- die elektronischen Freiheitsgrade, d.h. die Ladungsdichte $n(\vec{r})$, bzw. das effektive Potential $V_{eff}[n(\vec{r})]$
- die ionischen Freiheitsgrade, d.h. die Atomkoordinaten $\vec{\tau}_\mu$

Das Minimum des Energiefunktional soll bzgl. aller Freiheitsgrade bestimmt werden. Zur Lösung dieses Problems gibt es zwei verschiedene Strategien:

Zum einen können elektronische und atomare Freiheitsgrade simultan behandelt werden [CP85], d.h. es wechseln sich kleine elektronische und atomare Schritte ab. Dies hat zur Folge, daß die atomare Schrittweite sehr klein bleiben muß, damit die Elektronen in der Nähe der Born–Oppenheimer–Oberfläche bleiben.

Zum anderen gibt es die Möglichkeit, die elektronischen Freiheitsgrade nach jedem Molekulardynamikschritt voll auszukonvergieren und große atomare Schritte folgen zu lassen. Diese Strategie ermöglicht den Einsatz moderner Optimierungsverfahren zur atomaren Relaxation des Systems. In dieser Arbeit wurde der zweite Weg verfolgt.

Die Minimierung des Energiefunktional bzgl. atomarer und elektronischer Freiheitsgrade läßt sich derart formulieren, daß für beide Fragestellungen die gleichen Algorithmen verwendet werden können:

1. Die Minimierung des Energiefunktional

$$E_0[\vec{\tau}_\mu] = \min_{\{\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})\}} E_{LDA}[\vec{\tau}_\mu, \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})] \quad (6.1)$$

bzgl. der elektronischen Freiheitsgrade bei festen Atompositionen führt auf die selbstkonsistente Bestimmung der Grundzustandsladungsdichte $n_0(\vec{r})$ bzw. des Grundzustandspotentials $V[n_0(\vec{r})]$.

Der Selbstkonsistenzzyklus zur Lösung der Kohn–Sham Gleichungen definiert eine Abbildung $n(\vec{r}) \rightarrow F\{n(\vec{r})\}$ wie folgt:

$$\begin{pmatrix} n(\vec{r}) \\ V[n(\vec{r})] \end{pmatrix} \xrightarrow{(\mathcal{H}\Psi=\epsilon\Psi)} \{\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}), \epsilon_{\vec{k}\nu}\} \longrightarrow \begin{pmatrix} F\{n(\vec{r})\} := \sum_{\vec{k}\nu} \omega_{\vec{k}} f_{\vec{k}\nu} |\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})|^2 \\ \hat{F}\{V[n(\vec{r})]\} := V[F\{n(\vec{r})\}] \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

D.h., ausgehend von der Ladungsdichte $n(\vec{r})$ bzw. dem Potential $V[n(\vec{r})]$ werden die Kohn–Sham Gleichungen aufgestellt und gelöst. Die Lösungen der Kohn–Sham Gleichungen $\{\Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}), \epsilon_{\vec{k}\nu}\}$ bestimmen wiederum die neue Ladungsdichte.

Ist $n(\vec{r})$ die Ladungsdichte bzw. $V[n(\vec{r})]$ das Potential zu Beginn der Selbstkonsistenziteration, so ist die Ladungsdichte bzw. das Potential am Ende des jeweiligen Iterationsschritts durch $F\{n(\vec{r})\}$ bzw. $\hat{F}\{V[n(\vec{r})]\}$ gegeben. Die gesuchte Lösung ist der Fixpunkt der Abbildung $F\{n\}$ bzw. $\hat{F}\{V\}$. Die gesuchten Fixpunkte sind auch Nullstellen der modifizierten Funktionale $\mathcal{F}\{n\}$ bzw. $\hat{\mathcal{F}}\{V\}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{n_0\} &= F\{n_0\} - n_0 = 0 \\ \hat{\mathcal{F}}\{V[n_0]\} &= \hat{F}\{V[n_0]\} - V[n_0] = 0 \end{aligned} \quad (6.3)$$

2. Bei atomaren Strukturrelaxationen ist die LDA-Grundzustandsenergie bzgl. der Atomkoordinaten $\vec{\tau}_\mu$ zu minimieren:

$$E_{tot} = \min_{\{\vec{\tau}_\mu\}} E_0[\vec{\tau}_\mu] . \quad (6.4)$$

Dabei ist das Funktional von der Ladungsdichte unabhängig, da sich die Elektronen auf der Born–Oppenheimer–Oberfläche befinden sollen.

Die Energieminimierung ist gleichbedeutend mit der Bestimmung der Nullstellen der Energieableitung bzgl. der Atomkoordinaten:

$$\vec{\mathcal{F}}\{\vec{\tau}\} = -\frac{d}{d\vec{\tau}^i} E_0[\vec{\tau}^i] \Big|_{\vec{\tau}} \quad (6.5)$$

$$\vec{\mathcal{F}}\{\vec{\tau}_0\} = \vec{0} \quad (6.6)$$

Die Ableitung der Energie nach den Atomkoordinaten ist durch die Hellmann–Feynman–Kräfte gegeben. Wie zu erwarten, ist eine notwendige Bedingung für stabile Konfiguration durch das Verschwinden der Kräfte gegeben.

Die Ladungsdichte $n(\vec{r})$ bzw. das Potential $V[n(\vec{r})]$ sind im Computerprogramm auf endlich vielen Stützpunkten definiert. Somit ist durch Gleichung (6.3) ein $N_{\vec{r}}$ -dimensionales nichtlineares Gleichungssystem gegeben, dessen Nullstellen es zu bestimmen gilt. Gleichung (6.6) definiert ein nichtlineares Gleichungssystem der Dimension $N_{\vec{r}}$, wobei $N_{\vec{r}}$ die Anzahl der ionischen Freiheitsgrade, d.h. der Atomkoordinaten, bedeutet. Auch in diesem Fall sind die Nullstellen des Gleichungssystems zu bestimmen.

Bei der Berechnung des elektronischen Grundzustands $n_0(\vec{r})$ bzw. $V_0[n(\vec{r})]$ und der Bestimmung der atomaren Gleichgewichtsstruktur $\vec{r}_0$ handelt es sich also um gleichartige Probleme. Um eine einheitliche Notation für beide Probleme zu haben, werden Funktional und Fixpunkt im folgenden durch $\mathcal{F}\{x\}$, $F\{x\}$ und x_0 abgekürzt, die Dimension des Gleichungssystems mit N_x .

$$\mathcal{F}\{x\} = F\{x\} - x \quad (6.7)$$

$$\mathcal{F}\{x_0\} = F\{x_0\} - x_0 = 0 \quad (6.8)$$

Zur Lösung eines Systems von nichtlinearen Gleichungen sind iterative Verfahren notwendig, welche die gesuchte Lösung als Grenzwert einer Folge von Näherungen liefern.

Das einfachste, aber auch langsamste Verfahren zur Bestimmung von Nullstellen bzw. analog dazu die Bestimmung von Fixpunkten eines nichtlinearen Gleichungssystems ist das „simple mixing“. Trotz seiner stabilen Konvergenz wird es im Rahmen dieser Arbeit wegen seiner langsamen Konvergenz nicht benutzt.

Ist man in der Lage, die Jakobi-Matrix $\mathcal{J}\{x, x'\} = \frac{d}{dx'} \mathcal{F}\{x\}$ bzw. die inverse Jakobi-Matrix $[\mathcal{J}\{x, x'\}]^{-1}$ zu berechnen, so bietet sich die Methode nach *Newton-Raphson* an. Dieses Verfahren ist mindestens quadratisch konvergent und konvergiert unter sehr allgemeinen Voraussetzungen [Sch88].

Ist die Berechnung des Jacobian bzw. seiner Inversen zu aufwendig, bieten sich Quasi-Newton-Verfahren zur Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems an. In diesen Verfahren werden die Nullstelle bzw. der Fixpunkt x_0 sowie der inversen Jacobian $\mathcal{J}^{-1}$ simultan iterativ bestimmt. Quasi-Newton-Verfahren konvergieren mindestens superlinear, haben jedoch ein größeres Anwendungsspektrum als die Newton-Raphson-Methode, da der inverse Jacobian nicht explizit bekannt sein muß. Lineare, superlineare und quadratische Konvergenz sind wie folgt definiert:

- lineare Konvergenz:
$$\frac{|\delta x^{(m+1)}|}{|\delta x^{(m)}|} \leq \text{const.} \quad (6.9)$$

- superlineare Konvergenz:
$$\frac{|\delta x^{(m+1)}|}{|\delta x^{(m)}|} \rightarrow 0 \quad (6.10)$$

• quadratische Konvergenz:
$$\frac{|\delta x^{(m+1)}|}{|\delta x^{(m)}|^2} \leq \text{const.} \quad (6.11)$$

Dabei ist $\delta x^{(m)} = x^{(m)} - x_0$ der Abstand der (m) -ten Iteration $x^{(m)}$ vom Fixpunkt x_0 .

Eine gute Einführung in die verschiedenen Optimierungsmethoden findet sich in [Fle87].

6.1 “*simple mixing*”

Eine große Klasse von Iterationsverfahren zur Lösung der Fixpunktgleichung

$$F\{x\} = x \quad (6.12)$$

hat die Form

$$\mathcal{F}\{x_0\} x^{(k+1)} = F\{x^{(k)}\}. \quad (6.13)$$

Dabei kann $x^{(k)}$ eine Zahl, ein Vektor oder auch eine Funktion sein. Zu einem gegebenen Startwert $x^{(0)}$ wird so eine Folge von Iterierten $x^{(k)}$ bestimmt, mit dem Ziel, die Fixpunktgleichung (6.12) zu lösen. Die Iterationsvorschrift (6.13) ist in der mathematischen Literatur auch unter der Bezeichnung *Methode der sukzessiven Approximation* bekannt. Leider konvergiert dieses Verfahren i.a. nicht, da es zu Überkorrekturen kommen kann, die sich im Laufe der Iteration aufschaukeln.

Dieses Verfahren kann jedoch sehr leicht durch „*simple mixing*“, d.h. lineares Mischen konvergent gemacht werden:

$$x^{(m+1)} = x^{(m)} + \alpha \mathcal{F}\{x^{(m)}\} = (1 - \alpha) x^{(m)} + \alpha F\{x^{(m)}\} \quad (6.14)$$

Der Vektor $\mathcal{F}\{x\}$ kann dabei auch als treibende Kraft interpretiert werden. Der Mixingparameter α stellt eine Art Schrittweite dar.

Im Fall der elektronischen Selbstkonsistenz, d.h. „Ladungsdichtemischen“ bzw. „Potentialmischen“, sind nur Werte von $(0 < \alpha \leq 1)$ sinnvoll. Der Wert $\alpha = 1$ entspricht der Iterationsvorschrift (6.13).

6.2 Die Newton–Raphson–Methode

Ist der Jacobian $\mathcal{J}\{x\}$ bekannt, so kann die Abbildung $\mathcal{F}\{x\}$ um den Vektor der (m) -ten Iteration $x^{(m)}$ linearisiert werden:

$$\mathcal{F}\{x^{(m+1)}\} \approx \mathcal{F}\{x^{(m)}\} + \mathcal{J}\{x^{(m)}\} (x^{(m+1)} - x^{(m)}) \quad (6.15)$$

Ein guter Ansatz zur Bestimmung des Vektors der nächsten Iteration $x^{(m+1)}$ ergibt sich aus der Forderung nach Verschwinden der linearisierten treibenden Kraft $\mathcal{F}\{x^{(m+1)}\}$ an der Stelle $x^{(m+1)}$:

$$\mathcal{F}\{x^{(m+1)}\} \approx \mathcal{F}\{x^{(m)}\} + \mathcal{J}\{x^{(m)}\}(x^{(m+1)} - x^{(m)}) \stackrel{!}{=} \vec{0} \quad (6.16)$$

$$\Rightarrow x^{(m+1)} = x^{(m)} - [\mathcal{J}\{x^{(m)}\}]^{-1} \mathcal{F}\{x^{(m)}\} \quad (6.17)$$

Die Newton-Raphson-Methode ist nicht anwendbar, wenn der inverse Jacobian $[\mathcal{J}\{x\}]^{-1}$ nur mit hohem numerischen Aufwand oder auch gar nicht auszurechnen ist. Das Verfahren konvergiert zwar quadratisch, jedoch nur mit kleinem Konvergenzradius.

6.3 Quasi-Newton-Methoden

Um die Vorteile der Newton-Raphson-Methode auch für Probleme nutzen zu können, in denen die Bestimmung des inversen Jacobian entweder nicht möglich oder zu aufwendig ist, wurden die Quasi-Newton-Methoden entwickelt. Sie unterscheiden sich von der Newton-Raphson-Methode dadurch, daß zusätzlich zur Bestimmung der Nullstelle der inverse Jacobian sukzessive aufgebaut wird. Aus der Linearisierung der Abbildung $\mathcal{F}\{x\}$ um den Vektor der (m) -ten Iteration $x^{(m)}$ ergibt sich für die iterative Bestimmung des Jacobian folgende Bedingung, die auch Quasi-Newton-Bedingung genannt wird:

$$\mathcal{F}\{x^{(m-1)}\} \approx \mathcal{F}\{x^{(m)}\} + \mathcal{J}\{x^{(m)}\}(x^{(m-1)} - x^{(m)}) \quad (6.18)$$

$$\Rightarrow \Delta x^{(m)} = [\mathcal{J}\{x^{(m)}\}]^{-1} \Delta \mathcal{F}^{(m)} \quad (6.19)$$

$$\Delta x^{(m)} = x^{(m)} - x^{(m-1)}, \quad \Delta \mathcal{F}^{(m)} = \mathcal{F}\{x^{(m)}\} - \mathcal{F}\{x^{(m-1)}\}$$

Die Newton-Raphson-Gleichungen (6.17) und die Quasi-Newton-Bedingung (6.19) für Nullstelle und inversen Jacobian sind simultan iterativ zu bestimmen:

- $[\mathcal{J}^{(m)}]^{-1}$ erfüllt: $\Delta x^{(m)} = [\mathcal{J}^{(m)}]^{-1} \Delta \mathcal{F}^{(m)} \quad (6.20)$

- nächster Lösungsvektor: $x^{(m+1)} = x^{(m)} + \Delta x^{(m+1)} \quad (6.21)$

$$\Delta x^{(m+1)} = -[\mathcal{J}^{(m)}]^{-1} \mathcal{F}\{x^{(m)}\} \quad (6.22)$$

Quasi-Newton-Verfahren konvergieren superlinear und haben in der Regel einen größeren Konvergenzradius als die Newton-Raphson-Methode. Im Gegensatz zur Newton-Raphson-Methode hängt die Konvergenzgeschwindigkeit der Quasi-Newton-Methoden von der „Geschichte“ der Iterationen ab. Während die Newton-Raphson-Methode nur das Resultat $x^{(m)}$ der letzten Iteration benötigt, stellt der

iterierte Jacobian so etwas wie ein Gedächtnis der vorhergegangenen Schritte dar. Die Newton–Raphson–Methode ist somit selbstkorrigierend in dem Sinne, daß sie schlecht gewählte Korrekturen vergißt [Blü88]. Im Gegensatz dazu müssen Quasi–Newton–Methoden regelmäßig neu gestartet werden, wenn sich die Konvergenzgeschwindigkeit im Laufe der Iteration drastisch verlangsamt.

Die Quasi–Newton–Bedingung (6.19) bestimmt den inversen Jacobian nicht eindeutig. Deshalb ist es üblich, einen separablen Ansatz für den inversen Jacobian zu machen, der die Quasi–Newton–Bedingung (6.19) erfüllen muß. Die verschiedenen Quasi–Newton–Verfahren unterscheiden sich nur durch die Ansätze für den inversen Jacobian. Die im Computerprogramm verwendeten Ansätze sind in [Eng95] zusammengefaßt.

6.4 Die Relaxation der elektronischen Struktur

Im Computerprogramm wird das Mischen von alter und neuer Ladungsdichte im Impulsraum durchgeführt, das Mischen der Potentiale im Ortsraum. Bei kleinen Systemen mit Bandlücke ist nahezu kein Unterschied zwischen Ladungsdichte– und Potentialmischen erkennbar. Die Konvergenz der elektronischen Selbstkonsistenz wird durch den mittleren quadratischen „RMS–Fehler“¹ in der Ladungsdichte bzw. dem Potential beschrieben. Der „RMS–Fehler“ ist ein Maß für den Unterschied zwischen alter und neuer Ladungsdichte bzw. altem und neuen Potential. Sind die alte und neue Ladungsdichte bzw. das alte und neue Potential identisch, so verschwindet der „RMS–Fehler“ und die Selbstkonsistenz ist erreicht.

Die Konvergenz größerer Zellen kann hingegen deutlich problematischer sein. Insbesondere dann, wenn abrupte Übergänge wie Ober– oder Grenzflächen vorliegen. Hierbei kann es zu Überkorrekturen kommen, die in ein Hin– und Herschwingen der Ladung münden und somit zur Divergenz führen. Es hat sich gezeigt, daß in diesen Fällen das Potentialmischen besser konvergiert als das Mischen der Ladungsdichten. Dies liegt daran, daß das Potential linear in den Hamiltonian eingeht.

Bei Konvergenzproblemen gibt es verschiedene Möglichkeiten, um Konvergenz zu erzeugen bzw. zu beschleunigen:

- Wahl des Mischungsparameters:

Die Wahl von kleineren Mischungsparametern α macht die Konvergenz i.a. stabiler. Für kleine Mischungsparameter konvergieren die verschiedenen Verfah-

¹RMS: „root mean square“

ren jedoch entsprechend langsamer. Für halbleitende Systeme sind Mischungsparameter von $0.1 \leq \alpha \leq 0.5$ sinnvoll.

- Wahl einer größeren Fermi-Temperatur:

Bei halbleitenden Systemen, d.h. Systemen mit Bandlücke, kann es vorkommen, daß sie während der Selbstkonsistenziteration oder auch während der atomaren Strukturrelaxation leitend werden. Ursache für Konvergenzschwierigkeiten sind dann Zustände im Bereich der Fermienergie, die ihre energetische Reihenfolge von Iteration zu Iteration vertauschen. So tragen von Iteration zu Iteration andere Zustände zum Aufbau der neuen Ladungsdichte bei. Dies führt zu Ladungsdichteoszillationen und kann die Konvergenz des Verfahrens zerstören. Durch Wahl einer größeren Fermitemperatur wird der Aufbau der Ladungsdichte um die Fermikante verschmiert. Dies führt zu einer effektiven Dämpfung und kann ebenfalls Konvergenz erzwingen.

Die Fermi-Temperatur muß dabei um so größer gewählt werden, je kleiner der $\vec{k}$ -Punkt Satz ist. Mit wenigen $\vec{k}$ -Punkten kann die Fermi-Fläche eines leitenden Systems nur sehr ungenau beschrieben werden, was eine breite Verschmierung der Zustände um die Fermi-Kante notwendig macht.

- Anzahl der Davidson-Schritte pro Selbstkonsistenziteration:

Durch eine kleinere Anzahl von Davidson-Iterationen pro Selbstkonsistenzschritt kann eine zusätzliche Dämpfung beim Potential bzw. Ladungsdichtemischen eingeführt werden. Hierbei haben sich drei bis fünf Davidson-Schritte pro Selbstkonsistenziteration bewährt. Senkt man die Zahl der Davidson-Schritte, so verkleinert man den Abstand zwischen zwei zu mischenden Potentialen. Dies führt effektiv zu einer Dämpfung und kann Konvergenz erzwingen.

Auf der anderen Seite kann es vorkommen, daß die Selbstkonsistenz divergiert, wenn zu wenige Davidson-Schritte zu Beginn der Selbstkonsistenz gemacht werden. Dies liegt daran, daß die Korrekturen u.U. zu klein sind, um das Funktional (6.7) darzustellen. Bei mehr als drei Davidson-Iterationen tritt dieses Problem i.a. nicht mehr auf.

Bei Systemen, die sehr schlecht oder auch gar nicht konvergieren, ist es ratsam, nach folgendem Rezept vorzugehen: Um die Effekte von Mixing und iterativer Diagonalisierung zu trennen, ist es sinnvoll, einen Testlauf mit sehr genauer Diagonalisierung zu machen. Dies kann durch Erhöhung der maximalen Davidson-Iteration und Vergrößerung des Davidson-Unterraums geschehen. Verbessert sich die Konvergenz

nicht wesentlich, ist es sinnvoll, die Bandlücken zu betrachten. Wenn die Bandlücke im Laufe der Selbstkonsistenziterationen stark schwankt und dies zu Sprüngen in der totalen Energie führt, so ist eine Vergrößerung der Fermi-Temperatur anzuraten. Ist die Bandlücke unproblematisch, dann hilft lediglich eine Verkleinerung des Mixingparameters.

6.5 Relaxation der atomaren Struktur

Die Relaxation der atomaren Struktur erfolgt ebenfalls mit Quasi-Newton Verfahren. Für die Konvergenz sind vier Dinge entscheidend:

- Die Wahl der Schrittweite α für den ersten Schritt:

Durch die Schrittweite des ersten Schritts wird der Start-Jacobian definiert. Nach einem Vorschlag von M. Weinert [Wei] wird die experimentell bestimmte Debye-Temperatur Θ_D benutzt, um den Mixingparameter α festzulegen. Θ_D definiert eine maximale Phononfrequenz ω_D . Mit ihr kann ein harmonischer Oszillator definiert werden, der mit der Phononfrequenz ω_D schwingt und diagonal in den Koordinaten $\Delta\vec{r}_\mu$ ist. Der Trick dabei ist, im ersten Schritt zu versuchen, in das Energieminimum dieses Oszillators zu springen.

- Der separable Jacobian muß immer negativ definit sein.

In der Nähe des Minimums muß der separable, inverse Jacobian in jeder Iteration negativ definit sein. Anderenfalls beschreibt der Jacobian einen Sattelpunkt bei indefinitem Jacobian bzw. ein Maximum bei positiv definitem (inversen) Jacobian. Tritt dieser Fall ein, ist es erforderlich, das Verfahren mit einem Gradientenschritt neu zu starten.

- Die elektronische Kraft muß hinreichend auskonvergiert sein.

Die Berechnung der Kraft ist numerisch kritisch, da sich die großen Einzelbeiträge der Ewaldkraft, lokalen und nichtlokalen Kraft ($\sim 10^4 - 10^5 \left[\frac{mRy}{au} \right]$) zur wesentlich kleineren Gesamtkraft der Größenordnung ($\sim 10^0 - 10^{-2} \left[\frac{mRy}{au} \right]$) kompensieren. Hinzu kommt, daß die Kraft in erster Ordnung von der Ladungsdichte abhängt, so daß sich kleine Ungenauigkeiten in der Selbstkonsistenz sofort in der Kraft niederschlagen. Die Konvergenz der totalen Energie reicht als Kriterium nicht aus, da Fehler in der Ladungsdichte hier nur in zweiter Ordnung eingehen.

Da der numerische Aufwand zur Berechnung der lokalen Kraft verschwindend ist, wird im Computerprogramm die Genauigkeitsanforderung an die elektronische Selbstkonsistenz über die Konvergenz der lokalen Kraft gesteuert. Die lokale Kraft wird immer eine Dezimalstelle genauer auskonvergiert als die totale Kraft der letzten atomaren Konfiguration.

- Die Wahl einer maximalen Schrittweite

Weil im Computerprogramm bei den Quasi-Newton Verfahren auf einen exakten „line search“ verzichtet wird, ist es sinnvoll, die Schrittweite auf einen Maximalwert zu beschränken. Diese Schrittweite ist umso kleiner zu wählen, je mehr Atome relaxiert werden. Relaxiert man z.B. eine Oberflächenzelle, so wird sich die Verschiebung eines Atoms der innersten Lage bis zur Oberfläche auswirken. Dies wiederum bedeutet, daß bei der Verschiebung eines „vergrabenen“ Atoms im Laufe der Iteration die darüberliegenden Schichten nachrelaxieren werden. Um hierbei zu vermeiden, daß das System in eine Art Schwingungszustand gerät, kann es erforderlich werden, das Verfahren durch eine maximale Schrittweite zu dämpfen.

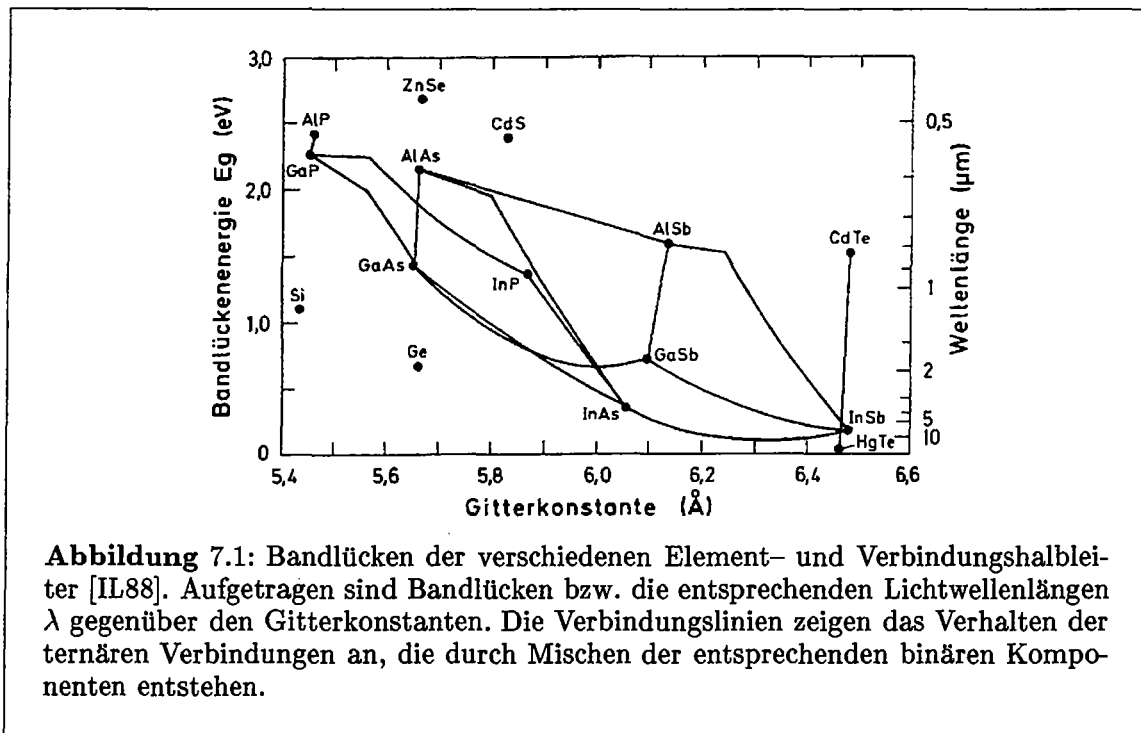
Kapitel 7

Halbleiter–Grenzflächen

Halbleiter–Grenzflächen sind aufgrund ihrer physikalischen und technologischen Bedeutung derzeit Gegenstand intensiver Forschung. In dieser Arbeit werden deshalb zwei Arten von Halbleiter–Grenzflächen betrachtet. Zum einen werden Grenzflächen zwischen zwei Halbleiter–Kristallen (Halbleiter–Heterostrukturen) und zum anderen Metall–Halbleiter–Grenzflächen (Schottky–Kontakte) untersucht. In beiden Fällen ändern sich die elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche abrupt, dem Ladungstransport stellen sich scharfe Barrieren entgegen, die sogenannten Bandoffsets bzw. Schottky–Barrieren. Diese Diskontinuitäten sind wichtige Parameter für das Design von elektronischen Bauelementen, so daß ein grundlegendes Verständnis und eine gezielte Beeinflussung wünschenswert ist. Aus diesem Grund sind sowohl die Klärung der physikalischen Mechanismen, die zur Ausbildung dieser Diskontinuitäten führen, als auch die Erforschung der Möglichkeiten zur Modifikation der Barrierenhöhe wichtige aktuelle Fragestellungen.

7.1 Halbleiter–Heterostrukturen

Halbleiter–Heterostrukturen sind vor allem wegen ihrer technischen Bedeutung von besonderem physikalischen Interesse. Sie finden Anwendung in der Elektronik bei schnellen, rauscharmen HEMT–Transistoren, sowie in der Optoelektronik, z.B. bei Photodioden und Halbleiterlasern. Bei Halbleiter–Heterostrukturen werden Materialien mit verschiedenen Bandlücken miteinander kombiniert. Viele Halbleitermaterialien lassen sich in beliebiger Stöchiometrie miteinander mischen und erlauben so ein gezieltes Einstellen der Bandlücke. Abbildung (7.1) zeigt, wie sich sowohl Bandlücken als auch Gitterabstände ändern, wenn bei der Epitaxie ein ternärer Mischkristall aus zwei binären Halbleitern hergestellt wird.



Halbleiter, deren Gitterkonstanten übereinstimmen, wachsen besonders gut und defektfrei aufeinander auf. Moderne Epitaxieverfahren, wie die Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder die chemische Gasphasenepitaxie (CVD), erlauben eine Präparation der Heterostrukturen mit einer Genauigkeit bis hin zu atomaren Größenordnungen, so daß nahezu atomar scharfe Grenzflächen hergestellt werden können.

Verspannte Heterostrukturen entstehen, wenn ein Kristall auf einem Substrat mit leicht unterschiedlicher Gitterkonstante epitaktisch aufwächst. Unterhalb einer kritischen Schichtdicke paßt sich die Deckschicht der Gitterkonstante des Substrats an und wird dabei elastisch verzerrt. Oberhalb dieser kritischen Schichtdicke wird es für das System energetisch vorteilhaft, elastische Energie durch Defekte wie z.B. Versetzungen abzubauen. Der Einsatz von verspannten Heterostrukturen vergrößert einerseits die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Materialien und ermöglicht andererseits die Modifikation der elektronischen Struktur über die Verspannung. Infolge der Veränderung der elektronischen Volumenbandstrukturen müssen sich auch die Banddiskontinuitäten verändern. Der Einsatz von verspannten Materialien dient in der Regel der Veränderung der Volumeneigenschaften z.B. der effektiven Maße, der Zustandsdichte etc. und es folgen entsprechende Bandoffsets.

Während die Anwendung verspannter Schichten zumindest in Forschung und Ent-

wicklung von Bauelementen häufig ist, ist die Modifikation der Bandoffsets durch die Einlagerung von sehr dünnen Metall- oder Halbleiterschichten an der Grenzfläche eine Hoffnung für die Zukunft. Die Modifikation des Bandoffsets geschieht dabei über die Modifikation des Grenzflächendipols. Im Gegensatz zum Einsatz verspannter Schichten bleiben hier die Volumeneigenschaften der beteiligten Materialien unverändert.

7.1.1 Bandverlauf und Bandanordnung

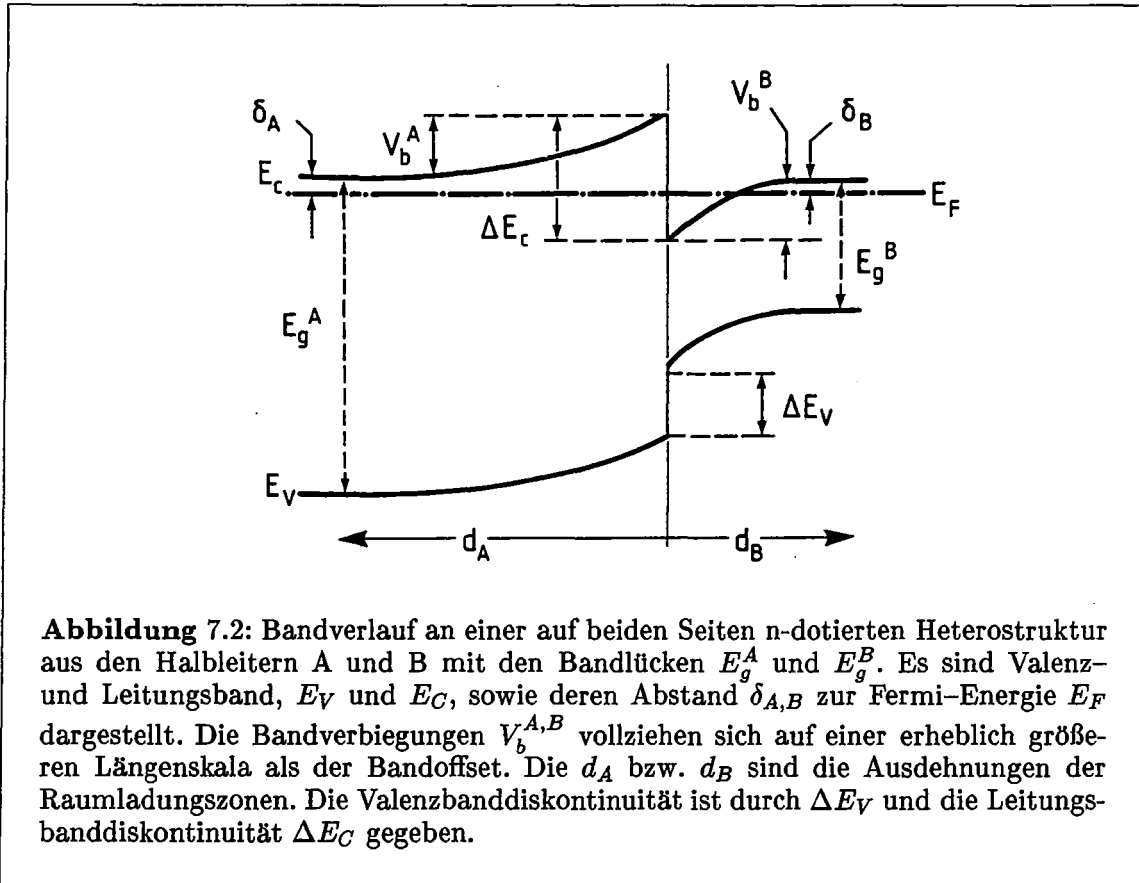
Heterostrukturen bestehen aus zwei unterschiedlichen Halbleitermaterialien, und weisen im Idealfall eine atomar scharfe Grenzfläche auf. Dabei stellt sich die Frage, wie sich das elektronische Bänderschema an der Grenzfläche einstellt: Wie teilt sich die Bandlückendifferenz ΔE_g auf Valenz- und Leitungsband auf?

Am Halbleiterübergang zeigen sich zwei Effekte, die in der Regel auf unterschiedlichen Längen- und Feldstärkeskalen stattfinden (siehe Abb. 7.2):

- *Bandverbiegung*: Die Bandverbiegung resultiert aus der Anwesenheit beweglicher Ladungsträger im Halbleiter. Bei Dotierungen von 10^{16} – 10^{18} vollzieht sie sich auf Längenskalen von ~ 100 - $1000 \text{ \AA}$. In Abbildung 7.2 sind d_A und d_B die Ausdehnungen der Raumladungszonen auf beiden Seiten der Heterostruktur-Grenzfläche. Die Bandverbiegung ist ein Effekt der klassischen Physik und kann – völlig analog zum p-n Übergang – im Rahmen der Elektrostatik behandelt werden [Lü95].
- *Bandoffset*: Die Anpassung der beiden Bandstrukturen an der Grenzfläche der Heterostruktur findet auf atomarer Skala statt. Aus diesem Grund spricht man hier von Bandoffsets oder auch von Banddiskontinuitäten. Die dabei auftretenden Feldstärken liegen in der Größenordnung atomarer Felder, denn die Anpassung der Bandstrukturen auf einer Längenskala von $1 \text{ \AA}$ mit einer Valenzbanddiskontinuität von 1 eV entspricht einem elektrischen Feld von $\sim 10^8 \text{ V/cm}$.

Es stellt sich die Frage, wie sich die beiden Bandstrukturen an der Grenzfläche energetisch anordnen, d.h. wie sich die Bandlückendifferenz an der Grenzfläche auf Valenz- und Leitungsband verteilt. Dabei gibt es an atomar scharfen Grenzflächen drei verschiedene Möglichkeiten zur Verteilung der Banddiskontinuität auf Valenz- und Leitungsband [Kro85]: Neben der *straddling* Anordnung (Typ I-Anordnung), in der die Bandlücke des einen Halbleiters

B vollständig in der des Halbleiters A liegt, gibt es noch die *staggered* Anordnung (Typ II-Anordnung), mit partiellem Überlapp der Bandstrukturen. Es sind auch *broken-gap* Anordnungen beobachtet worden, in denen es keinen Überlapp zwischen den beiden Bandlücken gibt.



Aufgrund der unterschiedlichen Längen- und Feldstärkeskalen können die Bandverbiegung und der Bandoffset in der Regel getrennt betrachtet werden. Bei extrem starken Raumladungszonen, mit räumlichen Ausdehnungen von der Größenordnung atomarer Dipole, stößt die Anwendbarkeit dieser Separation an ihre Grenzen.

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung der physikalischen Mechanismen, die für die Ausbildung der Banddiskontinuitäten verantwortlich sind. Da die relativistischen Korrekturen vor allem die weit unten liegenden Rumpfelektronen betreffen, werden sie bei den Bandstrukturen vernachlässigt. Die Spin-Bahn Wechselwirkung kann a posteriori auf einfache Weise berücksichtigt werden [dW89]. Insbesondere werden nur Valenzbandoffsets betrachtet. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß es sich bei der Dichtefunktionaltheorie um eine reine Grundzustandstheorie han-

delt. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 7.1.3 noch näher eingegangen. Die Leitungs- und Valenzbanddiskontinuitäten sind jedoch über folgende Gleichung

$$\Delta E_V + \Delta E_C = \Delta E_g \quad (7.1)$$

miteinander verknüpft. Aus der berechneten Valenzbanddiskontinuität ΔE_V kann bei Kenntnis der experimentellen Bandlücken E_g der beiden Materialien die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C berechnet werden.

7.1.2 Theorien und empirische Regeln

Es ist sinnvoll, die theoretischen Ansätze zur Behandlung des Bandoffsetproblems in drei große Gruppen einzuteilen [YMM85]:

- *Empirische Regeln:* Sie basieren auf experimentell bestimmten Eigenschaften der beteiligten Materialien.
- *Modelltheorien:* Modelltheorien basieren auf der theoretischen Berechnung von Volumeneigenschaften der beteiligten Halbleiter.
- *Grenzflächenrechnungen:* Sie berücksichtigen bei der Berechnung des Offsets explizit die atomare und elektronische Struktur der Grenzfläche.

Den beiden ersten Ansätzen ist gemein, daß sie die Bandstrukturen der Halbleiter auf einer gemeinsamen Energieskala plazieren. Die Banddiskontinuität einer Heterostruktur läßt sich dann aus dem energetischem Abstand der entsprechenden Bänder beider Halbleiter auf dieser Energieskala ablesen. In diesen Theorien werden die Banddiskontinuitäten also allein durch die jeweiligen Volumeneigenschaften der beiden beteiligten Halbleiter bestimmt! Die ersten beiden Kategorien können somit unter dem Oberbegriff „lineare Theorien“ zusammengefaßt werden. Für lineare Theorien muß notwendigerweise die Transitivitätsregel (siehe Kap. 7.1.2.2) gelten. Unter die Kategorie Grenzflächenrechnungen fällt auch die selbstkonsistente Berechnung des Bandoffsets. Nur selbstkonsistente Rechnungen erlauben eine vollständige Analyse der tatsächlichen atomaren und elektronischen Struktur der Grenzfläche. Dadurch lassen sich zum einen Barrierenhöhen mit hoher Genauigkeit vorhersagen, zum anderen können mit ihrer Hilfe die für die Höhe der Bandoffsets dominierenden Mechanismen identifiziert werden.

7.1.2.1 Lineare Theorien

Lineare Theorien sind vor allem wegen ihrer Einfachheit populär schnell den Valenzbandoffset für eine große Klasse von Heterostrukturen abzuschätzen. Aufgrund ihrer Einfachheit vernachlässigen sie jedoch alle Arten von Grenzflächeneffekte, wie z.B. Dipole oder Grenzflächenzustände. Eine direkte Folgerung aus der grundlegenden Annahme, d.h. der Angabe einer gemeinsamen Energieskala für alle Halbleiter, ist die Transitivitätsregel.

7.1.2.2 Transitivitätsregel

Eine Folgerung aller linearen Theorien ist die Transitivitätsregel:

$$\Delta E_V(A, B) + \Delta E_V(B, C) = \Delta E_V(A, C) . \quad (7.2)$$

Sind die Banddiskontinuitäten der Heterostrukturen A/B und B/C bekannt, so kann die Banddiskontinuität des Systems A/C auf einfache Weise berechnet werden. Sind weiterhin Material A und C identisch, so ergibt sich die Antisymmetrie der Banddiskontinuität als einfache Folgerung der Transitivität:

$$\Delta E_V(A, B) = -\Delta E_V(B, A) . \quad (7.3)$$

Die Antisymmetrie der Banddiskontinuitäten bedeutet dabei die Unabhängigkeit von der Wachstumsfolge.

Messungen zeigen, daß die Abweichungen von der Transitivitätsregel i.a. auf einer Skala von 0.1–0.2 eV liegen [KM83, Mar88]. Folglich müssen die Grenzflächenbeiträge, wie z.B. Dipoleffekte in dieser Größenordnung liegen. Eine Ausnahme bilden polare Grenzflächen; für sie gibt es aufgrund der auftretenden Dipole stärkere Abweichungen von der Transitivität als für nichtpolare Grenzflächen.

7.1.2.3 Elektronenaffinitäts-Regel

Der Prototyp aller Referenzniveau-Theorien ist Andersons Elektronenaffinitäts-Regel [And62]:

$$\Delta E_C(A, B) = \chi_B - \chi_A . \quad (7.4)$$

Diese Regel lebt von der Annahme, daß sich im Idealfall die Bänderschemata der beteiligten Halbleiter derart angleichen, daß die Vakuumenergieniveaus übereinstimmen. Die Elektronenaffinität χ ist die Differenz zwischen Leitungsbandminimum und der Vakuumenergie, also die Energie, die frei wird, wenn ein Elektron aus dem Vakuum in den Halbleiter überführt wird. Aus diesem Grund ist in Gleichung (7.4)

die Leitungsbanddiskontinuität $E_C(A, B)$ als Differenz der Elektronenaffinitäten χ gegeben. Andersons Elektronenaffinitäts-Regel ist somit analog zur Schottky-Mott-Regel (siehe Kap. 7.2.2.1) für Metall-Halbleiter Kontakte.

Andersons Elektronenaffinitäts-Regel vernachlässigt alle Arten von Grenzflächeneffekten an Halbleiter-Halbleiterkontakten. Ein weiteres Problem ist dadurch gegeben, daß die Elektronenaffinität keine Volumeneigenschaft ist. Ihre experimentelle Bestimmung erfolgt durch Oberflächenexperimente. Sie spiegelt deshalb letztendlich Potentialverschiebungen, verursacht durch die elektronische Struktur der Oberfläche, wider [NM86]. Die Elektronenaffinität ist aus diesem Grund stark abhängig von der Orientierung und etwaigen Rekonstruktionen der Oberfläche.

Trotz der prinzipiellen Fehler der Elektronenaffinitäts-Regel muß Andersons Arbeit als Meilenstein eingestuft werden [Mar88]. Anderson erkannte schon im Jahre 1962 die grundlegenden Fragen der Physik der Heterostrukturen und etablierte in seiner Arbeit [And62] die bis heute übliche Nomenklatur für die entsprechenden Variablen.

7.1.2.4 Modell-Solid-Theorie

Wie von Kleinman [Kle81] gezeigt wurde, existiert für einen unendlichen Festkörper keine absolute Energieskala. Der Grund hierfür liegt in der Langreichweitigkeit der Coulombwechselwirkung. Aus diesem Grund muß das mittlere Potential eines Kristalls auf ein Referenzpotential wie z.B. das Vakuumpotential bezogen werden.

Ein empirischer Ansatz zur Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen Kristall und Vakuum ist die Messung der Elektronenaffinität. Wie schon erwähnt wurde, ist das grundlegende Problem an Andersons Elektronenaffinitäts-Regel [And62] die starke Abhängigkeit der Elektronenaffinität von der speziellen Oberflächenstruktur.

Ein theoretischer Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Konstruktion eines fiktiven Modellfestkörpers mit wohldefinierter (idealer) Oberfläche. Ausgehend von dieser Idee definierten Van de Walle und Martin [dW86, dWM87, dW89] das Vakuumniveau eines Modellfestkörpers als Referenzniveau. Eine wichtige Forderung an einen solchen Modellfestkörper ist eine möglichst schwache Abhängigkeit des Referenzniveaus von der Atomverteilung an der Oberfläche, d.h. es dürfen z.B. keine Dipolschichten auftreten. Deshalb „bauen“ Van de Walle und Martin ihren Modellkristall aus neutralen, kugelförmigen Atomen auf. Ein solcher Modellfestkörper hat alle gewünschten Eigenschaften: Das Potential konvergiert an der Oberfläche exponentiell gegen Null und die Oberfläche erzeugt keinen Potentialsprung, da neutrale Kugeln keine Dipolschichten bilden können [WW84].

Van de Walle und Martin konstruieren ihren Modellkristall aus einer Überlagerung

von Valenzladungsdichten. Die Valenzladungsdichten erhalten sie dabei auf einfache Weise bei der Konstruktion der Pseudopotentiale, für die eine selbstkonsistente atomare Dichtefunktionalrechnung erforderlich ist. Das mittlere Potential des Modellfestkörpers ergibt sich in diesem Fall zum einen durch Superposition der atomaren Hartree- und Pseudopotentiale und zum anderen aus dem Austausch-Korrelations-Potential. Da das Austausch-Korrelations-Potential im Gegensatz zum Hartree- und Pseudopotential nicht linear in der Ladungsdichte ist, muß dieser Beitrag im Festkörper berechnet werden. Das Austauschkorrelationspotential ist – im Gegensatz zum Coulomb-Potential – nicht langreichweitig und kann deshalb im (unendlichen) Volumenkristall berechnet und gemittelt werden. Das gesamte mittlere Potential ergibt schließlich die gesuchte Potentialreferenz.

Die gesuchte Größe ist jedoch nicht die energetische Lage des mittleren Potentials, sondern die Lage der Bandstruktur. Eine Bandstrukturechnung des Volumenkristalls liefert die energetische Position der elektronischen Bänder, bezogen auf das mittlere elektronische Potential. Insgesamt läßt sich so die elektronische Bandstruktur auf das hypothetische Vakuumniveau beziehen.

Die Modell-Solid-Theorie wurde durch van de Walle [dW89] auf pseudomorphe Heterostrukturen ausgedehnt. Das Vorgehen ist dabei wie folgt [dW89, Ohl94]:

1. Bestimmung der Verspannungskonfiguration mittels Elastizitätstheorie.
2. Bandstrukturechnung der idealen (unverspannten!) Kristalle im Rahmen der *ab initio* Pseudopotentialtheorie.
3. Anpassung der Bandstrukturen durch Gleichsetzen der Vakuumniveaus aus der Modell-Solid-Theorie.
4. Korrektur der Banddiskontinuitäten durch *a posteriori* Berücksichtigung der Änderung der elektronischen Bandstruktur aufgrund der hydrostatischen und uniaxialen Verspannung mittels Deformationspotentialen.

Die Modell-Solid-Theorie gehört auch heute noch zu den viel zitierten Arbeiten auf dem Gebiet der Heterostrukturen. Obwohl die ihr zugrundeliegende Idee, d.h. die Konstruktion eines Modellfestkörpers, auf ältere Arbeiten zurückgeht [WW84] stellt sie trotzdem eine Besonderheit dar. Van de Walle gab den Experimentatoren mit seiner Arbeit ein relativ umfassendes Tabellenwerk zur Hand, welches die theoretische Vorhersage von Banddiskontinuitäten für eine große Klasse von Heterostrukturen ermöglicht. Insbesondere die Erweiterung der Theorie auf pseudomorphe Heterostrukturen hat durch die Kombination von Elastizitätstheorie und

Berücksichtigung von Deformationspotentialen ein breites Anwendungsgebiet. Dieses Verfahren erspart die explizite Berechnung der Bandstrukturen für die jeweilige Verspannungskonfiguration und gab somit den Experimentatoren eine einfache Möglichkeit zum Vergleich ihrer Messungen mit der Theorie. Das explizite Vorrechnen des Offsets am Beispiel des verspannten ZnS/ZnSe macht seine Theorie [dW89] zu einer Art „Kochrezept“ zur Vorhersage der Banddiskontinuitäten.

7.1.2.5 Tersoffs Modell

Die nach Ansicht des Autors schönste und wohl auch plausibelste Theorie beruht auf der Forderung nach minimalen Dipolen an der Grenzfläche. Nach ihr stellen sich die Bandstrukturen der beteiligten Halbleiter an der Grenzfläche so ein, daß keine atomaren Dipole entstehen. Grundlage dieser Theorie, die nur Volumeneigenschaften der jeweiligen Halbleiter verwendet, ist die Konstruktion von sogenannten Neutralitätsniveaus.

Ausgangspunkt zur Konstruktion der Neutralitätsniveaus sind die „*metal-induced-gap-states*“ (MIGS) bzw. „*semiconductor-induced-gap-states*“ (SIGS). Wie in Abbildung 7.3 schematisch gezeigt wird, tunnelt Elektronen und Löcher des einen Halbleiters in die Bandlücke des anderen, ihre Zustände fallen dort exponentiell ab. Neben diesen Semiresonanzen, deren Energien in einem Band des Halbleiters B und in der Bandlücke des Halbleiters A liegen, kann es noch lokalisierte, intrinsische Bandlückenzustände im gemeinsamen Teil der Bandlücke geben.

Im allgemeinen Fall beliebiger Bandanordnungen erzeugen die SIGS einen Grenzflächendipol. Dieser Dipol erzeugt ein elektrisches Feld auf atomarer Skala. Flores und Tejedor [FT79] sowie Tersoff [Ter84a, Ter84b] argumentierten, daß die Bandanordnung derart verändert ist, daß der Grenzflächendipol minimal – also Null – ist. Die Minimierung des Dipols bedeutet insbesondere eine Erniedrigung der elektrischen Feldenergie. Aus diesem Grund ist ein minimaler Dipol auch energetisch vorteilhaft.

Es bleibt die Frage, wie das gesuchte Neutralitätsniveau zu konstruieren ist. Bei SIGS tunnelt Elektronen und Löcher des einen Halbleiters in Gap-Zustände des anderen Halbleiters, die ohne Grenzfläche verboten wären. Aufgrund der mathematischen Vollständigkeit der Lösungen des idealen Kristalls können die Gap-Zustände nicht linear unabhängig von den Valenz- und Leitungsbandzuständen sein. Die Gap-Zustände müssen somit eine Superposition aus Valenz- und Leitungsbandzuständen sein. Dies ist auch als Summenregel der lokalen Zustandsdichte bekannt [Koh59, RK74, AH74].

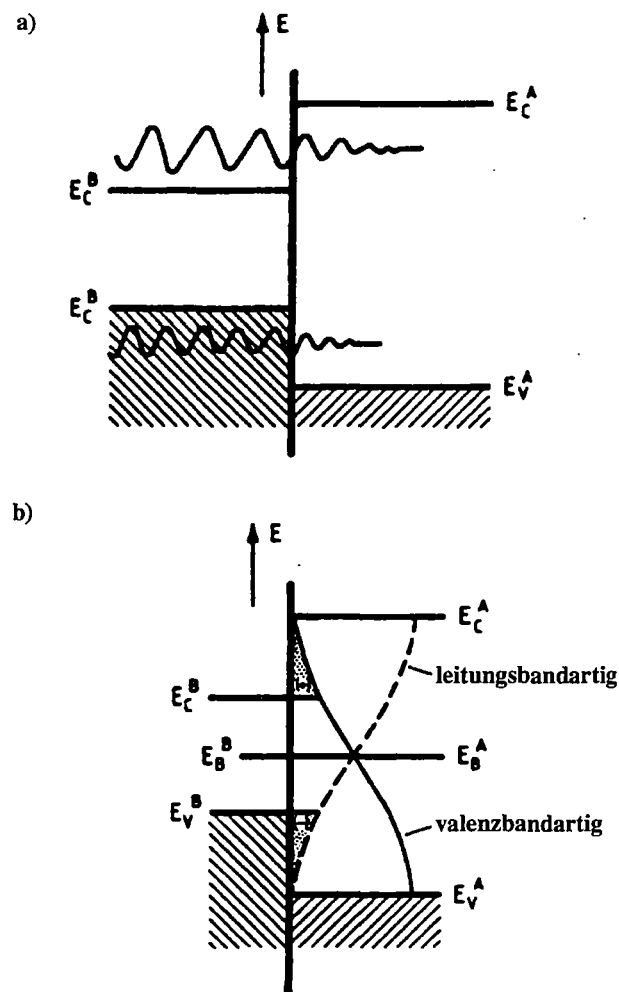


Abbildung 7.3: Grenzflächenzustände in der Bandlücke. a) Aus Valenz- und Leitungsband des Halbleiters B tunneln Elektronen in die Bandlücke des Halbleiters A. b) Die Grenzflächenzustände setzen sich aus Valenz- und Leitungsbandszuständen zusammen. Am Neutralitätsniveau E_B sind die Grenzflächenzustände je zur Hälfte valenz- und leitungsbandartig.

Eine Spektralzerlegung der Gap-Zustände nach Valenz- und Leitungsbandszuständen liefert die entsprechenden Anteile der Valenz- und Leitungsbänder zu diesen Zuständen. Gap-Zustände nahe der Valenzbandkante sind überwiegend valenzbandartig, da sie überwiegend aus Valenzzuständen aufgebaut werden. Entsprechendes gilt für Gap-Zustände nahe der Leitungsbandkante. Die Erzeugung eines Dipols kann man sich nach Tersoff wie folgt vorstellen: Da in einem neutralen Halbleiter im Grund-

zustand das Valenzband vollständig besetzt und das Leitungsband vollständig unbesetzt ist, trägt ein besetzter Gap-Zustand eine negative Ladung gemäß seinem Leitungsbandcharakter. Umgekehrt trägt ein unbesetzter Gap-Zustand positive Ladung gemäß seines Leitungsbandcharakters. Abhängig von Bandanordnung und Besetzungszahlen erzeugen die SIGS im allgemeinen einen Grenzflächendipol.

Um einen verschwindenden Dipol zu erhalten, muß die Summe der SIGS gerade elektrisch neutral sein, d.h. genauso viel positive wie negative Ladung enthalten. Deshalb müssen die Gap-Zustände mit überwiegend Valenzbandcharakter besetzt werden, hingegen die überwiegend leitungsbandartigen Gap-Zustände leer bleiben. Aus diesem Grund ist die Energie, an der die Charakteristik der Gap-Zustände von überwiegend valenzbandartig zu überwiegend leitungsbandartig wechselt, das gesuchte Neutralitätsniveau bzw. der „*Branching-Point*“ E_B .

Grundlage der Bestimmung des Branching-Points ist die selbstkonsistente Bestimmung der Volumenbandstruktur der entsprechenden Halbleiter. Die Grenzfläche einer Heterostruktur stellt eine Störung der dreidimensionalen Periodizität der Volumenhalbleiter dar und ist somit Ursache für das Auftreten der „*semiconductor-induced-gap-states*“. Ein sehr beliebtes Verfahren zur Beschreibung von gestörten Systemen ist die Greensche Funktionsmethode. Die Greensche Funktion beschreibt dabei die stationäre Ausbreitung von Elektronen der Energie E , die von einer Quelle am Ort $\vec{r}$ erzeugt und im Potential V_{eff} propagieren:

$$\left(-\partial_{\vec{r}}^2 + V_{eff}[n(\vec{r})] - \varepsilon_i \right) G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (7.5)$$

Die Greensche Funktion ist somit die Lösung der Kohn-Sham Gleichung mit einer δ -förmigen Inhomogenität. Sie enthält die vollständige Information über das elektronische System. Unter zusätzlichen Annahmen definiert Tersoff [Ter84a, Ter84b] den „*Branching-Point*“ E_B als die Energie, bei der die Charakteristik der Greenschen Funktion von vorwiegend leitungsbandartig zu vorwiegend valenzbandartig wechselt. Die gestörte Periodizität aufgrund der Grenzfläche wird somit durch eine δ -förmige Störung dargestellt. Zur Berechnung des Branching-Points wird die Spektraldarstellung der Greenschen Funktion, d.h. die Darstellung der Greenschen Funktionen durch die Zustände des idealen Volumenkristalls, benötigt:

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_{\vec{k}\nu} \frac{\Psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})}{E - \varepsilon_{\vec{k}\nu}} \quad (7.6)$$

Bei Mittelung der Greenschen Funktion über eine Einheitszelle sowie Einschränkung der Propagation auf Gittervektoren, d.h. $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}$ ergibt sich unter Berücksichti-

gung des Blochschen Theorems (Gleichung 4.6) folgender Ausdruck:

$$\tilde{G}(\vec{R}; E) = \int d^3r' \sum_{\vec{k}\nu} \frac{\Psi_{\vec{k}\nu}^*(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}' + \vec{R})}{E - \varepsilon_{\vec{k}\nu}} \quad (7.7)$$

$$= \sum_{\vec{k}\nu} \frac{e^{-i\vec{k}\vec{R}}}{E - \varepsilon_{\vec{k}\nu}} \quad (7.8)$$

Zerlegt man die Summe in Gleichung (7.8) in die Anteile besetzter (occ) und unbesetzter (unocc) Zustände:

$$\tilde{G}(\vec{R}; E) = \sum_{\vec{k}\nu}^{occ} \frac{e^{-i\vec{k}\vec{R}}}{E - \varepsilon_{\vec{k}\nu}} + \sum_{\vec{k}\nu}^{unocc} \frac{e^{-i\vec{k}\vec{R}}}{E - \varepsilon_{\vec{k}\nu}} \quad (7.9)$$

so ist der Branching-Point durch die Energie gegeben, an der beide Summanden den gleichen Beitrag mit unterschiedlichem Vorzeichen liefern, also die Energie an der $\tilde{G}(\vec{R}; E) = 0$ gilt. Der Branching-Point ist dabei abhängig von Betrag und Richtung des Gittervektors $\vec{R}$. Zur Berechnung des Branching-Points bietet es sich an, einen Gittervektor $\vec{R}$ senkrecht zur betrachteten Grenzfläche zu wählen. Tersoff wählte einen Gittervektor $\vec{R}$ in die (110)-Richtung, weil die MIGS in diese Richtung die größte Zerfallslänge haben. Für eine vorgegebene Richtung konvergiert der Branching-Point schnell gegen einen konstanten Wert für betragsmäßig wachsende Gittervektoren $\vec{R}$ [Ter84a].

Trotz ihrer konzeptionellen Einfachheit hat Tersoffs Theorie einige herausragende Eigenschaften. Sie berücksichtigt im Rahmen der Greenschen Funktionsmethode die gesamte elektronische Bandstruktur der Volumenhalbleiter. Weiterhin erlaubt sie die Berechnung von Orientierungsabhängigkeiten der Banddiskontinuitäten. Zur Berechnung des Branching-Points ist lediglich die Kenntniss der elektronischen Bandstruktur erforderlich. Durch Berechnung der Bandstrukturen für verspannte Kristalle kann Tersoffs Theorie auch auf verspannte, pseudomorphe Grenzflächen angewandt werden. Dies ist bisher jedoch noch nicht gemacht worden.

7.1.2.6 Weitere lineare Theorien

Es gibt noch eine Fülle anderer linearer Theorien zur Bestimmung und Erklärung der Banddiskontinuitäten. So sagt z.B. die „Common-Anion“ Regel von McCaldin, McGill und Mead [MMM76] einen sehr kleinen Valenzbandoffset für Heterostrukturen aus Verbindungshalbleitern mit gemeinsamen Anion voraus, da die wichtigsten Beiträge zu den Valenzbändern am Valenzbandmaximum vorwiegend von den s- und p-Orbitalen des Anions stammen. Dies schien auch durch „Dingles 15/85 Regel“ [DWH74] bestätigt, die für das System $Al_xGa_{1-x}As - GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ eine

Verteilung der Bandlückendifferenz von 15% bzw. 85% auf Valenz- bzw. Leitungsband vorhersagte. Genauere Messungen durch Miller et al. [MGKM84] widersprechen jedoch sowohl der „Common-Anion“ Regel als auch „Dingles 15/85 Regel“. Eine Erklärung hierfür wurde von Wei und Zunger [WZ87] geliefert, die herausfanden, daß die äußersten d-Orbitale des Kations noch einen wichtigen Beitrag liefern.

7.1.2.7 Grenzen linearer Theorien

Im Rahmen von linearen Theorien können für nichtpolare Grenzflächen durchaus realistische Vorhersagen für die Banddiskontinuitäten gemacht werden [Mö93]. Aus diesem Grund scheinen diese Theorien zur Beschreibung physikalischer Trends sowohl für Grenzflächen zwischen nichtpolaren Halbleitern sowie für nichtpolare Grenzflächen zwischen polaren Halbleitern durchaus geeignet. Ein Vergleich der verschiedenen Theorien mit den experimentellen Ergebnissen liefert zugleich einen Einblick in die grundlegenden physikalischen Mechanismen zur Ausbildung der Banddiskontinuitäten. Die Fähigkeit zur Vorhersage von Banddiskontinuitäten, über die noch keine experimentellen Informationen existieren, wird bei linearen Theorien meist skeptisch beurteilt [Ohl94].

Die Herleitung der Valenzbandoffsets aus reinen Volumeneigenschaften vernachlässigt naturgemäß alle Grenzflächeneffekte wie z.B. die Ausbildung von Grenzflächendipolen, Grenzflächenzuständen etc.. Insbesondere für polare Grenzflächen entstehen aufgrund von Bindungspolarisationen der jeweiligen Bindungspartner an der Grenzfläche zusätzliche Grenzflächendipole. In all diesen Fällen sind die Grundlagen von linearen Theorien nicht mehr erfüllt. Aus diesem Grund ist bei den in dieser Arbeit betrachteten polaren (100)-Grenzflächen eine individuelle Berücksichtigung der Verhältnisse an der Heterogrenzfläche erforderlich, die letztendlich nur durch selbstkonsistente *ab initio* Verfahren erfolgen kann.

7.1.3 Selbstkonsistente Berechnung der Banddiskontinuität

Die wohl modernste Methode zur Beschreibung von Banddiskontinuitäten ist die Beschreibung der elektronischen Grenzflächenstruktur durch selbstkonsistente *ab initio* Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Selbstkonsistente Bandstrukturechnungen ermöglichen es, den Einfluß der konkreten atomaren Struktur an der Grenzfläche zu studieren. Insbesondere ermöglicht die Berücksichtigung der atomaren Kräfte die Beschreibung der genauen Atompositionen an der Grenzfläche.

Es ist wohl bekannt, daß die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der lokalen Dichtenäherung (LDA) eine reine Grundzustandstheorie ist und die Ein-Elektron-Ei-

genwerte nicht die Quasiteilchenanregungsenergien sind. Man kann jedoch zeigen, daß für das exakte Austausch-Korrelationspotential der höchste besetzte DFT-Eigenzustand exakt gleich der korrespondierenden Quasiteilchenanregungsenergie ist [SK66, AvB85]. Leider gibt es keine analoge Aussage für den ersten unbesetzten Zustand. Deshalb beschränken wir uns schon von vornherein auf die Valenzbanddiskontinuität. Die Leitungsbanddiskontinuität erhält man im allgemeinen, indem man die experimentell bestimmten Werte für die Bandgaps dazuaddiert. Also im Prinzip können wir die Valenzbanddiskontinuität aus reinen Grundzustandseigenschaften ausrechnen, also auch mittels der DFT. In der Realität ist es aber so, daß das exakte Austausch-Korrelationspotential unbekannt ist und wir stattdessen die LDA benutzen. Deshalb kann noch nicht einmal die Valenzbandkante garantiert werden. Jedoch zeigen sogenannte GW-Rechnungen [HL85, HL86, GSS88] (selbstenergie-korrigierte Rechnungen, das beste was man heute machen kann), daß die Korrekturen für das Valenzband viel kleiner als für das Leitungsband sind. Weiterhin, und das ist ganz wichtig, erwartet man für Heterostrukturen bestehend aus ähnlichen Materialien, wie z.B. GaAs/InP oder GaAs/AlAs ganz ähnliche Korrekturen, die sich dann im großen und ganzen herausheben.

Die Berechnung der Banddiskontinuitäten erfolgt in zwei Schritten. Dies ist zum einen die selbstkonsistente Berechnung des Potentials der Heterostruktur. Zum anderen ist die selbstkonsistente Berechnung der Volumenbandstruktur der beteiligten Halbleiter zum jeweiligen Verspannungszustand in der Heterostruktur erforderlich. Die Berechnung des mittleren Potentialunterschieds zwischen beiden Seiten der Grenzfläche geschieht wie folgt: Im Rahmen der Superzellenmethode wird eine theoretische Heterostruktur konstruiert. Die atomaren Positionen sind dabei so zu wählen, daß sie die natürlichen Bindungsverhältnisse möglichst genau widerspiegeln. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Atompositionen aus diesem Grund mittels atomarer Relaxation bestimmt. Die Grenzflächensuperzelle kann dann in drei Bereiche eingeteilt werden: Halbleiter A, Halbleiter B und die Grenzfläche. Ein bis zwei Monolagen von der Grenzfläche entfernt sind sowohl die atomare als auch die elektronische Struktur wieder volumenartig. In beiden Halbleitern wird das elektronische Potential einige Monolagen von der Grenzfläche entfernt gemittelt (s. Abb. 8.6). Die Potentialdifferenz ΔV der mittleren Potentiale $\bar{V}_A$ und $\bar{V}_B$ in Abb. 7.4 hat selber keine physikalische Bedeutung, da sie im Rahmen der Pseudopotentialtheorie, z.B. von den Konstruktionsparametern der entsprechenden Pseudopotentiale abhängig ist. Die selbstkonsistente Berechnung des Potentialverlaufs berücksichtigt explizit die volle elektronische Struktur der Grenzfläche und somit deren Einfluß auf die Banddiskontinuitäten.

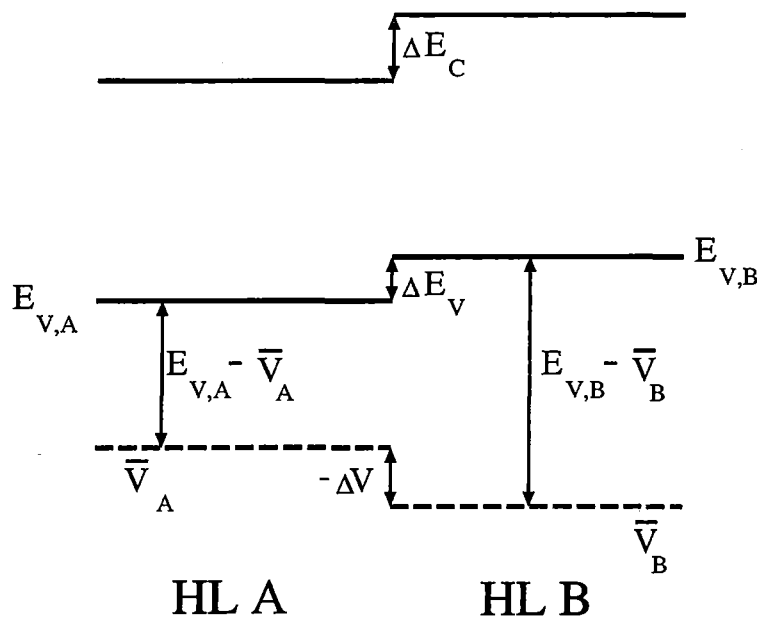


Abbildung 7.4: Die Bestimmung der Banddiskontinuitäten geschieht in zwei Schritten: i) Ermittlung des Potentialoffsets ΔV in einer Grenzflächenrechnung, ii) Berechnung der Volumenbandstrukturen für die Halbleiter A und B zur Bestimmung der Valenzbandmaxima $E_{V,A}$ bzw. $E_{V,B}$ bzgl. der mittleren Potentiale $\bar{V}_A$ bzw. $\bar{V}_B$

Zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität ist die Kenntnis der Valenzbandkanten $E_{V,A}$ bzw. $E_{V,B}$ bezüglich der mittleren Potentiale $\bar{V}_A$ bzw. $\bar{V}_B$ erforderlich. Die Größen $E_{V,A} - \bar{V}_A$ bzw. $E_{V,B} - \bar{V}_B$ erhält man durch Berechnung der Volumenbandstrukturen in den entsprechenden Geometrien der beteiligten Halbleiter.

Insgesamt ergibt sich die Valenzbanddiskontinuität zu

$$\Delta E_V = \Delta V + (E_{V,B} - \bar{V}_B) - (E_{V,A} - \bar{V}_A) . \quad (7.10)$$

Die Leitungsbanddiskontinuität ergibt sich unter Berücksichtigung der experimentellen Bandlücken mittels Gleichung (7.1)

Es soll nicht verschwiegen werden, daß ein „Problem“ der selbstkonsistenten Rechnungen darin steckt, daß praktisch alle physikalischen Effekte simultan berücksichtigt werden. Aus diesem Grund liegen bei Anwendung dieser Verfahren die relevanten physikalischen Mechanismen oftmals in „versteckter“ [Ohl94] Form vor, was die Interpretation erschwert. Deshalb haben wir auch Rechnungen mit fest vorgegebenen Strukturen ohne Energieminimierung gemacht. Wir können durch die Vorgabe der Struktur den Einfluß von Verspannung (Schichtabstände) und Chemie (Schichtfolge) auf die Banddiskontinuitäten trennen.

7.2 Metall-Halbleiter-Kontakte

Metall-Halbleiter-Kontakte spielen in Verbindung mit Halbleiterbauelementen eine wichtige Rolle als elektrisch leitende quasi-ohmsche Kontakte. Auf der anderen Seite übernehmen sie aufgrund ihrer gleichrichtenden Eigenschaften aktive elektrische Funktionen in einer Vielzahl von Bauelementen.

Die Erstbeschreibung der gleichrichtenden Eigenschaften von Metall-Halbleiter-Kontakten am Beispiel von Kontakten zwischen Metallen und Metallsulfiden im Jahre 1874 (!) geht zurück auf Braun [Bra74]. Die physikalische Beschreibung dieses Effekts mittels Raumladungszonen erfolgte in den dreißiger Jahren durch Schottky [SD29, Sch38].

7.2.1 Bandverlauf an Schottky-Barrieren

Analog zum Halbleiter-Halbleiter-Kontakt entsteht auch an Metall-Halbleiter Kontakten eine Potentialbarriere. Sie ist Ursache der Raumladungszone an der Grenzfläche und somit verantwortlich für die gleichrichtenden Eigenschaften von Schottky-Kontakten.

Für n-dotierte Halbleiter bestimmt die Barrierenhöhe

$$\Phi_{Bn} = E_C - E_F \quad (7.11)$$

den Strom der Elektronen des Metalls in den Halbleiter. Beim p-Halbleiter übernimmt die Barrierenhöhe

$$\Phi_{Bp} = E_F - E_V \quad (7.12)$$

für die Löcher des Halbleiters diese Rolle [ES92].

Für Schottky-Kontakte ergibt die Summe aus p- und n-Schottky-Barrieren die Bandlücke des Halbleiters [Sch40, Mö90]:

$$\Phi_{Bp} + \Phi_{Bn} = E_g . \quad (7.13)$$

Aus diesem Grund kann man sich unabhängig von der Dotierung auf die Bestimmung der p-Typ Barriere Φ_{Bp} beschränken.

Für den Bandverlauf an Schottky-Kontakten ergeben sich zwei Längenskalen. Die Schottky-Barriere stellt sich analog zu den Valenzbanddiskontinuitäten an Halbleiter-Heterostrukturen im Monolagenbereich ein. Da im thermischen Gleichgewicht die Fermi-Niveaus der beiden Materialien nach der Kontaktierung übereinstimmen müssen, wird abhängig von der Schottky Barriere Φ_B Ladung von einer Seite zur anderen Seite der Grenzfläche fließen. Der Ladungstransfer führt zu einer Dipolschicht

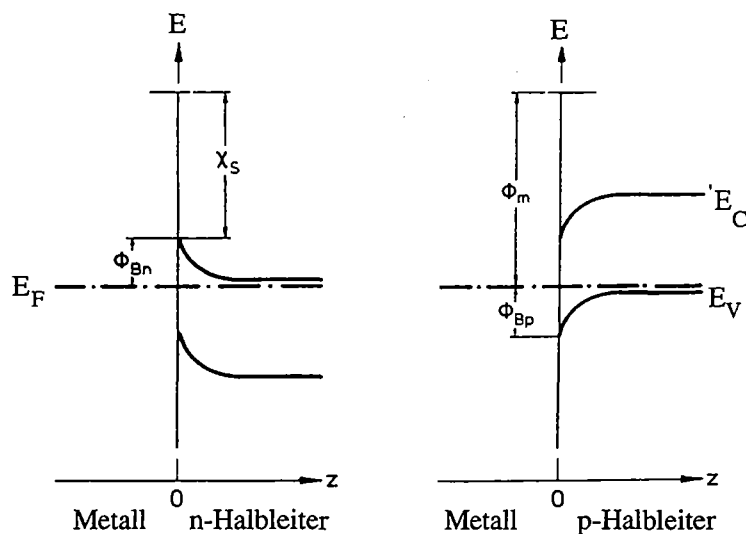


Abbildung 7.5: Bandverlauf an atomar scharfen Schottky-Kontakten für n- und p-dotierte Halbleiter. Elektronische Grenzflächenzustände werden vernachlässigt. Die n-Typ Schottky-Barriere Φ_{Bn} ist durch den Abstand des Valenzbandmaximums E_V zur Fermi-Energie E_F gegeben. Die p-Typ Schottky-Barriere Φ_{Bp} ist hingegen durch den Abstand des Leitungsbandminimums E_C zur Fermi-Energie E_F gegeben. Im einfachsten Modell ergibt sich die n-Typ Schottky-Barriere als Differenz der Austrittsarbeit Φ_m des Metalls und der Elektronenaffinität χ_s des Halbleiters.

an der Grenzfläche. Die Raumladungszone wird auf der Metallseite aufgrund der hohen Leitungselektronendichte auf einer Skala von wenigen Å vollständig abgeschirmt. Im Halbleiter hingegen werden ionisierte Donatoren bzw. Akzeptoren zurückgelassen. Da die Dichte frei beweglicher Ladungsträger im Halbleiter um Größenordnungen kleiner ist als im Metall, werden geladene Störstellen deutlich schlechter abgeschirmt [Lü95]. Die Raumladungszone und damit die Bandverbiegung erstrecken sich aus diesem Grund in den Halbleitern über einige hundert Å (Abbildung 7.5).

7.2.2 Theorien und empirische Regeln

Um zu einem tieferen Verständnis der Vorgänge an Metall-Halbleiter-Kontakten zu kommen, ist eine theoretische Beschreibung der Effekte an der Grenzfläche unumgänglich. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle einige Modelle zur Erklärung der Bandanordnung an Schottky-Kontakten diskutiert werden.

7.2.2.1 Schottky–Mott–Regel

Im einfachsten Modell ergibt sich die n-Typ Schottky–Barriere als Differenz der Austrittsarbeit Φ_m des Metalls und der Elektronenaffinität χ_s des Halbleiters:

$$\Phi_{Bn} = \Phi_m - \chi_s . \quad (7.14)$$

Dies ist die berühmte Schottky–Mott–Regel [Mot38, Sch40]. Mit Gleichung (7.13) erhält man analog für einen p-dotierten Halbleiter:

$$\Phi_{Bp} = \Phi_m - (\chi_s + E_g) . \quad (7.15)$$

Die Berechnung der Schottky–Barrieren über die Schottky–Mott–Regel ist somit völlig analog zu Andersons Elektronenaffinitäts–Regel für Heterostrukturen (siehe Gleichung (7.4)). Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die mittels Schottky–Mott–Regel bestimmten Werte sich stark von den experimentell gemessenen unterscheiden. Die Gründe liegen, analog zu Andersons Elektronenaffinitäts–Regel, in der starken Abhängigkeit der Elektronenaffinität und Austrittsarbeit von den jeweiligen Eigenschaften der Oberfläche, an der sie bestimmt wurden.

7.2.2.2 Bardeens Modell

Die Grenzfläche stellt eine Störung der Periodizität dar, wodurch es analog zu Oberflächen zu zusätzlichen Grenzflächenzuständen kommen kann. Diese Grenzflächenzustände können je nach Besetzungszahlen einen zusätzlichen Grenzflächendipol erzeugen und somit die Banddiskontinuität beeinflussen. Nach Bardeen [Bar47] liegt in der Vernachlässigung der Grenzflächenzustände des Halbleiters das Problem der Schottky–Mott–Regel.

Bardeen ging davon aus, daß sich die Oberflächenzustände des Halbleiters durch den Kontakt mit dem Metall nicht verändern. Die Oberflächenzustände des Halbleiters sind an der Grenzfläche lokalisiert und haben Energien in der Bandlücke des Halbleiters. Ist die Dichte dieser Grenzflächenzustände groß genug, dann sind sie in der Lage das Fermi–Niveau zu „pinnen“.

Heine [Hei65] konnte zeigen, daß die Oberflächenzustände der reinen Oberfläche schon bei einer Metallbedeckung von wenigen Monolagen verschwinden. An ihre Stelle treten die Grenzflächenzustände, die mit den Oberflächenzuständen der reinen Halbleiteroberfläche nicht mehr viel gemein haben.

Nichtsdestotrotz ist es Bardeens Verdienst, die Rolle von Grenz- bzw. Oberflächenzuständen für die Schottky–Barriere erkannt zu haben [Mö86].

7.2.2.3 Minimale Grenzflächendipole

Bei Metall-Halbleiter-Kontakten fallen die Zustände des Metalls, die energetisch in der Bandlücke des Halbleiters liegen, exponentiell in den Halbleiter ab. Diese „*metal-induced-gap-states*“ (MIGS) erzeugen lokalisierte Zustände in der Bandlücke des Halbleiters, die zum „pinning“ des Fermi-Niveaus führen.

Historisch hat Tersoff seine Arbeit über die Minimierung des Grenzflächendipols zuerst auf Schottky-Kontakte [Ter84a] und später auf Halbleiterheterokontakte [Ter84b] angewandt. Die Argumentation läuft für beide Fälle völlig analog (siehe Kapitel 7.1.2.5). Während sich im Falle der Halbleiterheterostrukturen die Branching-Points der beteiligten Halbleiter aneinander angleichen, stellen sich bei Schottky-Kontakten die Barrieren derart ein, daß die Fermi-Energie des Metalls mit dem Branching-Point des Halbleiters zusammenfällt.

7.2.3 Mönch's Theorie

Bei den auf Grenzflächenzuständen basierenden Theorien und der Schottky-Mott-Regel handelt es sich um konkurrierende Theorien. Die Ableitung der Barrierenhöhe Φ_B nach der Austrittsarbeit Φ_M

$$S_{\Phi} = \frac{d\Phi_B}{d\Phi_M}, \quad (7.16)$$

der sogenannte Steigungsparameter, liefert ein Kriterium zur Beurteilung dieser Theorien.

Während die Schottky-Mott-Regel [Mot38, Sch40] wegen Gleichung (7.14) einen Steigungsparameter von $S_{\Phi} \equiv 1$ vorhersagt, folgt für das Bardeensche Modell [Bar47] $S_{\Phi} \equiv 0$. Für Bardeen ist die Schottky-Barriere somit völlig unabhängig von der Austrittsarbeit Φ_M , da die Barriere allein durch die Oberflächenzustände des Halbleiters bestimmt wird, die sich wiederum beim Kontakt nicht ändern sollen.

Sowohl das Bardeensche Modell als auch die Schottky-Mott-Regel sind so stark vereinfachend, daß Abweichungen von den vorhergesagten Steigungsparametern zu erwarten sind.

In Bardeens Modell wird die Schottky-Barriere allein durch den Halbleiter bestimmt. Die Voraussetzung des Bardeenschen Modells, daß sich die Oberflächenzustände des Halbleiters unter Metallbedeckung nicht ändern, ist, wie man heute weiß, unrealistisch. Die Oberflächenzustände verschwinden bei Metallbedeckungen im Monolagenbereich und werden durch Grenzflächenzustände ersetzt. Die elektronische Struktur dieser Grenzflächenzustände hängt allerdings überwiegend vom Halbleiter ab. Da

jedoch die Besetzung dieser Grenzflächenzustände vom jeweils verwendeten Metall abhängt, ist eine Abweichung von $S_{\Phi} \equiv 0$ zu erwarten.

Auf der anderen Seite steht bei der Schottky-Mott-Regel das Problem, daß sowohl die Austrittsarbeit als auch die Elektronenaffinität letztendlich keine charakteristischen Größen für die Volumenmaterialien sind, da sie stark durch die jeweiligen Oberflächeneigenschaften beeinflusst werden. Sowohl Schottky und Mott als auch Bardeen haben somit das grundlegende Problem, daß sie von den freien Oberflächen auf Metall-Halbleiter-Grenzflächen extrapolieren!

Obwohl sowohl das Bardeensche Modell als auch die Schottky-Mott-Regel plausibel sind, führen sie doch auf völlig unterschiedliche Voraussagen für den Steigungsparameter S_{Φ} . Wie häufig bei so stark vereinfachenden Annahmen, liegt die richtige Interpretation in der Berücksichtigung beider Effekte, d.h. sowohl der Austrittsarbeit bzw. der Elektronenaffinität (d.h. der Tendenz Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben) als auch der Grenzflächenzustände.

Die Austrittsarbeit von Metallen kann in zwei Anteile zerlegt werden [Mö90]; einerseits einen Anteil, verursacht durch eine Dipolschicht an der Oberfläche, und andererseits einen Anteil, der durch die Elektronegativität des Metalls bestimmt wird. Die Dipolschicht ist abhängig von den speziellen Eigenschaften der Oberfläche, wie z.B. Orientierung und Rekonstruktionen und ist somit nicht repräsentativ für den Metall-Halbleiter-Kontakt. Aus diesem Grund ist die Elektronegativität des Metalls besser geeignet zur Untersuchung chemischer Trends der Schottky Barriere [Mö87]. In einem einfachen Molekülbild wird der Ladungstransfer von einem Atom zum anderen durch die Elektronegativitätsdifferenz beider Atome bestimmt. Aus analogen Überlegungen läßt sich eine Abhängigkeit der Schottky-Barriere von den Elektronegativitäten der beteiligten Materialien erklären, da der Elektronegativitätsunterschied die Besetzung der Grenzflächenzustände bestimmt [Mö86, Mö87, Mö90, Mö93].

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei Grenzflächen, an denen sich die Elektronegativitäten der beteiligten Materialien nur wenig unterscheiden, die Schottky-Barriere im wesentlichen durch die MIGS bestimmt werden. In diesen Fällen sollte die Bestimmung der Schottky-Barrieren mittels Tersoffs Theorie, also Gleichsetzen von Fermi-Niveau und Branching-Point, relativ gute Ergebnisse liefern. Auf der anderen Seite kommt es bei Materialien mit stark unterschiedlichen Elektronegativitäten zu Ladungstransfer in unbesetzte MIGS hinein oder aus besetzten MIGS heraus. Dieser Effekt bleibt sowohl im Rahmen der Tersoffschen als auch der Bardeenschen Theorie unberücksichtigt. Die Auswirkungen dieses Effekts auf die Schottky-Barrieren entspricht den Schlußfolgerungen des Schottky-Mott-Modells,

daß sich die n-Typ Schottky-Barriere mit zunehmender Austrittsarbeit vergrößert, da eine größere Austrittsarbeit i.a. eine größere Elektronegativität bedeutet. Diese wiederum induziert einen Ladungstransfer vom Metall zum Halbleiter und vergrößert somit die n-Typ Schottky-Barriere.

Bei der experimentellen Bestimmung der Schottky-Barrieren ist die Herstellung von nahezu defektfreien Grenzflächen von großer Bedeutung. Elektronische Zustände aufgrund von Defekten können das Fermi-Niveau „pinnen“ und somit die Schottky-Barriere stark beeinflussen [Mö87].

7.2.4 Selbstkonsistente Berechnung der Schottky Barrieren

Wie im letzten Kapitel erläutert wurde, ist zur Beschreibung der Schottky-Barrieren die Berücksichtigung der Grenzflächenzustände erforderlich. Die Besetzung dieser Zustände ist i.a. abhängig vom Elektronegativitätsunterschied zwischen Metall und Halbleiter. Bei der *ab initio* Berechnung von Schottky-Barrieren werden alle diese Effekte berücksichtigt.

Die Schottky-Barrieren bilden sich bei Metallbedeckungen im Monolagenbereich aus. Bereits nach zwei Monolagen des Metalls haben die Schottky-Barrieren i.a. nahezu ihren Endwert erreicht. Die Grenzflächenzustände sind also schon nach wenigen Lagen des jeweiligen Metalls nahezu vollständig bestimmt. Auf der anderen Seite haben die MIGS eine Abfalllänge von etwa 3 Å in den Halbleiter hinein [LCC77, Ter84a]. Die elektronische Struktur an der Grenzfläche und mit ihr die Schottky-Barriere ist abhängig von der atomaren Grenzflächenstruktur. Aus diesem Grund ist eine Relaxation der Grenz- und Oberflächenatome anzuraten, wenn man eine möglichst genaue Vorhersage der Schottky-Barriere erzielen möchte.

Obige Bedingungen bestimmen die Größe der Superzelle, die zur Beschreibung von Schottky-Barrieren erforderlich ist. Die Zelle muß so konstruiert sein, daß die innersten Atomlagen des Halbleiters keine wesentlichen Relaxationen mehr erfahren. Desweiteren ist darauf zu achten, daß die Dicke der Halbleiterschicht größer als die Abfalllänge der MIGS ist. Dies ist schon nach 4-5 Monolagen erreicht. Die Schottky-Barrieren sind als Funktion der Metallbedeckung i.a. schon nach zwei Monolagen auskonvergiert. Dies bedeutet für die Konstruktion der Superzelle eine sinnvolle Dicke der Halbleiterschicht von fünf bis neun Monolagen mit einer Metallbedeckung bis zu zwei Monolagen.

Die p-Typ Schottky-Barriere ergibt aus der Differenz der Valenzbandkante des Halbleiters und der Fermi-Energie. Die Bestimmung erfolgt in zwei Rechnungen: Nachdem mittels atomarer Relaxation die idealen (theoretischen) Positionen der

Atome bestimmt wurden, wird die Position des Superzellen-Fermi-Niveaus bzgl. des mittleren lokalen¹ Potentials im Halbleitervolumen bestimmt. Dabei kann das Potential des Halbleiters schon wenige Monolagen von der Grenzfläche entfernt als volumenartig betrachtet werden. Die energetische Lage der Valenzbandkante bzgl. des mittleren lokalen Potentials ergibt sich aus einer Volumenrechnung des Halbleiters. Da Valenzbandkante und Fermi-Niveau nun auf eine gemeinsame Referenzenergie (mittleres lokales Potential) bezogen sind, liefert ihre Differenz die gewünschte Schottky-Barriere.

Die Schottky Barriere Φ_{Bp} ergibt sich somit zu:

$$\Phi_{Bp} = (\epsilon_F - \bar{V}_S) - (E_V - \bar{V}_B) \quad (7.17)$$

Dabei ist ϵ_F die Fermi-Energie des Schottky-Kontakts und $\bar{V}_S$ das mittlere lokale Potential aus der Grenzflächenrechnung. Die Energie der Valenzbandkante E_V sowie das mittlere Potential $\bar{V}_B$ des Halbleiters werden mittels einer Volumenrechnung des Halbleiters bestimmt.

¹Zur Erinnerung: Das lokale Potential setzt sich aus Hartree-, Austausch-Korrelations- und lokalem Pseudopotential zusammen.

Kapitel 8

Valenzbandoffsets für verspanntes InP/GaAs(100)

Mittels moderner Epitaxiemethoden ist es möglich, Halbleitermaterialien mit leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten aufeinander aufzuwachsen. Unterhalb einer kritischen Schichtdicke paßt sich die Deckschicht der lateralen Gitterkonstanten des Substrats an, wird dabei verzerrt und elastisch verspannt. Die Bandstrukturen und damit elektronischen Volumeneigenschaften der Deckschicht werden durch Verspannung verändert.

Verspannte Schichten werden aus zwei Gründen in Bauelementstrukturen eingesetzt: Einerseits steigt durch ihren Einsatz die Anzahl möglicher Heterokontakte und damit die Designfreiheit, andererseits dienen sie der Modifikation der elektronischen Eigenschaften der beteiligten Halbleiter. Weil die Volumenbandstruktur von der Verspannung abhängt, sind auch die Banddiskontinuitäten verspannungsabhängig.

8.1 Untersuchte Systeme

- (a) Die experimentellen Gitterkonstanten der Volumenkristalle InP und GaAs unterscheiden sich um etwa 4%. Die Abhängigkeit der Banddiskontinuitäten von der Verspannungskonfiguration an der Grenzfläche soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Da die Verspannungskonfiguration an der Grenzfläche experimentell durch die Wahl des Substrats bestimmt wird, ist zu erwarten, daß die Antisymmetrie (Gleichung (7.3)), d.h. die Unabhängigkeit der Banddiskontinuitäten von der Wachstumsrichtung in gewissem Sinne verletzt wird: Wächst GaAs auf InP,

ist GaAs verspannt, im umgekehrten Fall ist InP verspannt. Es handelt sich jedoch nicht um „*band-offset-engineering*“, da zugleich mit der Veränderung des Offsets die Volumeneigenschaften verändert werden.

Um die Abhängigkeit der Banddiskontinuitäten von GaAs/InP bezüglich der lateralen Gitterkonstanten zu ermitteln, wurden drei verschiedene Substratgitterkonstanten gewählt:

- InP
 - GaAs
 - Mittelwert (GaAs, InP)
- (b) An der atomar scharfen GaAs/InP(100) Grenzfläche sind zwei verschiedene Grenzflächen denkbar, wenn man davon ausgeht, daß sich Gruppe III und Gruppe V Schichten abwechseln (Abbildung 8.4):
- Grenzfläche In/As
 - Grenzfläche Ga/P

Es stellt sich die Frage, ob der Bandoffset von der Zusammensetzung der Grenzfläche abhängt. Wenn ja wäre das eine Möglichkeit für „*band-offset-engineering*“.

Insgesamt werden also sechs verschiedene Grenzflächen betrachtet, für die jeweils eine atomare Strukturrelaxation erforderlich ist.

8.2 Vorgehensweise bei der Berechnung

Bei der Berechnung der Banddiskontinuitäten wird wie folgt vorgegangen: Wie in Kapitel 7.1.3 gezeigt wurde, sind zur selbstkonsistenten Berechnung der Banddiskontinuitäten einerseits Rechnungen zum Volumenkristall und andererseits Rechnungen in der Grenzflächensuperzelle notwendig.

Im ersten Schritt ist die Ermittlung der verschiedenen Substratgitterkonstanten erforderlich. Bei unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und Deckschicht wird bei pseudomorphem Wachstum die Deckschicht tetragonal verzerrt. Die tetragonale Verzerrung bei vorgegebener Gitterkonstante in der Grenzflächenebene wird im Rahmen einer Volumenrechnung mittels Energieoptimierung für das c/a -Verhältnisses für alle auftretenden Verspannungskonfigurationen bestimmt. Die Größe c ist

dabei die Gitterkonstante senkrecht zur Grenzfläche, a hingegen die Gitterkonstante parallel zur Grenzfläche. Die berechneten Gitterkonstanten werden mit den Ergebnissen der makroskopischen Elastizitätstheorie verglichen. Zur Bestimmung des Bandoffsets ist die Berechnung des energetischen Abstands zwischen mittlerem Potential und Valenzbandkante erforderlich.

Eine realistische Berechnung der Banddiskontinuität an polaren Grenzflächen erfordert eine atomare Strukturrelaxation an der Grenzfläche. Eine sinnvolle atomare Startkonfiguration erhält man mittels der makroskopischen Elastizitätstheorie bzw. mittels der optimierten c/a Verhältnisse. Da die Summe der Interlagenabstände im voraus nicht bekannt ist, muß die Gesamtlänge der Superzelle senkrecht zur Grenzfläche variiert werden und das Energieminimum bzgl. diese Parameters bestimmt werden.

In der strukturrelaxierten Zelle wird schließlich die Potentialdifferenz zwischen den Halbleitern auf beiden Seiten der Grenzfläche bestimmt. Hieraus bestimmt sich letztendlich der Valenzbandoffset.

8.3 Berechnung der Volumeneigenschaften

Die Berechnung der Volumeneigenschaften der beteiligten Halbleiter ist einerseits erforderlich, um die Qualität der jeweiligen Pseudopotentiale zu testen, andererseits werden zur Berechnung der Banddiskontinuitäten Informationen über die jeweiligen Halbleiterbandstrukturen benötigt, nämlich der Abstand der Valenzbandoberkante vom mittleren Potential (siehe Gleichung (7.10))

Die Qualität der Pseudopotentiale kann z.B. an der berechneten theoretischen Gitterkonstanten und an den berechneten Bandstrukturen gemessen werden. Gute Pseudopotentiale liefern Gitterkonstanten mit Abweichungen im Prozentbereich von den experimentell gemessenen. Die berechnete Bandstruktur zeigt hingegen die Brauchbarkeit der Pseudopotentiale, z.B. zeigt sich ob bei Pseudopotentialen in KB-Form Ghostbänder vorliegen, und ob sie für die Rechnung relevant sind (siehe auch Anhang A).

Bei der Berechnung von Volumeneigenschaften und der Wahl der Substratgitterkonstanten in den Grenzflächenrechnungen ist immer von den theoretisch ermittelten Gitterkonstanten auszugehen. Dies ist erforderlich, um nicht künstliche Verspannungen in die Rechnung einzubauen, die aufgrund der Abweichung der theoretischen von der experimentellen Gitterkonstanten entstehen könnten.

Weiterhin ist es sinnvoll, für verschiedene Fragestellungen unterschiedliche Konver-

genzparameter zu benutzen. So ist z.B. die Gitterkonstante und die totale Energie viel schneller mit dem Cutoff g_{max} auskonvergiert als der Abstand der Valenzbandkannte zum mittleren Potential.

8.3.1 Unverspannter Kristall

Die Gleichgewichtsgitterkonstante a_{min} wird durch Minimierung der Gesamtenergie $E(a)$ als Funktion der Gitterkonstanten a bestimmt. Die Gesamtenergie ist dabei nicht nur von der Gitterkonstanten a abhängig, sondern ebenso von den verwendeten Konvergenzparametern wie z.B. der Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte $N_{\vec{k}}$ und der Anzahl der ebenen Wellen N_G . Aus diesem Grund ist eine Untersuchung der Konvergenz der jeweils betrachteten Eigenschaften bzgl. dieser Konvergenzparameter erforderlich.

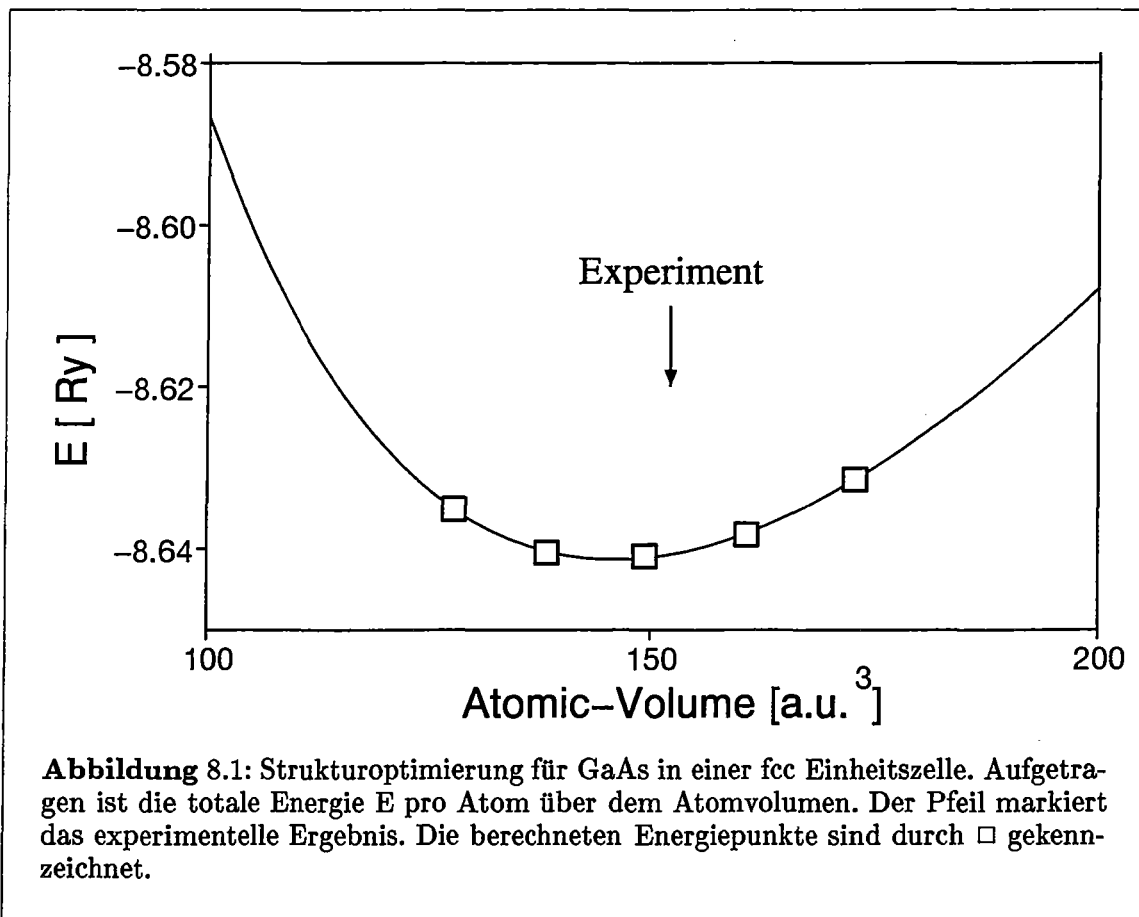


Abbildung 8.1 zeigt das Ergebnis der Strukturoptimierung für GaAs. Der Bulkmodulus ist durch die Krümmung der Kurve gegeben. Die theoretisch bestimmten Energien wurden durch Murnaghans Funktion [Mur44] gefittet. Die Bestimmung der

Gitterkonstanten erfolgte bei $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ mit $5 \times 5 \times 5$ $\vec{k}$ -Punkten in der fcc Einheitszelle.

Um zu einer genauen Beschreibung der jeweils betrachteten physikalischen Eigenschaften des Systems zu kommen, muß die Abhängigkeit der untersuchten Eigenschaften von den oben erwähnten Parametern im Auge behalten werden. Bei der Wahl der verwendeten Konvergenzparameter $N_{\vec{k}}$ und N_G ist zwischen verfügbarer Rechenzeit und erforderlicher Rechengenauigkeit abzuwägen.

Tabelle 8.1 zeigt für InP die Abhängigkeit der totalen Energie E und der Gitterkonstanten a vom Cutoff g_{max} . Es zeigt sich, daß die totale Energie schon bei $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ bis zur Größenordnung $\sim 10mRy$ auskonvergiert ist. Die Gitterkonstante ändert sich von $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ zu $g_{max} = 4.5\sqrt{Ry}$ lediglich um ein halbes Prozent. Insgesamt kann somit gesagt werden, daß ein Cutoff von $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ für die hier betrachteten Eigenschaften durchaus ausreicht. Relative Energien, d.h. Energiedifferenzen aus Rechnungen mit äquivalenten Konvergenzparametern sind erfahrungsgemäß um eine Größenordnung genauer.

Während sich die totale Energie pro Atom beim Schritt von $g_{max} = 3.0\sqrt{Ry}$ zu $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ noch um etwa $\sim 24mRy$ ändert, sind es nur noch $\sim 5mRy$ beim Übergang von $g_{max} = 4.0\sqrt{Ry}$ zu $g_{max} = 4.5\sqrt{Ry}$. Dies ist auch die benötigte Genauigkeit der Eigenwerte. Denn, wie in Kapitel 7.1.3 gezeigt wurde, ist zur Berechnung des Offsets die Kenntnis des energetischen Abstände zwischen dem mittleren lokalen Potential und der Valenzbandkante notwendig. Aufgrund der Konvergenz der totalen Energie bzw. der Eigenwerte in Tabelle 8.1 wird sowohl die Valenzbandkante als auch das mittlere Volumenpotential bei $g_{max} = 4.5\sqrt{Ry}$ bestimmt. Da relative Energien erfahrungsgemäß eine Größenordnung genauer sind als die einzelnen Energiebeiträge, sollte der Abstand von Valenzbandkante zum mittleren lokalen Potential somit einen Fehler von etwa $\sim 0.5mRy$ aufweisen.

Das System GaAs zeigt in Tabelle 8.2 eine langsamere Konvergenz der Energie und Gitterkonstanten in Abhängigkeit des Cutoff-Parameters g_{max} als das InP System. Die Gitterkonstante ist bei $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ bis auf etwa 1.5% auskonvergiert. Dies ist für die strukturellen Fragestellungen ausreichend. Es ist allerdings darauf zu achten, daß aus Konsistenzgründen nur Strukturen bei gleichem g_{max} verglichen werden. Die totale Energie pro Atom ist bei $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ bis zur Größenordnung $10mRy$ auskonvergiert. Daraus folgt nach obiger Argumentation eine Genauigkeit der relativen Energien in der Größenordnung $1mRy$.

Die Konvergenz der totalen Energie in Abhängigkeit vom $\vec{k}$ -Punkt Satz wird in Tabelle 8.3 untersucht. Dabei wird bei fester Gitterkonstante a und bei festem Cutoff g_{max} die Energie bei verschiedenen großen $\vec{k}$ -Punkt Sätzen am Beispiel des

	$n_{kpt} = 125 [V_{fcc-BZ}^{-1}]$ $(5 \times 5 \times 5) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$
$E_{cut} = 9.00\text{Ry}$ $g_{max} = 3.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -8.6658\text{Ry}$ $a_0 = 5.8658\text{\AA}$
$E_{cut} = 12.25\text{Ry}$ $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -8.6899\text{Ry}$ $a_0 = 5.8535\text{\AA}$
$E_{cut} = 16.00\text{Ry}$ $g_{max} = 4.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -8.6998\text{Ry}$ $a_0 = 5.8414\text{\AA}$
$E_{cut} = 20.25\text{Ry}$ $g_{max} = 4.5\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -8.7047\text{Ry}$ $a_0 = 5.8252\text{\AA}$

Tabelle 8.1: Konvergenz der Volumenstrukuroptimierung mit ebenen Wellen-Cutoff g_{max} für InP: totale Energien sind in Ry pro Atom angegeben, kubische Gitterkonstanten in Å.

	$n_{kpt} = 125 [V_{fcc-BZ}^{-1}]$ $(5 \times 5 \times 5) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$
$E_{cut} = 9.00\text{Ry}$ $g_{max} = 3.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -8.5773\text{Ry}$ $a_0 = 5.5240\text{\AA}$
$E_{cut} = 12.25\text{Ry}$ $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -8.6413\text{Ry}$ $a_0 = 5.5741\text{\AA}$
$E_{cut} = 16.00\text{Ry}$ $g_{max} = 4.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -8.6753\text{Ry}$ $a_0 = 5.5118\text{\AA}$
$E_{cut} = 20.25\text{Ry}$ $g_{max} = 4.5\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -8.6837\text{Ry}$ $a_0 = 5.4913\text{\AA}$

Tabelle 8.2: Konvergenz der Volumenstrukuroptimierung mit ebenen Wellen-Cutoff g_{max} für GaAs: totale Energien sind in Ry pro Atom angegeben, kubische Gitterkonstanten in Å.

InP betrachten. Wie Tabelle 8.3 zeigt, ist die totale Energie pro Atom bei 125 $\vec{k}$ -Punkten bis auf etwa 1mRy auskonvergiert. Dieser $\vec{k}$ -Punkt Satz entspricht unter der Berücksichtigung der T_d^2 Symmetrie von InP 15 $\vec{k}$ -Punkten im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone.

Die 125 $\vec{k}$ -Punkte für die fcc Zelle, d.h. 5 $\vec{k}$ -Punkte pro Raumrichtung der Brillouin-Zone entsprechen in etwa $4 \times 4 \times 3$ $\vec{k}$ -Punkten in der tetragonalen Zelle. Im folgenden werden nur noch diese $\vec{k}$ -Punkt Sätze zur Berechnung der Volumeneigenschaften der III-V Halbleiter verwendet.

In Tabelle 8.4 sind die Ergebnisse der Strukturoptimierung verschiedener III-V Halbleiter festgehalten. Die Strukturoptimierungen wurden bei $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ und 125 $\vec{k}$ -Punkten in der fcc Zelle bestimmt. Neben GaAs und InP sind die Gitterkonstanten von InAs und GaP bestimmt worden, da sich je nach Grenzflächenstruktur GaP-

	$E_{cut} = 12.25\text{Ry}; g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ $a = 5.87\text{\AA}$
$n_{kpt} = 8 [V_{fcc-BZ}^{-1}]; n_{kpt,irr} = 4[V_{fcc-irrBZ}^{-1}]$ $(2 \times 2 \times 2) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$	$E_0 = -8.61902\text{Ry}$
$n_{kpt} = 27 [V_{fcc-BZ}^{-1}]; n_{kpt,irr} = 5[V_{fcc-irrBZ}^{-1}]$ $(3 \times 3 \times 3) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$	$E_0 = -8.6752\text{Ry}$
$n_{kpt} = 64 [V_{fcc-BZ}^{-1}]; n_{kpt,irr} = 11[V_{fcc-irrBZ}^{-1}]$ $(4 \times 4 \times 4) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$	$E_0 = -8.6867\text{Ry}$
$n_{kpt} = 125 [V_{fcc-BZ}^{-1}]; n_{kpt,irr} = 15[V_{fcc-irrBZ}^{-1}]$ $(5 \times 5 \times 5) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$	$E_0 = -8.6899\text{Ry}$
$n_{kpt} = 216 [V_{fcc-BZ}^{-1}]; n_{kpt,irr} = 24[V_{fcc-irrBZ}^{-1}]$ $(6 \times 6 \times 6) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$	$E_0 = -8.69087\text{Ry}$
$n_{kpt} = 343 [V_{fcc-BZ}^{-1}]; n_{kpt,irr} = 31[V_{fcc-irrBZ}^{-1}]$ $(7 \times 7 \times 7) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$	$E_0 = -8.6911\text{Ry}$

Tabelle 8.3: Konvergenz der totalen Energie mit der Dichte n_{kpt} der $\vec{k}$ -Punkte für InP. Totale Energien sind in Ry pro Atom angegeben. Die Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte ist angegeben für das Volumen der Brillouin-Zone des fcc-Gitters. Tatsächlich benötigt man wegen T_d^2 Symmetrie von InP in der fcc Einheitszelle weniger $\vec{k}$ -Punkte. Die Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone ist durch $n_{kpt,irr}$ gegeben.

oder InAs-Bindungen an der Grenzfläche ausbilden.

System		$a_0[\text{\AA}]$	$B[\text{Mbar}]$
InP	theo.	5.8535	0.785
	exp.	5.8693	0.725
GaAs	theo.	5.5741	0.708
	exp.	5.6533	0.742
InAs	theo.	6.0388	0.676
	exp.	6.0584	0.612
GaP	theo.	5.3593	0.947
	exp.	5.4495	1.127

Tabelle 8.4: Strukturoptimierung III-V Halbleiter: Die experimentellen Werte sind [LB84] entnommen. Die um einige Prozent zu kleinen theoretischen Gitterkonstanten sind auf die LDA sowie die „frozen core“-Näherung zurückzuführen. Die Fehler in den Bulkmoduli B sind ebenfalls methodenspezifisch. Die kleinen Unterschiede zu den Werten von Engels [Eng95] liegen in unterschiedlichen $\vec{k}$ -Punkt-Sätzen begründet. Die Werte wurden mit $n_{kpt} = 125 [V_{fcc-BZ}^{-1}]$ und einem Cutoff von $E_{cut} = 12.25\text{Ry}$ berechnet.

Um die Qualität der verwendeten Pseudopotentiale zu testen, wurden die Volumenbandstrukturen von InP (Abbildung 8.2) und GaAs berechnet (Abbildung A.1). Die Energieeigenwerte von InP wurden von Engels [Eng95] an einigen Hochsym-

metriepunkten Γ , X und L mit experimentellen und anderen theoretischen Werten verglichen. Die von uns berechneten Werte stimmen dabei recht genau mit Literaturwerten aus [O'R91] überein. Die experimentellen Daten aus [O'R91] stammen aus winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten [LPM⁺74, SHMH87], die theoretischen Werte hingegen aus Pseudopotentialrechnungen [CC76b].

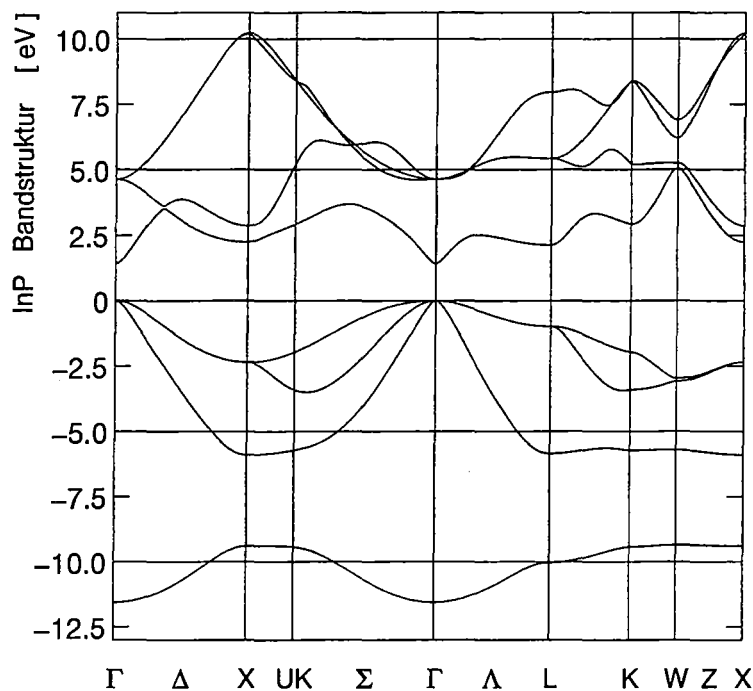
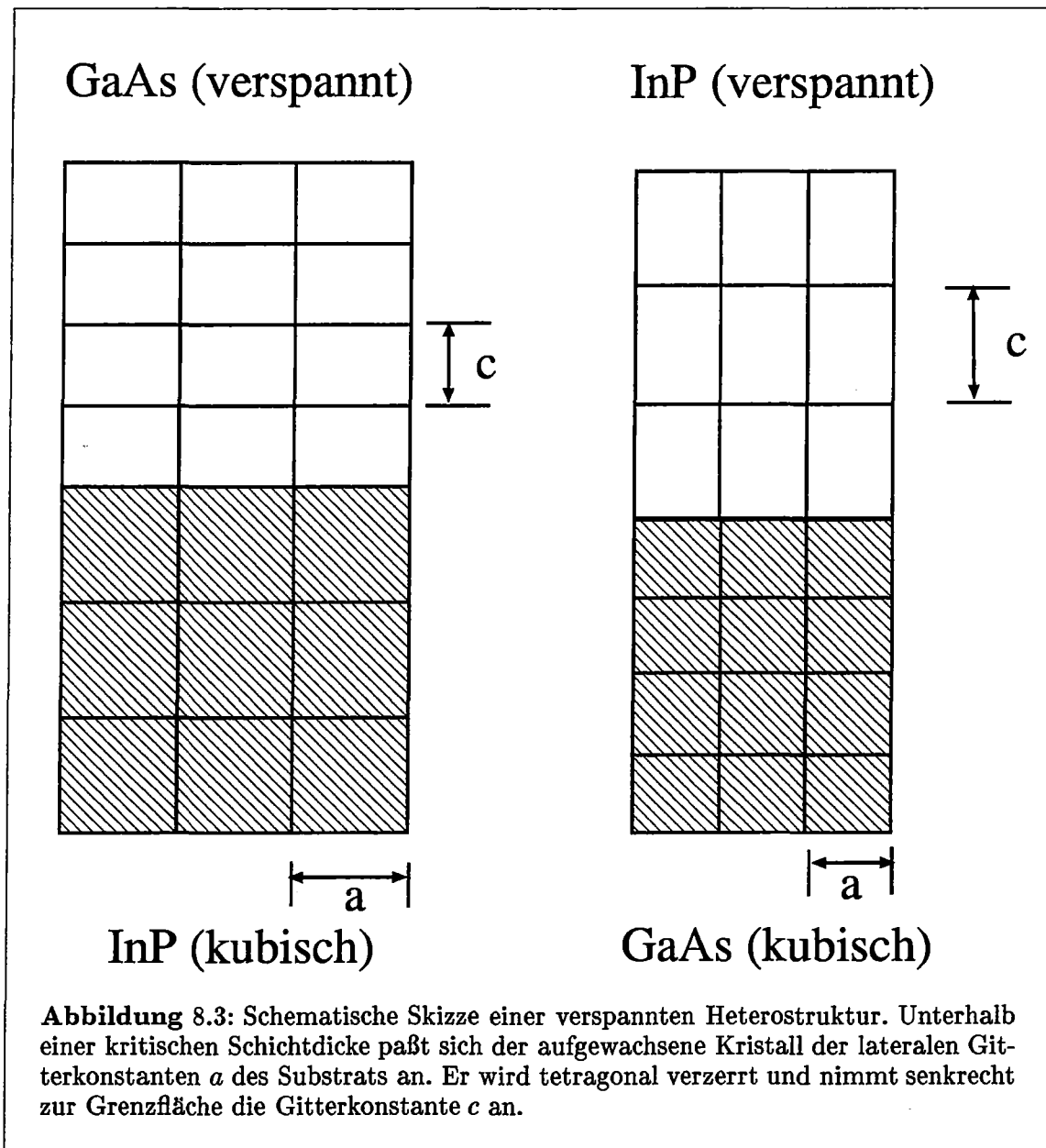


Abbildung 8.2: Volumenbandstruktur InP: Die Bandlücke ist durch Verschiebung der Leitungsbänder an den experimentell ermittelten Wert am Γ -Punkt (InP: 1.42 eV) angepaßt.

8.3.2 Verspannter Kristall

Der Abstand von mittlerem Potential zur Valenzbandkante ist in der jeweiligen Geometrie zu berechnen, bei verspannten Strukturen also in der entsprechend verspannten Konfiguration (Abbildung 8.3).

Um einen guten Ausgangspunkt für die Konstruktion der Superzelle zu haben, ist es sinnvoll, die Gitterkonstante c für die unterschiedlichen Substratgitterkonstanten zu bestimmen. Da drei Substratgitterkonstanten, die von InP, GaAs und deren arith-



metischen Mittelwert, betrachtet werden sind vier verschiedene c/a -Verhältnisse zu bestimmen. Tabelle 8.5 zeigt die optimierten Gitterkonstanten c für die verschiedenen Substratgitterkonstanten a . Die berechneten Werte können mit den Vorhersagen der makroskopischen Elastizitätstheorie verglichen werden. Dieser Vergleich erfolgt in Kapitel 8.8.

System	a [Å]	c [Å]
GaAs	5.8534	5.3379
GaAs	5.7138	5.5057
InP	5.7138	6.1817
InP	5.5741	6.0270

Tabelle 8.5: Berechnete c/a -Verhältnisse: Die Gitterkonstante c wurde in einer tetragonalen Zelle bei vorgegebenem a optimiert. 5.8534 Å, 5.5741 Å und 5.7138 Å entsprechen gemäß Tabelle 8.4 den theoretischen Gitterkonstanten von InP, GaAs und dem arithmetischen Mittel aus beiden.

8.4 Konstruktion der Grenzflächensuperzellen

Die Zinkblendestruktur wird üblicherweise als fcc-Kristall mit einer Basis aus zwei Atomen beschrieben. Die primitive fcc-Zelle wird durch die drei Vektoren $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0)$, $(\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a)$ und $(0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$ aufgespannt. Die beiden Basisatome sitzen auf den Plätzen $(\text{Ka}(0, 0, 0), \text{An}(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a))$. Ka bezeichnet das dreiwertige Kation und An das fünfwertige Anion. Die Koordinatenangaben beziehen sich auf die kubische Einheitszelle mit der kubischen Gitterkonstante a und dem Volumen $V_{\text{cub}} = a^3$, die insgesamt 8 Atome enthält.

Zur Beschreibung von $\{100\}$ -Grenzflächen ist die tetragonale Einheitszelle (Abbildung 8.4 a, durchgezogene Linien) die geeignete Wahl. Die tetragonale Einheitszelle enthält in (100) -Richtung genau ein Atom pro Lage. $\{100\}$ -Grenz- und Oberflächen sind polar, da sich Kationen und Anionen lagenweise abwechseln. Die Gitterkonstante der tetragonalen Einheitszelle in der $\{100\}$ -Ebene ist durch $\frac{a}{\sqrt{2}}$ gegeben, der Interlagenabstand in (100) -Richtung beträgt $\frac{a}{4}$.

Die GaAs/InP(100) Grenzflächensuperzelle erhält man durch Übereinanderstapeln von tetragonalen GaAs und InP Einheitszellen. Bei der Konstruktion der Superzelle entstehen zwei GaAs/InP Grenzflächen. Es ist darauf zu achten, daß beide Grenzflächen äquivalent sind, d.h. entweder beide aus GaP- oder aus InAs-Bindungen bestehen. Anderenfalls können makroskopische Dipole zwischen den beiden Grenzflächen entstehen, welche die Auswertung deutlich erschweren.

Die Forderung nach äquivalenten Grenzflächen macht die Konstruktion von Superzellen mit ebensovielen GaAs- wie InP-Schichten unmöglich. Eine Folge der periodischen Randbedingung in der tetragonalen Grenzflächensuperzelle ist, daß die Anzahl der Atome in der Superzelle durch vier teilbar sein muß. Auf der anderen Seite folgt aus der Forderung nach äquivalenten Grenzflächen, daß die Anzahl der InP- und GaAs-Atomlagen jeweils ungerade sein muß. Bei einer Superzelle mit N_{atom} Atomen muß also N_{atom} ein ganzzahliges Vielfaches von vier sein, und es ist sinnvoll die Zelle aus $(\frac{N_{\text{atom}}}{2} - 1)$ InP-Atomlagen und $(\frac{N_{\text{atom}}}{2} + 1)$ GaAs-Atomlagen zu konstruieren

oder umgekehrt.

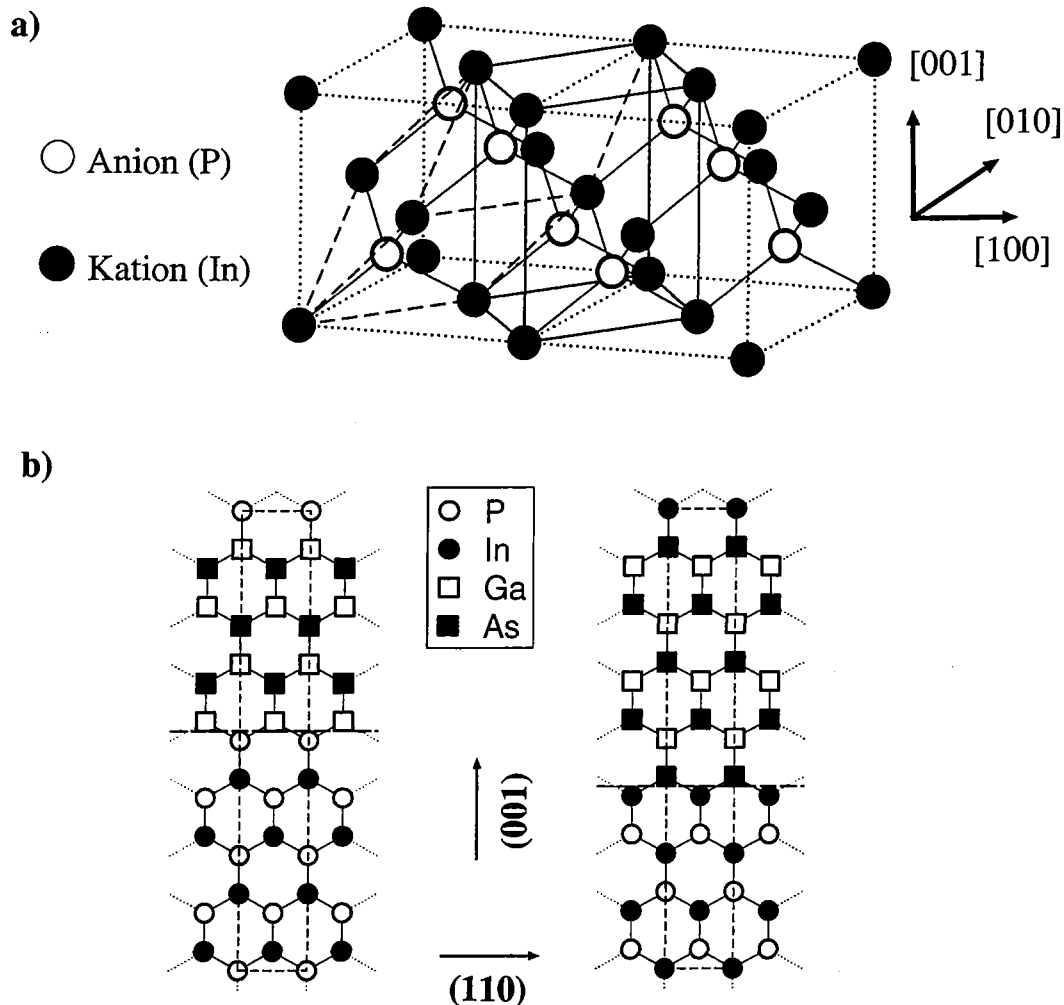


Abbildung 8.4: Aufbau der Grenzflächensuperzelle: Bild a) zeigt die Zinkblende-
struktur. In der linken kubischen Einheitszelle ist die primitive fcc Einheitszelle
(gestrichelte Linien) eingezeichnet. Die tetragonale Einheitszelle (durchgezogene Li-
nien) ist zwischen den beiden kubischen Einheitszellen (punktierter Linien) einge-
zeichnet. Bild b) zeigt die projizierten Superzellen zur Berechnung der Bandooffsets.
Bei atomar scharfen Grenzflächen gibt es an der Grenzfläche entweder GaP- (linkes
Bild) oder InAs- (rechtes Bild) Bindungen.

Geht man davon aus, daß bei der Bestimmung des mittleren Potentials bereits zwei Monolagen von der Grenzfläche entfernt volumenartiges Verhalten erreicht ist, so sind auf beiden Seiten der Grenzfläche mindestens sieben Monolagen des jeweiligen Materials erforderlich.

Aus obiger Argumentation folgt eine sinnvolle Superzellengröße von 16 Atomen, die sich im Verhältnis 9 zu 7 Monolagen auf InP und GaAs aufteilen. Abbildung 8.4 b zeigt die verwendeten Superzellen. Die projizierten Superzellen sind durch gestrichelte Linien eingerahmt. Die Grenzflächen sind mit durchgezogenen Linien markiert. Es gelten periodische Randbedingungen.

Wegen der Länge der Superzelle ist senkrecht zur Grenzfläche die Energiedispersion gut durch die vielen Atome im Ortsraum beschrieben. Aus diesem Grund reicht ein $\vec{k}$ -Punkt senkrecht zur Grenzfläche aus. Die Superzelle hat parallel zur Grenzfläche dieselbe Ausdehnung wie die tetragonale Einheitszelle in Abbildung 8.4 a. Wie in Kapitel 8.3.1 gezeigt, sind in der Grenzflächenebene 4×4 $\vec{k}$ -Punkte ausreichend. Insgesamt wird für die Grenzflächensuperzelle ein $\vec{k}$ -Punkt Satz aus $4 \times 4 \times 1$ $\vec{k}$ -Punkten verwendet. Dies entspricht wegen der C_{2v} Symmetrie der Grenzflächensuperzelle 4 $\vec{k}$ -Punkten im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone.

8.5 Konvergenztests

Die wichtigste physikalische Größe, die es in der Grenzflächensuperzelle zu bestimmen gilt, ist der Potentialoffset ΔV . Bei der Wahl der Konvergenzparameter wie z.B. dem Cutoff g_{max} oder dem $\vec{k}$ -Punkt Satz muß darauf geachtet werden, daß der Potentialoffset bzgl. dieser Parameter auskonvergiert ist.

$g_{max}[\sqrt{Ry}]$	$\vec{k}$ -Punkte	$\Delta V[Ry]$	$E_{tot}[Ry]$
2.5	$4 \times 4 \times 1$	-1.3383	-8.5761
2.7	$4 \times 4 \times 1$	-1.3430	-8.6166
3.0	$4 \times 4 \times 1$	-1.3482	-8.6582
3.3	$4 \times 4 \times 1$	-1.3475	-8.6866
3.5	$4 \times 4 \times 1$	-1.3468	-8.7005
3.7	$4 \times 4 \times 1$	-1.3448	-8.7111
4.0	$4 \times 4 \times 1$	-1.3433	-8.7211
4.0	$3 \times 3 \times 2$	-1.3412	-8.7120
4.0	$4 \times 4 \times 3$	-1.3432	-8.7210

Tabelle 8.6: Konvergenz des Potentialoffsets $\Delta V[Ry]$ in Abhängigkeit vom $\vec{k}$ -Punkt Satz und dem Cutoff-Parameter g_{max} . Die Offsets wurden in einer Superzelle mit 16 Atomen bei der Substratgitterkonstanten von GaAs ($a = 5.5741 \text{ \AA}$) berechnet. Die Energie E_{tot} ist die Energie pro Atom.

Tabelle 8.6 zeigt die Konvergenz des Potentialoffsets in Abhängigkeit vom $\vec{k}$ -Punkt Satz und dem Cutoff-Parameter g_{max} . Da die Konvergenz der physikalischen Eigenschaften vom Cutoff-Parameter g_{max} im wesentlichen durch die verwendeten Pseudopotentiale bestimmt werden, reicht es, die Abhängigkeit des Potentialoffsets

exemplarisch an einer einzigen Substratgitterkonstanten zu untersuchen. Eine atomare Relaxation ist hierfür nicht erforderlich.

Die Wahl des $\vec{k}$ -Satzes wird durch die Größe der Superzelle bestimmt. Da sich die Gitterkonstanten von InP und GaAs nur um wenige Prozent unterscheiden, sind die verwendeten Superzellen alle ähnlich groß. Insofern ist die Konvergenz des Potentialoffsets in Tabelle 8.6 repräsentativ für alle anderen GaAs/InP Superzellen in dieser Arbeit.

Als Referenz wurde eine Superzelle mit 16 Atomen und der Substratgitterkonstanten von GaAs ($a = 5.5741 \text{ \AA}$) gewählt. Die Interlagenabstände des InP sind der c/a-Optimierung entnommen. An der Grenzfläche liegen Ga-P Bindungen vor. Der Lagenabstand an der Grenzfläche wurde als Mittelwert des Interlagenabstands von GaAs und InP gewählt.

Tabelle 8.6 zeigt, daß der Potentialoffset ΔV deutlich schneller als die totale Energie E_{tot} konvergiert. Hier findet man die Aussage bestätigt, daß relative Energien i.a. um eine Größenordnung genauer sind als absolute Energien, da es sich bei der totalen Energie E_{tot} um einen absoluten Energiewert handelt, der Potentialoffset ΔV als Differenz aus zwei mittleren Potentialen einen relativen Energiebetrag darstellt.

Die Erhöhung der Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte senkrecht zur Grenzfläche hat erwartungsgemäß keine signifikanten Auswirkungen auf ΔV und E_{tot} . Die Reduktion der Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte in der Grenzflächenebene zeigt Auswirkungen auf die totale Energie E_{tot} im Bereich 10mRy. Der Offset ΔV ändert sich lediglich um 2mRy.

Zwischen $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ und $g_{max} = 4.0\sqrt{Ry}$ ändert sich ΔV lediglich um 3mRy. Der Potentialoffset ist somit bei $4 \times 4 \times 1 \vec{k}$ -Punkten und $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ bis zur Größenordnung $\sim \text{mRy}$ auskonvergiert.

8.6 Bandoffsets und Grenzflächenabstand

In einem ersten Ansatz liegt es nahe, bei der Berechnung des Potentialoffsets ΔV mit der idealen, d.h. nicht strukturoptimierten Zelle, anzufangen. Die Interlagenabstände in GaAs bzw. InP werden aus den entsprechenden c/a-Optimierungen der entsprechenden Volumenkristalle genommen. Der einzige freie Parameter ist dann der Interlagenabstand an der Grenzfläche. Dieser soll an einer Beispielstruktur variiert werden.

Für die etwa 7% gespannte InAs/GaAs (100) Heterostruktur fanden Oloumi und Matthai [OM90], daß eine Veränderung der GaAs- und InAs-Bindungslänge an der Grenzfläche um $0.06 \text{ \AA}$ eine Änderung des Offsets um ca. 0.5 eV nach sich zieht. Dar-

aus folgt, daß die Atomkonfiguration an der Grenzfläche möglichst genau bekannt sein muß.

Faktor	$\Delta V [Ry]$	$E_V [Ry]$	$E_V [meV]$	$E_{tot} [Ry]$
0.80	-1.2643	0.0375	510.2	-8.7002
0.85	-1.2685	0.0333	453.1	-8.7005
0.88	-1.2712	0.0306	416.3	-8.7005
0.91	-1.2742	0.0276	375.5	-8.7003
0.94	-1.2771	0.0247	336.1	-8.7002
0.97	-1.2803	0.0245	333.3	-8.6998
1.00	-1.2837	0.0181	246.3	-8.6993
1.03	-1.2871	0.0147	200.0	-8.6990
1.06	-1.2905	0.0113	153.7	-8.6966

Tabelle 8.7: Abhängigkeit des Potentialoffsets $\Delta V [Ry]$ bzw. des Valenzbandoffsets E_V vom Interlagenabstand an der Grenzfläche. Ausgangspunkt für den Grenzflächenabstand ist der Mittelwert aus den Interlagenabständen von GaAs und InP in der jeweiligen Verspannungskonfiguration. Dieser Grenzflächenabstand wurde mit obigem Faktor variiert. Die Energie E_{tot} ist die Energie pro Atom.

In Tabelle 8.7 ist die Abhängigkeit der totalen Energie und des Potentialoffsets ΔV vom Grenzflächenabstand festgehalten. In der Tabelle wird exemplarisch GaAs auf InP(100) untersucht, d.h. die Substratgitterkonstante a ist durch die Volumengitterkonstante $a_{InP} = 5.8534 \text{ \AA}$ fest vorgegeben. Für den Interlagenabstand im InP ergibt sich somit $\frac{a_{InP}}{4} = 1.4633 \text{ \AA}$. Den Interlagenabstand für GaAs bei dieser Substratgitterkonstanten ergibt sich aus Tabelle 8.5 zu $\frac{5.3379}{4} \text{ \AA} = 1.3345 \text{ \AA}$. Der Grenzflächenabstand wird auf den Mittelwert der Interlagenabstände aus GaAs und InP normiert, d.h. $a_{IF} = \frac{1.4633 + 1.3345}{2} \text{ \AA} = 1.3989 \text{ \AA}$, und über den jeweiligen Faktor in Tabelle 8.7 variiert. Die Grenzfläche ist dabei so konstruiert, daß dort eine GaP-Bindung vorliegt.

Betrachtet man die totalen Energien in Tabelle 8.7, so fällt auf, daß der Interlagenabstand an der Grenzfläche als Mittelwert der Interlagenabstände von GaAs und InP keine gute Wahl ist. Das Energieminimum ist bei einem um 10% bis 15% kleinerem Grenzflächenabstand. Dies wird plausibel, wenn man sich die Volumengitterkonstante von GaP in Tabelle 8.4 ansieht. Sie ist deutlich kleiner als die Gitterkonstanten von GaAs und InP. Aus diesem Grund ist auch ein kleinerer Grenzflächenabstand

zu erwarten. Analoges, aber genau umgekehrt, gilt für die In/As-Grenzfläche, da die Gitterkonstante von InAs größer ist als die von GaAs und InP.

Weiterhin kann man in 8.7 die Empfindlichkeit des Potentialoffsets ΔV vom Grenzflächenabstand ablesen. Es zeigt sich, daß die Variation des Grenzflächenabstands um etwa 3% eine Änderung des Potentialoffsets, und damit auch der Banddiskontinuität, um $\sim 3mRy$ bzw. $\sim 40meV$ zur Folge hat. Um diese Werte mit denen von Oloumi und Matthai [OM90] vergleichen zu können, ist es erforderlich, die Änderungen im Grenzflächenabstand in Änderungen der Bindungslänge von Ga und P umzurechnen. Dabei ergibt sich, daß eine Änderung der GaP Bindungslänge an der Grenzfläche um $0.06\text{\AA}$ eine Änderung der Banddiskontinuitäten um etwa $13mRy$ bzw. $0.18eV$ zur Folge hat. Die Abhängigkeit des Bandoffsets vom Grenzflächenabstand ist somit um den Faktor drei kleiner als von Oloumi und Matthai [OM90] an der GaAs/InAs-Heterostruktur beobachtet. Die Abhängigkeit ist nichts desto trotz auch in unseren Rechnungen erheblich. Aus diesem Grund soll noch einmal betont werden, wie wichtig die Bestimmung der atomaren Grenzflächenstruktur ist.

8.7 Atomare Relaxation der Grenzflächen

Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, spielt die atomare Relaxation an der Grenzfläche (Schichtabstand) eine wesentliche Rolle für die Bestimmung des Valenzbandoffsets. Ein wesentlicher Grund hierfür ist, daß es sich bei der betrachteten (100) Grenzfläche um eine polare Grenzfläche handelt, d.h. die $\{100\}$ -Ebenen entweder nur Anionen oder nur Kationen enthalten.

Um der starken Abhängigkeit der Banddiskontinuitäten von den atomaren Positionen an der Grenzfläche Rechnung zu tragen, wurde für alle betrachteten Systeme eine Strukturrelaxation ausgeführt. Die Strukturrelaxation erfolgte für alle Atome, d.h. ohne zusätzliche Nebenbedingungen¹. Um sinnvolle Werte aus der Strukturrelaxation zu erhalten, ist eine gute Startkonfiguration wichtig. Hierzu ist es erforderlich, die Atompositionen zu raten. Relativ gute Startpositionen erhält man mittels der Zelloptimierungen bzw. der entsprechenden c/a-Optimierungen aus den Kapiteln 8.3.1 bzw. 8.3.2. An der Grenzfläche zwischen InP und GaAs wird der Mittelwert aus deren Interlagenabstände genommen. Innerhalb der $\{100\}$ -Ebene werden die Atome auf ihre idealen Plätze gesetzt. Wie sich während der Relaxationen gezeigt hat, erfährt keines der Atome eine Kraftkomponente in der $\{100\}$ -Ebene. Die Kräfte auf die Atome zeigen alle in die (100)-Richtung. Das kann jedoch eine Folge der klei-

¹Die einzige Nebenbedingung ist durch die Zellgröße der Superzelle gegeben.

nen und sehr symmetrischen Einheitszelle sein.

Die einzige wesentliche Nebenbedingung bei der atomaren Relaxation ist die Länge der Superzelle. Da die Summe aller Interlagenabstände die Länge der Superzelle in z -Richtung ergeben muß (siehe Abbildung 8.4), folgt zwangsläufig, daß die Vergrößerung des Interlagenabstands an einer Stelle die Verkleinerung an anderen Stellen zur Folge hat. Aus diesem Grund ist zusätzlich eine Untersuchung der Interlagenabstände in Abhängigkeit der Länge der Superzelle erforderlich. Die Größe der Superzelle in der $\{100\}$ -Ebene wird durch die Wahl der Substratgitterkonstanten bestimmt, wir behandeln diese Abhängigkeit approximativ:

Um die Abhängigkeit des Valenzbandoffsets von der Zellgröße zu eliminieren, wurden die Strukturrelaxation für jedes System in Zellen mit leicht unterschiedlichen Längen ausgeführt. Dies soll am Beispiel des Systems InP/GaAs(100) mit In/As Grenzfläche und GaAs(100) als Substrat erläutert werden. Wie in Abbildung 8.4 skizziert, besteht dieses System aus 9 Monolagen GaAs und 7 Monolagen InP. Bei der oben erklärten Konstruktion der atomaren Startpositionen ergibt sich die Länge der Superzelle aus der Addition von 8 Interlagenabständen von idealem (unverspanntem) GaAs, 6 Interlagenabständen für verspanntes InP und zweimal dem Mittelwert aus diesen Interlagenabständen. Dies ergibt unter Verwendung der Werte aus den Tabellen 8.4 und 8.5 eine Länge der Superzelle von $23.3597\text{\AA}$. Diese Superzelle wurde in 2.5% Schritten um 5% vergrößert und verkleinert, wobei für alle diese Zellen eine atomare Strukturrelaxation durchgeführt wurde. Die relativen Atomkoordinaten zum Start der Relaxation wurden bei der Variation der Zellgröße festgehalten, d.h. alle Interlagenabstände wurden in demselben Maße gedehnt oder gestaucht.

Die Ergebnisse dieser Strukturrelaxationen in relativen Einheiten unterscheiden sich nur sehr wenig. Oder genauer gesagt, die Quotienten aus den jeweiligen Interlagenabständen und den zugehörigen Längen der Superzellen unterscheiden sich um maximal um 0.5%. D.h. beim Dehnen bzw. Stauchen der Superzelle werden alle Interlagenabstände gleichartig gedehnt bzw. gestaucht. Dieses Ergebnis rechtfertigt es, die Atome nur für eine (sinnvoll geschätzt!) Superzellenlänge zu relaxieren. In diesem Fall werden die Interlagenabstände im volumenartigen Teil vom GaAs bzw. InP i.a. nicht mehr mit den in den Kapiteln 8.3.1 bzw. 8.3.2 berechneten übereinstimmen. In diesem Fall ist die Superzelle derart zu skalieren, daß diese Interlagenabstände wieder übereinstimmen.

Die Strukturrelaxationen für die verschiedenen Substratgitterkonstanten und die unterschiedlichen Arten von Grenzflächen zeigen in Abbildung 8.5 folgendes Ergebnis: Es fällt auf, daß die Kurven bei gleicher Art von Grenzfläche jedoch mit unterschiedlichen Substratgitterkonstanten einen gleichartigen Verlauf haben. Dies liegt

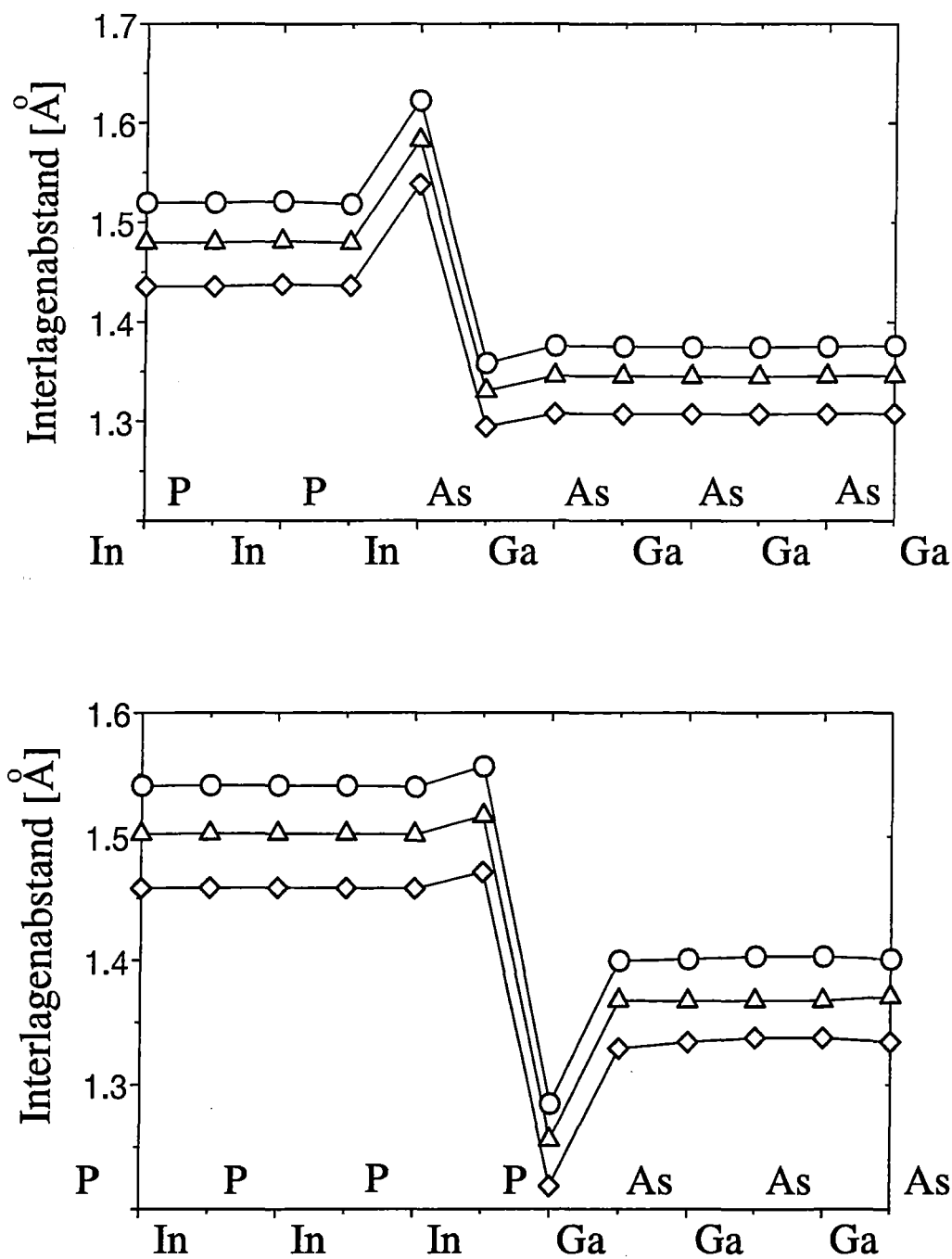


Abbildung 8.5: Interlagenabstände für die relaxierte GaAs/InP Heterostruktur für verschiedene Substratgitterkonstanten. Die Symbole ○, ◇ bzw. △ beschreiben die Interlagenabstände für die Substratgitterkonstanten von GaAs, InP bzw. deren Mittelwert. Das obere bzw. untere Bild zeigt den Fall der In/As- bzw. Ga/P-Grenzfläche.

daran, daß die Bindungsverhältnisse in allen diesen Zellen gleichartig sind. Hieran ist zu erkennen, daß sich die jeweiligen Deformationen aufgrund der unterschiedlichen Substratgitterkonstanten recht gleichmäßig auf alle Lagen verteilen. Die Interlagenabstände von InP ändern sich etwas stärker als die von GaAs bei Variation der Substratgitterkonstanten, was an der größeren elastischen Konstanten D^{001} (siehe Tabelle 8.8) liegt.

Eine weitere Beobachtung ist, daß die Störung an der Grenzfläche bereits eine Monolage von der Grenzfläche entfernt nahezu vollständig ausgeheilt ist. Hier sind die Bindungslängen bzw. Interlagenabstände wieder volumenartig. Es ist also maximal eine InP- bzw. GaAs-Bindung von der Grenzfläche betroffen.

Die Annahme, daß der Interlagenabstand an der Grenzfläche sich aus dem Mittelwert derjenigen von GaAs und InP erweist sich als falsch. Der Grenzflächenabstand zwischen Ga und P bzw. In und As ergibt sich als deutlich kleiner bzw. größer als die Interlagenabstände des InP und GaAs. Dies liegt daran, daß die Gitterkonstante von InAs bzw. GaP deutlich größer bzw. kleiner ist als die Gitterkonstanten von GaAs und InP (siehe Abbildung 7.1 und Tabelle 8.4). Es ist deshalb sinnvoll, für spätere Rechnungen, diese Bindungslängen als Ausgangskonfiguration zu benutzen.

8.8 Atomare Relaxation und Elastizitätstheorie

Die Gitterkonstante in der Grenzflächenebene wird durch die Wahl des Substrats festgelegt. Sie bestimmt die Verspannungskonfiguration an der Grenzfläche und der Deckschicht. Die Deckschicht reagiert auf die biaxiale Verspannung in der Grenzflächenebene mit einer Veränderung der Gitterkonstanten c senkrecht zur Ebene, die mittels der makroskopischen Elastizitätstheorie berechnet werden kann. Für kubische Kristalle wird die Gitterkonstante senkrecht zur $\{100\}$ -Ebene wie folgt bestimmt :

$$c = a \left[1 - D^{001} \left(\frac{a_{\parallel}}{a} - 1 \right) \right] \quad (8.1)$$

Dabei ist a die natürliche Gitterkonstante der Deckschicht und $a_{\parallel}$ die Gitterkonstante des Substrats. Der Faktor $D^{001} = \frac{c_{12}}{c_{11}}$ ist eine elastische Konstante.

Es liegt nahe, die berechneten Gitterkonstanten für die verspannten Strukturen mit den Vorhersagen der makroskopischen Elastizitätstheorie zu vergleichen. In Tabelle 8.8 sind die elastischen Konstanten für die hier untersuchten Verbindungshalbleiter in Zinkblendestruktur aufgeführt.

Es gibt zwei Systeme, die mit der makroskopischen Elastizitätstheorie verglichen werden können. Dies sind zum einen die Ergebnisse der c/a -Optimierung für den

System	c_{11}	c_{12}	c_{44}	D^{001}
GaAs	1.223	0.571	0.600	0.934
InP	1.022	0.576	0.460	1.127
InAs	0.833	0.453	0.396	1.088
GaP	1.439	0.652	0.714	0.906

Tabelle 8.8: Elastische Konstanten für einige III-V Halbleiter: Für die kubischen III-V Halbleiter gibt es nur drei unabhängige elastische Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} . Die Konstante D^{001} beschreibt die Deformation in (001)-Richtung und berechnet sich zu $D^{001} = \frac{c_{12}}{c_{11}}$. Die Werte sind [dW89] entnommen.

verspannten Volumenkristall (siehe Kapitel 8.3.2) und zum anderen die Relaxationen in der Grenzflächensuperzelle.

In Tabelle 8.9 werden die Ergebnisse der c/a -Optimierung für die in der {100}-Ebene biaxial verspannten Volumenkristalle mit den Ergebnissen der Elastizitätstheorie verglichen. Die Ergebnisse stimmen dabei mit einer Genauigkeit von etwa 1% überein. Die Rechnungen sind somit gut in der Lage, die elastischen Eigenschaften der Volumenkristalle wiederzugeben.

System	a [Å]	c (wir) [Å]	c (el. Th.) [Å]	Δ [%]
GaAs	5.8534	5.3379	5.3133	0.46
GaAs	5.7138	5.5057	5.4437	1.14
InP	5.7138	6.1817	6.1747	0.11
InP	5.5741	6.0270	6.0141	0.21

Tabelle 8.9: Vergleich der numerisch berechneten und der mittels Elastizitätstheorie bestimmten Gitterkonstanten in (100)-Richtung für die verspannten Volumenhalbleiter.

Bei einer atomar scharfen (100)-Grenzfläche liegt im Falle von InP/GaAs entweder eine Ga-P- oder eine In-As-Grenzfläche vor. Wie Abbildung 8.5 zeigt, ist der mittlere Interlagenabstand von GaAs und InP keine gute Schätzung für den Grenzflächenabstand zwischen Ga-P bzw. In-As. Der Grenzflächenabstand kann ebenfalls mit den Vorhersagen der Elastizitätstheorie verglichen werden, wenn man annimmt, daß die Interlagenabstände ähnlich wie in (entsprechend verspannten) Volumenkristallen GaP bzw. InP sind.

Abbildung 8.5 zeigt, daß bereits die erste GaAs- bzw. InP-Bindung jenseits der Grenzfläche schon nahezu die Bindungslängen des Volumenkristalls haben. Ebenso kann man sich fragen, ob die einzelne Doppellage InAs bzw. GaP an der Grenzfläche schon Bindungslängen der verspannten Verbindungshalbleiter InAs bzw. GaP

a [Å]	InAs			GaP		
	$\frac{c}{4}$ [Å] (wir)	$\frac{c}{4}$ [Å] (el. Th.)	Δ [%]	$\frac{c}{4}$ [Å] (wir)	$\frac{c}{4}$ [Å] (el. Th.)	Δ [%]
5.5741	1.6553	1.6348	1.25	1.2845	1.2814	0.23
5.7138	1.6159	1.5968	1.20	1.2555	1.2434	0.97
5.8534	1.5719	1.5759	0.80	1.2185	1.2054	1.09

Tabelle 8.10: Vergleich der numerisch berechneten und der mittels Elastizitätstheorie bestimmten Gitterkonstanten in (100)-Richtung für die verspannten Grenzschichten. Die Substratgitterkonstante ist durch a gegeben. Der Interlagenabstand ist $\frac{c}{4}$, wobei c die Länge der tetragonalen Einheitszelle ist.

reproduzieren. In Tabelle 8.10 werden die durch atomare Relaxation berechneten Grenzflächenabstände mit den Vorhersagen der Elastizitätstheorie verglichen. Zur Berechnung der Interlagenabstände wurden die theoretischen Gitterkonstanten aus Tabelle 8.4 und die experimentellen elastischen Konstanten aus Tabelle 8.8 verwendet. Dabei zeigt sich, daß die Ergebnisse der Elastizitätstheorie mit den Relaxationen an der Grenzfläche bis auf etwa ein Prozent übereinstimmen.

Damit haben wir gezeigt, daß zur Abschätzung der Bandoffsets eine atomare Konfiguration mit Schichtabständen, wie sie aus der Elastizitätstheorie folgen, benutzt werden kann.

8.9 Bandoffsets für relaxierte InP/GaAs-Grenzflächen

Bisher wurden nur die Potentialoffsets ΔV betrachtet. Dies war z.B. für Konvergenztests völlig ausreichend. Zur Berechnung der Valenzbandoffsets nach dem in Kapitel 7.1.3 beschriebenen Verfahren benötigt man zusätzlich noch die Kenntnis des Abstandes zwischen Valenzbandkante und mittlerem lokalen Potential im Volumenkristall in der jeweiligen Verspannungskonfiguration. Die berechneten Zahlenwerte für die Valenzbandkante E_V und das mittlere Potential $\bar{V}$ für die Volumenkristalle in den hier betrachteten Verspannungskonfigurationen sind in Tabelle 8.11 aufgelistet. Bevor der Valenzbandoffset über Gleichung (7.10) berechnet wird, muß sichergestellt werden, daß die Volumen- und Grenzflächenrechnungen konsistent sind und daß die Zelle groß genug ist, sodaß das Potential in den Grenzflächenrechnungen für die GaAs- und InP-Lagen wieder volumenartig ist. Dies geschieht dadurch, daß, wie in Abbildung 8.6, die Volumenpotentiale von GaAs und InP über das Potential

a [Å]	GaAs			InP		
	$\bar{V}$ [Ry]	E_V [Ry]	$E_V - \bar{V}$ [Ry]	$\bar{V}$ [Ry]	E_V [Ry]	$E_V - \bar{V}$ [Ry]
5.5741	-0.6467	0.1212	0.7679	-0.6138	-1.1757	-0.5619
5.7138	-0.6377	0.1122	0.7499	-0.6124	-1.1660	-0.5536
5.8534	-0.6341	0.1165	0.7506	-0.6078	-1.1590	-0.5512

Tabelle 8.11: Elektronischen Eigenschaften für die verspannten und unverspannten GaAs- und InP-Volumenmaterialien. Die Gitterkonstante a ist die Gitterkonstante in der Grenzflächenebene. Das mittlere Potential $\bar{V}$ und das Valenzbandmaximum E_V sind in Rydberg angegeben. Die Differenz $E_V - \bar{V}$ bezeichnet den Abstand zwischen Valenzbandkante und mittlerem Potential. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 4.5\sqrt{\text{Ry}}$.

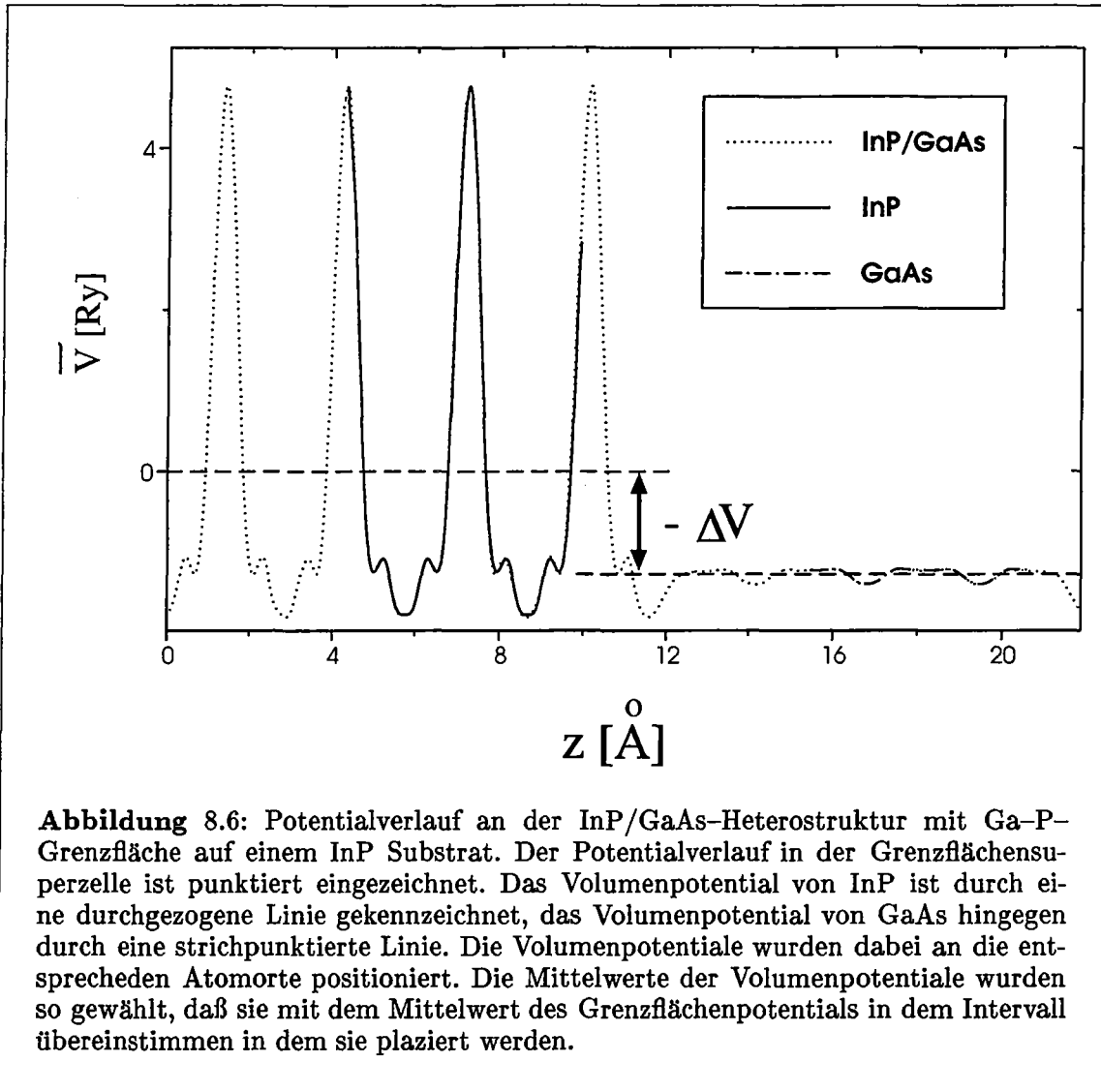
der Grenzflächenzelle gelegt werden. Die Potentiale sind dabei in der Grenzflächenebene gemittelt worden. Abbildung 8.6 zeigt die Verhältnisse für die InP/GaAs-Heterostruktur mit Ga-P-Grenzfläche auf einem InP Substrat. Die entsprechenden Potentiale für die anderen Substratgitterkonstanten und Grenzflächenkonfigurationen sehen qualitativ völlig analog aus und sollen hier nicht alle gezeigt werden.

Abbildung 8.6 zeigt, daß die konstruierte Superzelle groß genug ist, um in den GaAs- und InP-Lagen ein volumenartiges Potential zu erhalten. Die gute Übereinstimmung der Potentiale im Halbleitervolumen und der Grenzflächensuperzelle zeigt ebenfalls die Konsistenz der Volumen und Grenzflächenrechnung.

Die berechneten Valenzbandoffsets für die relaxierten Atompositionen sind in Tabelle 8.12 festgehalten. Sie zeigt folgende Ergebnisse: Der Valenzbandoffset ΔE_V ist zwar abhängig von der Verspannungskonfiguration, jedoch nahezu unabhängig von der Zusammensetzung bzw. der Chemie der Grenzfläche. Die Modell-Solid Theorie nach Van de Walle [dW89] liefert für alle Verspannungskonfigurationen nahezu gleiche Ergebnisse. Die Berücksichtigung unterschiedlicher Grenzflächenkonfigurationen ist im Rahmen seiner Theorie nicht möglich (Volumentheorie!). Insgesamt scheint sich Van de Walles Befürchtung [dW89], daß die Modell-Solid Theorie für polare Grenzflächen nicht sehr geeignet ist, in dieser Arbeit zu bestätigen.

Die Werte in Tabelle 8.12 vernachlässigen die Effekte der Spin-Bahn Wechselwirkung. Die a posteriori Berücksichtigung der dieser Effekte erhöht die theoretischen Bandoffsets um 200 meV.

Diese Ergebnisse stimmen quantitativ überein mit den experimentellen Untersuchungen von Daniels [Dan96]. Sie bestimmte für GaAs auf InP(100) mittels XPS und UPS einen Valenzbandoffset von etwa 560 meV, der nahezu unabhängig von



der Grenzflächenzusammensetzung ist.

Insgesamt können die Ergebnisse der Untersuchungen wie folgt zusammengefaßt werden:

- Der Valenzbandoffset ist von der atomaren Struktur („Chemie“) der Grenzfläche weitgehend unabhängig.
- Die Atompositionen an der Grenzfläche (Schichtabstände) sind für den Offset von entscheidender Bedeutung.
- Die makroskopische Elastizitätstheorie erlaubt die Bestimmung der optimalen Atompositionen (Schichtabstände).

Substrat	a [Å]	Grenzfläche	ΔE_V [meV] (wir)	ΔE_V [meV] (MST)	Exp. [meV] [Dan96]
GaAs	5.5741	Ga-P	65.3	60.4	
GaAs	5.5741	In-As	98.0	60.4	
mittl.	5.7138	Ga-P	152.4	70.5	
mittl.	5.7138	In-As	197.3	70.5	
InP	5.85340	Ga-P	442.2	80.9	560 $\pm$ 60
InP	5.85340	In-As	485.7	80.9	590 $\pm$ 80

Tabelle 8.12: Valenzbandoffsets für die verschiedenen Substratgitterkonstanten a bei unterschiedlichen Grenzflächenkonfigurationen. Die Offsets wurden bei relaxierten Atompositionen bestimmt. Das Vorzeichen ist positiv gewählt, wenn die Valenzbandkannte von GaAs über der des InP liegt. Die Vorhersagen der Modell-Solid Theorie (MST) sind von der Grenzfläche unabhängig. Spin-Bahn Wechselwirkungen wurden vernachlässigt. Eine a posteriori Berücksichtigung nach Van de Walle erhöht alle Werte um 200 meV.

- Die berechnete Höhe des Valenzbandoffsets stimmt quantitativ mit experimentellen Ergebnissen überein.

Zur Bestimmung der Valenzbandoffsets ist eine numerische atomare Relaxation nicht erforderlich. Bestimmt man die Interlagenabstände ausgehend von den theoretischen Gitterkonstanten mittels der Elastizitätstheorie, so stimmen diese mit den Interlagenabständen der relaxierten Atomkoordinaten bis auf etwa ein Prozent überein. Eine Variation des Grenzflächenabstands um etwa 1% hat nach Tabelle 8.7 eine Änderung des Offsets um etwa 1 mRy zur Folge.

Kapitel 9

Si Zwischenschichten in GaAs/AlAs(100)

Bei der Modifikation der Banddiskontinuitäten mittels verspannter Heterostrukturen ist zu berücksichtigen, daß sich neben den Banddiskontinuitäten auch die elektronischen Eigenschaften der beteiligten Halbleiter unter der Verspannung erheblich ändern. Eine Möglichkeit, die Banddiskontinuitäten zu modifizieren und gleichzeitig die elektronischen Eigenschaften der Volumenhalbleiter, wie z.B. die effektiven Massen, zu erhalten, liegt im Einbringen von Zwischenschichten in gitterangepaßte Heteroübergänge. Das in diesem Zusammenhang am meisten diskutierte System ist die GaAs/AlAs-Heterostruktur mit Silizium Zwischenschichten [SBC⁺91, CBS⁺91, SBA⁺92, MAF92, MAF93, YHI93, SBM⁺93, YHI94].

Der Einfluß von Gruppe-IV-Zwischenschichten auf die Grenzfläche und Banddiskontinuitäten der gitterangepaßten GaAs/AlAs-Heterostruktur wird seit der Veröffentlichung von Sorba et. al. [SBC⁺91] kontrovers diskutiert. Sorba et. al. beobachteten mit XPS eine relative Verschiebung der Rumpfniveaus von Al 2p auf der AlAs Seite und von Ga 3d auf der GaAs Seite. Sie interpretierten diese Verschiebung als Wirkung eines zusätzlichen, von der Wachstumsrichtung abhängigen Grenzflächendipols, der die Banddiskontinuitäten im gleichen Maße beeinflußt wie die Rumpfniveauabstände.

In jüngeren Arbeiten [BSB⁺92, SBA⁺92] vertrat die Gruppe von Trieste eine neue Interpretation der Meßergebnisse. Nach der neuen Interpretation verändern sich die Banddiskontinuitäten dadurch, daß die Si-Zwischenschichten die nachfolgenden Gruppe-III-Atome auf „falsche“ Gitterplätze, also Gruppe-V Plätze, zwingen (bezogen auf das Substratgitter).

Im Gegensatz dazu konnten Akazawa et. al. [MAF92] die Meßergebnisse durch die

Annahme von starken Bandverbiegungen aufgrund von hohen Dotierungsprofilen erklären. Die Elemente Silizium und Germanium werden häufig auch als Dotiermaterialien verwendet. Die Diffusion oder Segregation von Silizium- bzw. Germanium-Atomen von der idealen Grenzfläche weg könnte ein solches Dotierungsprofil erzeugen. Die relative Verschiebung der Rumpfniveaus kann in diesem Fall nicht mehr als eine Modifikation des Bandoffsets interpretiert werden. Die Rumpfniveauabstände würden in diesem Fall aufgrund der starken Bandverbiegung, verursacht durch die Silizium- bzw. Germanium-Dotierung, verändert.

Die Modifikation der Banddiskontinuitäten mittels Zwischenschichten kann nicht im Rahmen von Volumentheorien beschrieben werden. Im Falle dicker Zwischenschichten sollte der Valenzbandoffset aufgrund der Transitivitätsregel (7.2) unabhängig von der Zwischenschicht sein. Eine Beschreibung der Valenzbandoffsets mit ultradünnen (≤ 2 Atomlagen) kann somit nur im Rahmen von Grenzflächenrechnungen erfolgen.

9.1 Vorgehensweise bei der Berechnung

In diesem Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluß Silizium-Zwischenschichten auf die Banddiskontinuitäten der gitterangepaßten GaAs/AlAs-Heterostruktur haben. Dabei ist insbesondere die Frage nach der Ursache des veränderten Offsets von Interesse. Einerseits kann die Veränderung der Banddiskontinuität ein struktureller Effekt sein, d.h. eine Folge der Morphologie, der atomaren Rauigkeiten, Defekten, Rekonstruktionen oder Relaxationen also den an den Grenzflächen veränderten Bindungslängen. Andererseits kann es sich jedoch auch um einen elektronischen Effekt handeln, der im wesentlichen auf eine veränderte Elektronenstruktur aufgrund der anderen Bindungspartner an der Grenzfläche zurückzuführen ist.

Um den Einfluß der Grenzflächenstruktur auf die Banddiskontinuitäten zu untersuchen, werden die Valenzbandoffsets sowohl an den relaxierten als auch an den unrelaxierten Grenzflächen bestimmt. Die Banddiskontinuitäten werden im ersten Schritt an der reinen GaAs/AlAs-Heterostruktur ohne Zwischenschicht bestimmt. Die einzige Nebenbedingung bei der Konstruktion der modifizierten Grenzflächen ist, daß auf mindestens einer Seite der Silizium-Zwischenschicht eine Arsen-Schicht folgt. Hiermit soll der experimentellen Tatsache Rechnung getragen werden, daß die Oberflächen bei der Epitaxie von III-V Halbleitern immer mit Gruppe-V-Atomen terminiert sind. Es werden Systeme mit Silizium-Zwischenschichten aus einer und

zwei Atomlagen berechnet. Insgesamt werden somit sechs Systeme untersucht; drei Systeme mit einer Silizium-Zwischenschicht: AlAs/Si/AsGa, AlAs/Si/GaAs und AsAl/Si/AsGa; und drei Systeme mit zwei Silizium-Zwischenschichten: AlAs/SiSi/AsGa, AlAs/SiSi/GaAs und AsAl/SiSi/AsGa. Die Reihenfolge der Elemente in obiger Notation gibt die Schichtfolge an der Grenzfläche an. In allen Rechnungen wird in der Grenzflächenebene die Gitterkonstante von GaAs verwendet. Die Bestimmung des Valenzbandoffsets erfolgt gemäß Kapitel 7.1.3. Hierzu ist für die Volumenhalbleiter GaAs und AlAs die Berechnung des Abstands zwischen mittlerem Potential und Valenzbandkante erforderlich. Da sich die theoretischen Gitterkonstanten von GaAs und AlAs um ca. 1% unterscheiden und die Gitterkonstante in der Grenzflächenebene von GaAs gewählt wird, ist AlAs auch für eine leicht gespannte Konfiguration zu berechnen.

9.2 Volumeneigenschaften von AlAs

Abbildung 9.1 zeigt die Volumenbandstruktur von AlAs. Sie wurde mit der selbstkonsistent berechneten Ladungsdichte für das System mit der theoretischen Gitterkonstanten bestimmt und auf den üblichen Hochsymmetrielinien aufgezeichnet. Die Bandlücke wurde mittels des sogenannten „Scissors“-Operator korrigiert, d.h. durch Verschieben der Leitungsbänder um einen konstanten Energiebetrag an den experimentell ermittelten Wert angepaßt. Obwohl die LDA die Form der Leitungsbänder richtig beschreibt, liefert sie wegen der falschen Beschreibung der Selbstenergie falsche Bandlücken.

	$n_{kpt} = 125 [V_{fcc-BZ}^{-1}]$ $(5 \times 5 \times 5) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$
$E_{cut} = 9.00Ry$ $g_{max} = 3.0\sqrt{Ry}$	$E_0 = -8.4402Ry$ $a_0 = 5.6065\text{\AA}$
$E_{cut} = 12.25Ry$ $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$	$E_0 = -8.4881Ry$ $a_0 = 5.6571\text{\AA}$
$E_{cut} = 16.00Ry$ $g_{max} = 4.0\sqrt{Ry}$	$E_0 = -8.5055Ry$ $a_0 = 5.6285\text{\AA}$
$E_{cut} = 20.25Ry$ $g_{max} = 4.5\sqrt{Ry}$	$E_0 = -8.5100Ry$ $a_0 = 5.6305\text{\AA}$

Tabelle 9.1: Konvergenz der Volumenstruktureoptimierung mit ebenen Wellen-Cutoff für AlAs: totale Energien sind in Ry pro Atom angegeben, kubische Gitterkonstanten in Å.

Tabelle 9.1 zeigt die Konvergenz der totalen Energie und der Gitterkonstanten für

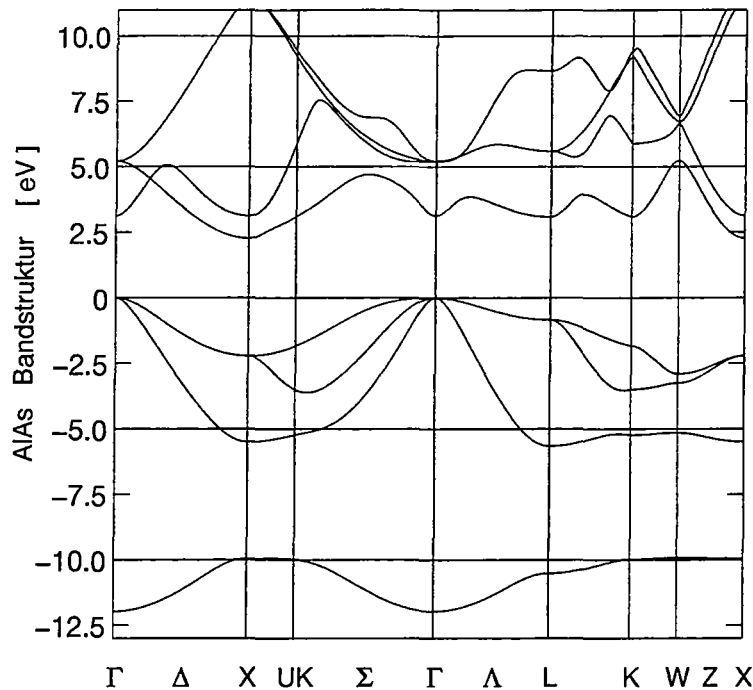


Abbildung 9.1: Volumenbandstruktur von AlAs: Die Bandlücke ist durch Verschiebung der Leitungsbänder an den experimentell ermittelten Wert am Γ -Punkt (AlAs: 3.13 eV) angepaßt.

AlAs. Die Gitterkonstante ist bereits bei $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ bis auf etwa 0.5% auskonvergiert. Die totale Energie ist bei diesem Cutoff-Parameter bereits bis auf 21mRy auskonvergiert. Mit $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ kann das Volumenmaterial AlAs also gut beschrieben werden. Dies zeigt sich auch am Vergleich der theoretischen und der experimentellen Gitterkonstanten in Tabelle 9.2. Die theoretische und experimentelle Gitterkonstante stimmen bis auf etwa ein Prozent überein. Die theoretische Gitterkonstante ist wie üblich etwas zu klein, da Bindungen in der DFT i.a. überschätzt werden. Der um einige Prozent zu kleine Bulkmodulus hat dieselbe Ursache.

System		$a_0[\text{\AA}]$	$B[\text{Mbar}]$
AlAs	theo.	5.6571	0.8016
	exp.	5.6607	0.763

Tabelle 9.2: Strukturoptimierung von AlAs: Vergleich der theoretischen und experimentellen Werte für Gitterkonstante und Bulkmodulus. Die experimentellen Werte sind [LB84] entnommen.

9.3 Volumeneigenschaften von Si

Auch das Silizium-Pseudopotential soll auf seine Eigenschaften untersucht werden. Hierzu wurde einerseits die theoretische Bandstruktur auf den üblichen Hochsymmetrielinien berechnet und andererseits, wie für alle anderen in dieser Arbeit betrachteten Halbleiter, eine Strukturoptimierung vorgenommen. Die berechnete Silizium-Bandstruktur ist in Abbildung 9.2 dargestellt. Sie weist keine Ghostbänder auf und erlaubt somit den Einsatz des KB-Pseudopotentials.

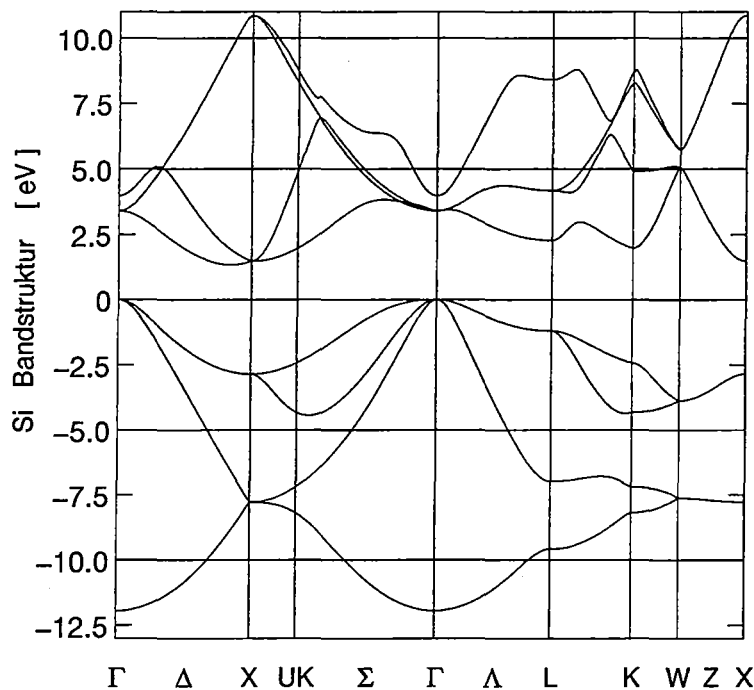


Abbildung 9.2: Volumenbandstruktur von Si: Die Bandlücke ist durch Verschiebung der Leitungsbänder an den experimentell ermittelten Wert am Γ -Punkt (Si: 3.40 eV) angepasst.

Die Ergebnisse dieser Strukturoptimierung in Abhängigkeit des Cutoff-Parameters g_{max} sind in Tabelle 9.3 zu finden. Die Konvergenz der totalen Energie und der Gitterkonstanten in Abhängigkeit des Cutoff-Parameters g_{max} zeigt, daß Silizium eines der „gutmütigsten“ Elemente im Rahmen der Pseudopotentialtheorie ist. Die Gitterkonstante ist bereits bei $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ bis auf ein Zehntel Prozent konvergiert. Die totale Energie pro Atom ist bis auf einige mRy in absoluten Ein-

	$n_{kpt} = 125 [V_{fcc-BZ}^{-1}]$ $(5 \times 5 \times 5) [V_{fcc-BZ}^{-1}]$
$E_{cut} = 9.00\text{Ry}$ $g_{max} = 3.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.9309\text{Ry}$ $a_0 = 5.4259\text{\AA}$
$E_{cut} = 12.25\text{Ry}$ $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.9466\text{Ry}$ $a_0 = 5.4061\text{\AA}$
$E_{cut} = 16.00\text{Ry}$ $g_{max} = 4.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.9525\text{Ry}$ $a_0 = 5.3926\text{\AA}$
$E_{cut} = 20.25\text{Ry}$ $g_{max} = 4.5\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.9539\text{Ry}$ $a_0 = 5.3900\text{\AA}$

Tabelle 9.3: Konvergenz der Volumenstrukuroptimierung mit ebenen Wellen-Cutoff für Si: totale Energien sind in Ry pro Atom angegeben, kubische Gitterkonstanten in Å.

heiten numerisch genau dargestellt. Auch die strukturellen Parameter des Siliziums werden, bis auf die im Rahmen der DFT üblichen Fehler, gut beschrieben. So zeigt Tabelle 9.4 für die Gitterkonstante eine Abweichung von einem halben Prozent. Der Bulkmodulus ist – wie üblich – um einige Prozent zu klein.

System		$a_0[\text{\AA}]$	$B[\text{Mbar}]$
Si	theo.	5.4061	0.915
	exp.	5.4307	0.978

Tabelle 9.4: Strukturoptimierung von Si: Vergleich der theoretischen und experimentellen Werte für Gitterkonstante und Bulkmodulus. Die experimentellen Werte sind [LB84] entnommen.

9.4 Die GaAs/AlAs Grenzfläche

Die GaAs/AlAs-Heterostruktur ist die wohl am meisten untersuchte Grenzfläche zwischen III-V Halbleitern [BK86, CB87, DMWZ88, MCMnGM89, NECZ89]. Da für sie eine Fülle von experimentellen Ergebnissen existiert, kann sie als „Prüfstein“ für die verschiedenen Theorien zur vorhersage der Bandoffsets dienen. In Tabelle 9.5 sind deshalb die von Vorhersagen verschiedener Theorien für dieses System aufgeführt. Während die meisten Theorien die Orientierungsabhängigkeit der Bandoffsets vernachlässigen, zeigen selbstkonsistente Rechnungen nur eine leichte Orientierungsabhängigkeit. Für kompliziertere Grenzflächen, z.B. verspannte Grenzflächen oder Grenzflächen mit Zwischenschicht, ist jedoch eine signifikante Orientierungsabhängigkeit zu erwarten.

	Methode	Jahr	E_V [eV]
1.)	Elektron affinity rule [MF72, And62]	1972	0.15
2.)	Frensley and Kroemer [FK77]	1977	0.00
3.)	Frensley and Kroemer [FK77] (mit Dipolkorrektur)	1977	0.69
4.)	Harrison [Har77]	1977	0.04
5.)	Tersoff [Ter86]	1986	0.55
6.)	Harrison and Tersoff [HT86]	1986	0.12
7.)	Van de Walle and Martin [dWM87] (selbstkonsistente Superzellrechnung)	1987	0.37
8.)	Van de Walle and Martin [dWM87] (model solid theory)	1987	0.60
9.)	Cardona und Christensen [CC87] (dielectric midgap energy model)	1987	0.43
10.)	Christensen [Chr88]	1988	0.53
11.)	Lambrecht et al. [LSA90] (self-consistent dipole)	1990	0.53
12.)	Lambrecht und Segall [LS90] (interface bond polarity model)	1990	0.46

Tabelle 9.5: Theoretische Vorhersagen des GaAs/AlAs Valenzbandoffsets in chronologischer Reihenfolge. In den meisten Theorien wird die Orientierungsabhängigkeit vernachlässigt. Die selbstkonsistenten Rechnungen 7, 10 und 11 zeigen nur eine leichte Abhängigkeit von der Orientierung für GaAs/AlAs.

Bevor man die Modifikation der Banddiskontinuitäten durch Zwischenschichten diskutiert, muß erst der Bandoffset für die ideale Grenzfläche bestimmt werden. Geht man von den experimentellen Gitterkonstanten in den Tabellen 8.4 und 9.2 aus, so ist die GaAs/AlAs-Heterostruktur nahezu unverspannt. Vergleicht man jedoch die theoretischen Gitterkonstanten aus diesen Tabellen, so zeigt sich eine Verspannung von etwa einem Prozent. Dies könnte auf der einen Seite eine Folge der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung sein die etwas unterschiedliche Fehler für GaAs und für AlAs macht, auf der anderen Seite liegen die Fehler etwa in der Größenordnung der numerischen Genauigkeit bestimmt durch eine endliche Wahl k-punkten in der Brillouin-Zone zur Integration der Ladungsdichte bzw. der Wahl von g_{max} . Da Grenzflächen üblicherweise bis zu einer Abweichung von etwa einem

halben Prozent als gitterangepaßt betrachtet werden, stellt sich die Frage, ob die GaAs/AlAs-Heterostruktur vom theoretischen Standpunkt als verspanntes oder als unverspanntes System zu behandeln ist. Um diese Frage zu klären, werden alle Systeme sowohl als verspannte Systeme mit Relaxation als auch als unverspannte Systeme ohne Relaxation behandelt.

9.4.1 Die unrelaxierte GaAs/AlAs(100)–Grenzfläche

Die Bandoffsets sollen zunächst für die unrelaxierte Grenzfläche bestimmt werden. Um den Einfluß der Gitterkonstanten zu untersuchen, wird in einem Fall die Gitterkonstante a_0 des GaAs ($a_0 = 5.5741 \text{ \AA}$) und in einem anderen Fall die Gitterkonstante des AlAs ($a_0 = 5.6571 \text{ \AA}$) vorgegeben. Alle Atome in der Superzelle sitzen auf den entsprechenden, idealen kubischen GaAs- bzw. AlAs-Plätzen.

In Tabelle 9.6 sind die mittleren Potentiale und Valenzbandmaxima sowie deren Differenzen für die Materialien GaAs und AlAs angegeben. Dabei wurden sowohl die Gitterkonstanten von GaAs als auch von AlAs zugrundegelegt.

Material	AlAs			GaAs		
$a \text{ [\AA]}$	$\bar{V} \text{ [Ry]}$	E_V	$E_V - \bar{V}$	$\bar{V} \text{ [Ry]}$	E_V	$E_V - \bar{V}$
5.5741	-0.6468	0.2680	0.9148	-0.6467	0.1212	0.7679
5.6571	-0.6362	0.2418	0.8780	-0.6356	0.0996	0.7352

Tabelle 9.6: Elektronische Eigenschaften für die verspannten und idealen AlAs- und GaAs-Volumenmaterialien. Die Gitterkonstante a ist die Gitterkonstante in der Grenzflächenebene. Das mittlere Potential $\bar{V}$ und das Valenzbandmaximum E_V sind in Rydberg angegeben. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 4.5\sqrt{\text{Ry}}$.

Zur Berechnung des Valenzbandoffsets werden neben den Ergebnissen der Volumenrechnungen noch der Potentialunterschied zwischen den beiden Materialien GaAs und AlAs in der Grenzflächenrechnung benötigt. Die Ergebnisse der selbstkonsistenten Bestimmung der Potentialdifferenzen der unrelaxierten Grenzflächen sind in Tabelle 9.7 zu finden. Dabei wurde in einer Rechnung die theoretische Gitterkonstante von GaAs und in einer zweiten Rechnung die von AlAs zugrundegelegt.

Die Ergebnisse des Valenzbandoffsets der GaAs/AlAs-Heterostruktur bei den betrachteten Gitterkonstanten zeigen einen Unterschied von 23 meV, was 6.5% entspricht. Der Vergleich mit anderen Ergebnissen mit ähnlichen Methoden und unrelaxierter Grenzfläche liefert eine gute Übereinstimmung mit dem von Van de Walle

GaAs/AlAs			
a [Å]	ΔV [Ry]	ΔE_V [Ry]	ΔE_V [eV]
5.5741	0.1747	0.0278	0.3782
5.6571	0.1689	0.0261	0.3551

Tabelle 9.7: Potential- und Valenzbandoffsets für die unrelaxierte GaAs/AlAs-Heterostruktur auf unterschiedlichen Gitterkonstanten. Der ebene Wellen-Cutoff zur Bestimmung von ΔV beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$.

[dW86] berechneten Wert $\Delta E_V = 0.39$ eV und dem von Kohleick [RKL93] gemessenen Wert $\Delta E_V = 0.37$ eV.

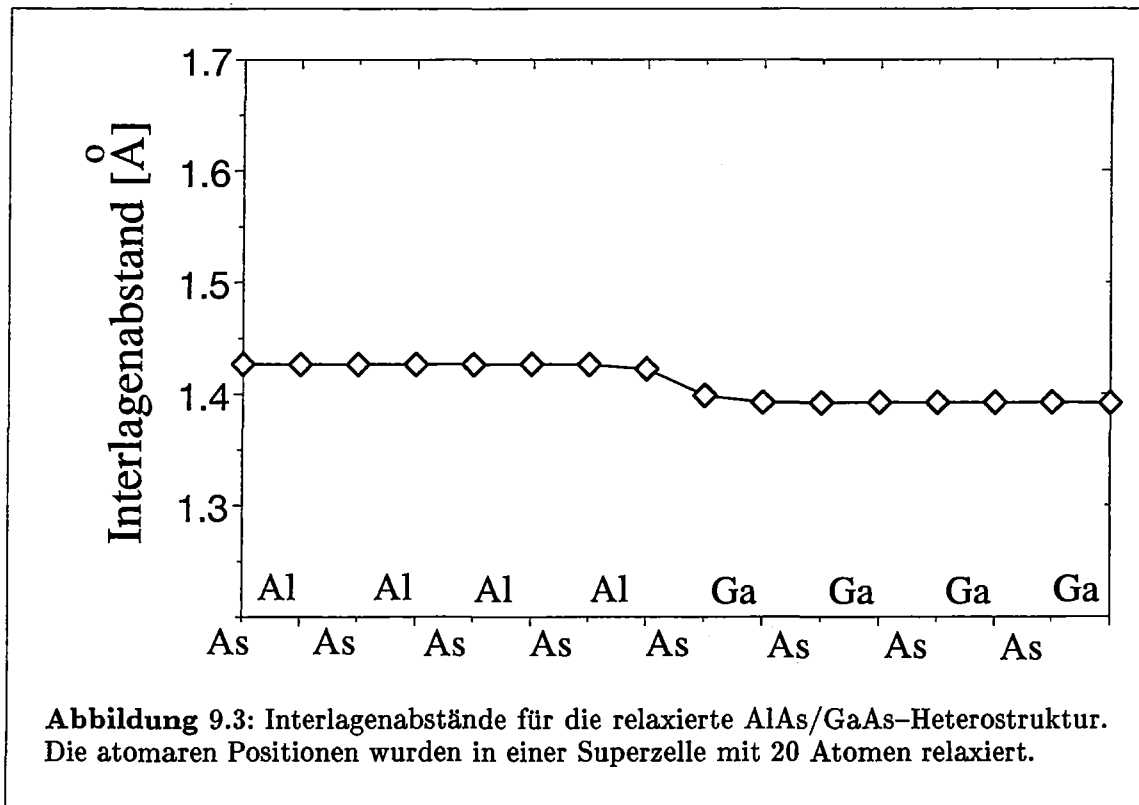
Um nicht alle Rechnungen für zwei unterschiedliche Gitterkonstanten auszuführen, wird in den folgenden Abschnitten immer die GaAs-Gitterkonstante in der Grenzflächenebene zugrundegelegt.

9.4.2 Die relaxierte GaAs/AlAs(100)-Grenzfläche

Gibt man die GaAs-Gitterkonstante in der Grenzflächenebene vor so wird wegen der unterschiedlichen theoretischen Gitterkonstanten AlAs relaxieren. Diese Relaxation ist rein theoretischer Natur und beruht auf dem Fehler der Gitterkonstanten in der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichte Näherung. Die Interlagenabstände einer solchen relaxierten GaAs/AlAs-Heterostruktur sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Es zeigt sich, daß sich die Gitterkonstante von einem Material zum anderen abrupt verändert. Dabei stellt sich auf der AlAs-Seite der Grenzfläche eine tetragonale Verzerrung ein. Der Interlagenabstand entspricht nichtmehr dem idealen c/a -Verhältnis von $c/a = 0.7071$ sondern von 0.7256 was 1.43 Å absoluten Einheiten entspricht.

Es stellt sich natürlich die Frage, welche Auswirkung diese Verspannung auf den Valenzbandoffset hat. Einerseits könnte man argumentieren, daß für eine konsistente theoretische Beschreibung die unterschiedlichen theoretischen Gitterkonstanten und somit auch die Relaxationen berücksichtigt werden müssen. Auf der anderen Seite besteht die Gefahr, daß durch diese theoretische Verspannung Artefakte entstehen, da bei der Berücksichtigung der Verspannung die Kristallsymmetrie künstlich zerstört wird.

Weil an der Grenzfläche die Gitterkonstante von GaAs vorgegeben wurde, ist lediglich das AlAs als verspannt zu betrachten. Eine Volumenrechnung des „verspannten“ AlAs liefert für den Abstand von Valenzbandmaximum zum mittleren Potential einen Wert von $(E_V - \bar{V}) = 0.8687$ Ry. Der Potentialoffset der relaxierten Heterostruktur ergibt sich bei den relaxierten Atomkoordinaten und einem g_{max} von



$g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ zu $\Delta V = 0.1519 \text{ Ry}$. Dies ergibt mit Gleichung (7.10) und den Ergebnissen von Tabelle 9.6 einen Valenzbandoffset von $\Delta E_V = 0.0511 \text{ Ry} = 0.6952 \text{ eV}$. Dieses Ergebnis weicht um ca. 100% von dem Ergebnis der als unverspannt behandelten Struktur ab. Diese Abweichung wird in Kapitel 9.6 ausführlich diskutiert.

9.5 GaAs/AlAs(100) mit Si-Zwischenschichten

Ebenso wie die reine GaAs/AlAs-Heterostruktur soll auch die GaAs/AlAs-Heterostruktur Silizium-Zwischenschicht sowohl mit als auch ohne Relaxation berechnet werden. Auch hier taucht das Problem auf, daß das relaxierte System wegen der unterschiedlichen theoretischen Gitterkonstanten von GaAs und AlAs als verspanntes System behandelt werden muß. Auf der anderen Seite vernachlässigt man echte physikalische Relaxationen an der Grenzfläche, wenn man die atomare Struktur an der Grenzfläche nicht relaxieren läßt.

9.5.1 Unrelaxiertes GaAs/AlAs(100) mit Si-Zwischenschichten

In diesem Abschnitt werden die Valenzbandoffsets für die unrelaxierten GaAs/AlAs(100)-Heterostrukturen mit Silizium-Zwischenschichten berechnet. Die Gitterplätze sind durch die Atompositionen des GaAs-Volumenmaterials vorgegeben. Es wurden Systeme mit einer und mit zwei Atomlagen Silizium berechnet. Um den experimentellen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wurden die Grenzflächen alle derart konstruiert, daß mindestens auf einer Seite der Zwischenschicht eine Arsenlage folgt. Dies berücksichtigt den Umstand, daß die experimentellen (100)-Oberflächen der III-V-Halbleiter immer Anion-terminiert sind.

Grenzfläche	E_{tot} [Ry]	ΔV [Ry]	E_V [Ry]	E_V [eV]
AlAs/SiSi/AsGa	-177.1408	0.1679	0.0210	0.2857
AlAs/SiSi/GaAs	-168.7771	0.2589	0.1120	1.5238
AsAl/SiSi/AsGa	-168.7502	0.0945	-0.0524	-0.7129
AlAs/Si/AsGa	-178.2268	0.1610	0.0141	0.1918
AlAs/Si/GaAs	-170.1905	0.2233	0.0764	1.0385
AsAl/Si/AsGa	-169.8474	0.1355	-0.0114	-0.1551

Tabelle 9.8: Totale Energien E_{tot} , Potentialoffsets ΔV und Valenzbandoffsets E_V für unterschiedliche Grenzflächenkonfigurationen. Die Offsets wurden bei unrelaxierten Atompositionen bestimmt. Das Vorzeichen ist positiv gewählt, wenn das mittlere Potential bzw. Valenzbandmaximum des GaAs über dem des AlAs liegt. Die Heterostrukturen mit Zwischenschicht wurden in einer Superzelle aus 20 Atomen, das reine GaAs hingegen in einer Zelle mit 16 Atomen berechnet.

Die Potentialoffsets wurden in Superzellen aus 20 Atomen mit zwei äquivalenten Heterostruktur-Grenzflächen mit einem Cutoff-Parameter $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ berechnet. Die dabei erhaltenen Potentialoffsets und Valenzbandoffsets sind in Tabelle 9.8 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen eine Variation der Valenzbandoffsets um eine Größenordnung in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Grenzflächenkonfiguration (Schichtfolge: „Chemie“). Bei den Systemen mit Aluminium-Silizium Bindungen auf der AlAs-Seite und Arsen-Silizium-Bindungen auf der GaAs-Seite der Grenzfläche wechselt der Valenzbandoffset sogar sein Vorzeichen.

9.5.2 Relaxiertes GaAs/AlAs(100) mit Si-Zwischenschichten

Die experimentelle Gitterkonstante des Silizium ist um etwa 4% kleiner als die von GaAs bzw. AlAs. Weiterhin stellt eine Silizium-Zwischenschicht in einer III-V-Halbleiterheterostruktur eine Störung der Bindungsverhältnisse dar, weil Silizium als Gruppe-IV-Element ein Elektron weniger als das Anion und ein Elektron mehr als das Kation hat. Aus diesen Gründen ist eine stärkere Relaxation der Atome an der Grenzfläche zu erwarten.

Auch in diesem Kapitel wurden die Grenzflächen in Superzellen mit 20 Atomen bei einem Cutoff-Parameter $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ berechnet. Alle Atome konnten frei relaxieren und die lange Achse der Heterostruktur wurde entsprechend nachrelaxiert. Die Ergebnisse der Relaxationen sind in den Abbildungen 9.4 bis 9.6 zu sehen. Aufgetragen sind jeweils die Interlagenabstände der $\{100\}$ -Ebenen.

In den Abbildungen 9.4 und 9.5 sind die Interlagenabstände bereits eine Atomlage von der Grenzfläche entfernt wieder volumenartig. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen für verspanntes InP/GaAs(100) überein (siehe Abschnitt 8.8). Eine Ausnahme bilden die Grenzflächen in Abbildung 9.6. In diesen Fällen grenzen die Doppellage Silizium jeweils Arsen-Atome. Aus diesem Grund gibt es an diesen Grenzflächen einen leichten Ladungsüberschuß, der sich wahrscheinlich über einen größeren Bereich ausdehnt und somit noch die Bindungen ca. 2 Atomlagen von der Grenzfläche entfernt beeinflusst. Bei den Silizium-Doppellagen liegt der Interlagenabstand der beiden Siliziumschichten für alle Systeme bei etwa 1.26 Å. Dieser Interlagenabstand ist deutlich kleiner als der Wert, den man mittels makroskopischer Elastizitätstheorie erhält. Verspannt man Silizium in der (100)-Ebene auf die theoretische GaAs-Gitterkonstante, so liefert die Elastizitätstheorie einen Silizium-Interlagenabstand von 1.32 Å. Die deutlich kleineren Silizium-Bindungslängen deuten auf starke Silizium-Silizium-Bindungen hin, die möglicherweise eine Art Interlagendimerisation hervorrufen [SBM⁺93]. Die Silizium-Arsen-Interlagenabstände liegen in allen Fällen über den Interlagenabständen der entsprechenden Volumenmaterialien auf der jeweiligen Seite der Grenzfläche.

Die Valenzbandoffsets und totalen Energien für die relaxierten Strukturen sind in Tabelle 9.9 zusammengestellt. Die totalen Energien sind untereinander nicht direkt vergleichbar, da die Superzellen nicht dieselbe atomare Zusammensetzung haben.

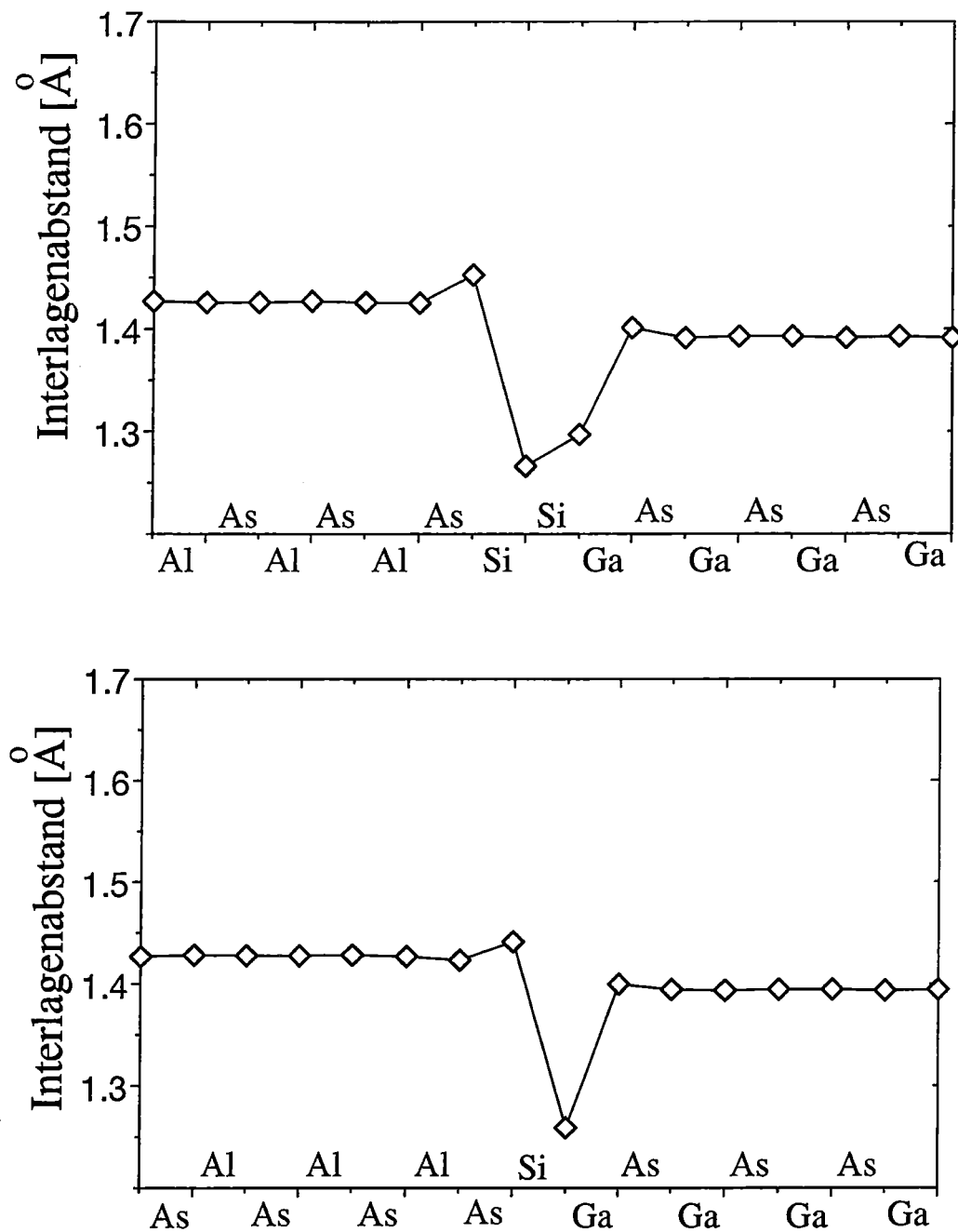


Abbildung 9.4: Interlagenabstände für die relaxierten AlAs/SiSi/GaAs- (Bild oben) und AlAs/Si/GaAs-Heterostrukturen (Bild unten). Die atomaren Positionen wurden in einer Superzelle mit 20 Atomen relaxiert.

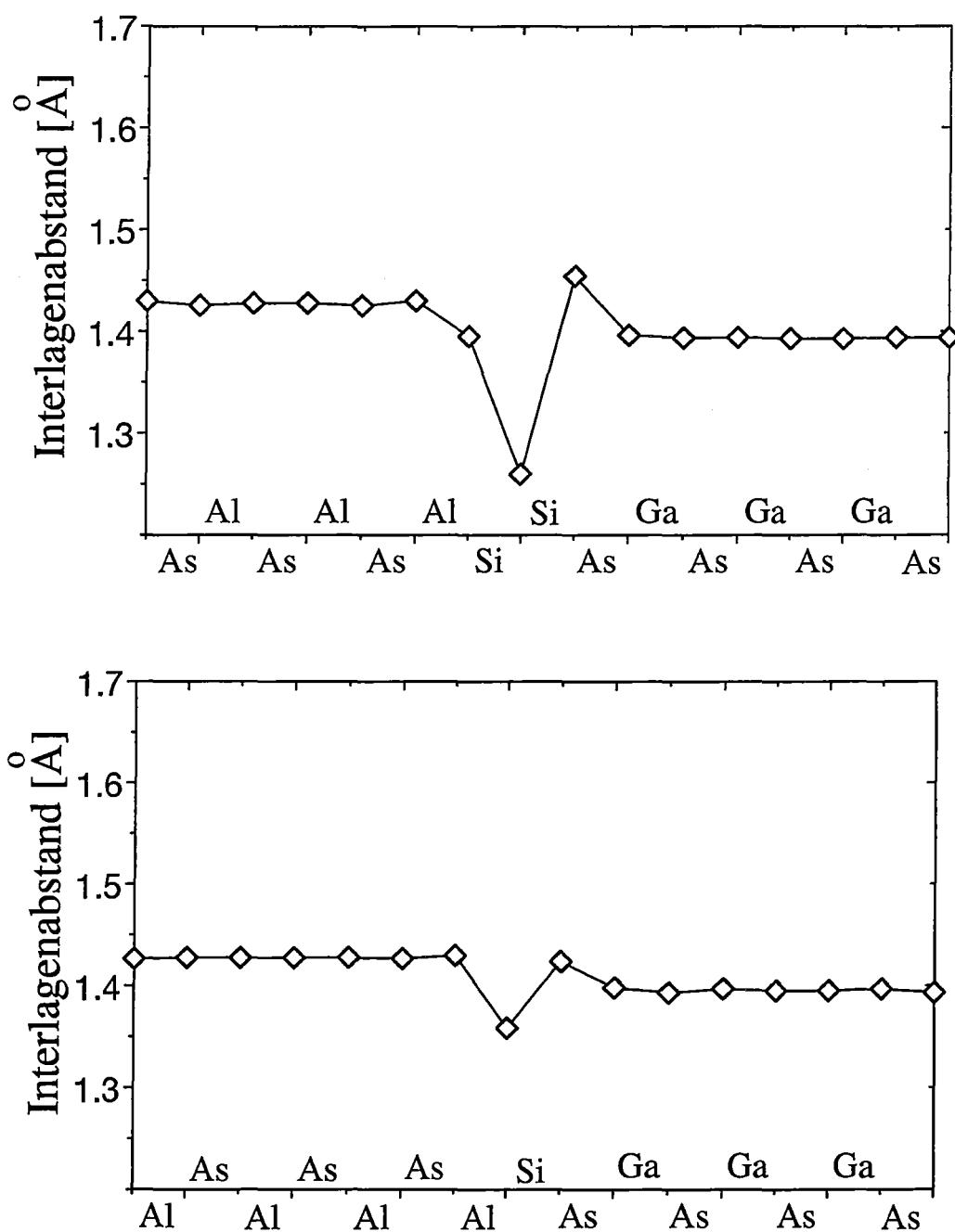


Abbildung 9.5: Interlagenabstände für die relaxierten AsAl/SiSi/AsGa- (Bild oben) und AsAl/Si/AsGa-Heterostrukturen (Bild unten). Die atomaren Positionen wurden in einer Supercelle mit 20 Atomen relaxiert.

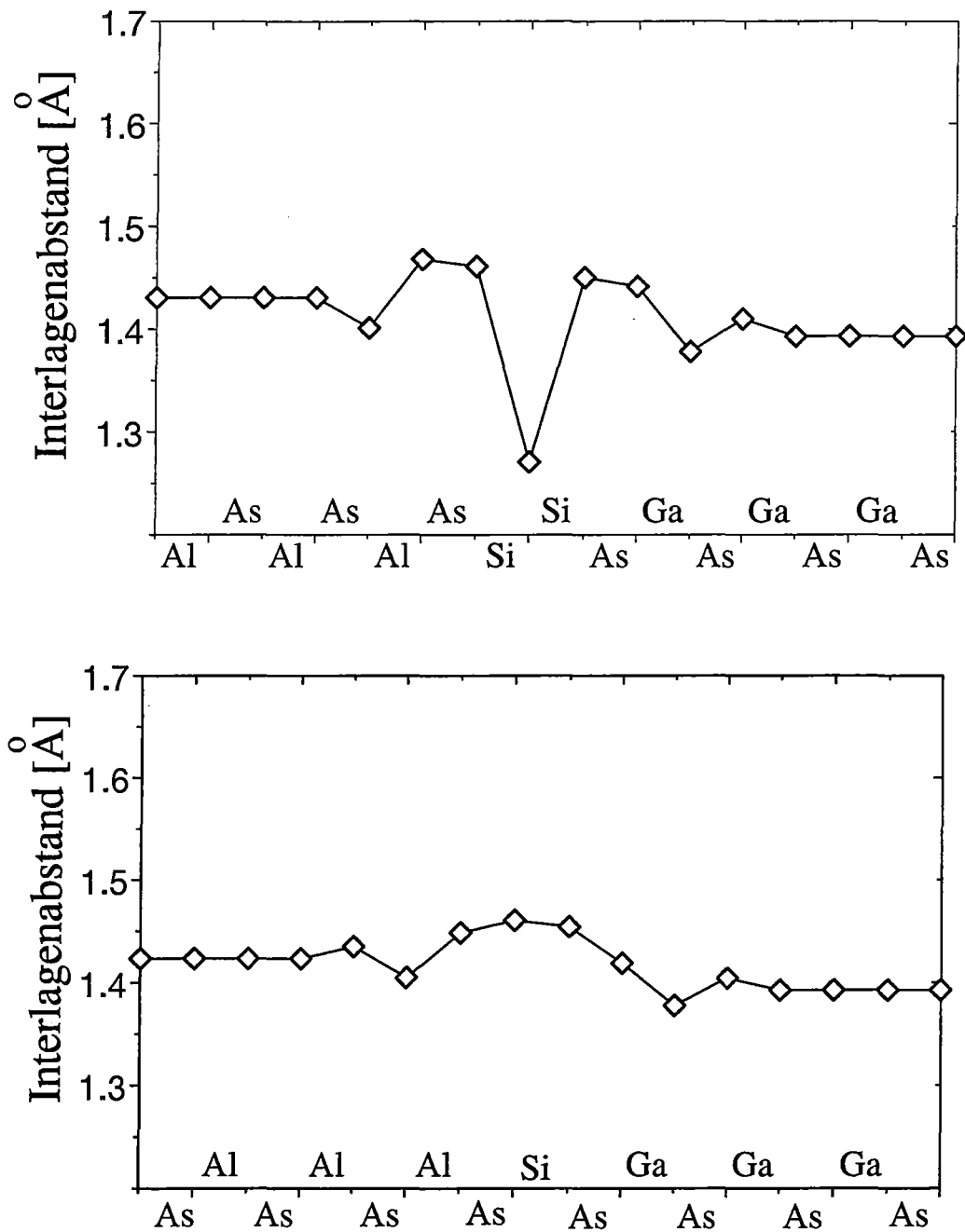


Abbildung 9.6: Interlagenabstände für die relaxierten AlAs/SiSi/AsGa- (Bild oben) und AlAs/Si/AsGa-Heterostrukturen (Bild unten). Die atomaren Positionen wurden in einer Supercelle mit 20 Atomen relaxiert.

Grenzfläche	E_{tot} [Ry]	ΔV [Ry]	E_V [Ry]	E_V [eV]
AlAs/SiSi/AsGa	-177.1537	0.1477	0.0439	0.5973
AlAs/SiSi/GaAs	-168.7941	0.2360	0.1352	1.8395
AsAl/SiSi/AsGa	-168.7633	0.0763	-0.0245	-0.3333
AlAs/Si/AsGa	-178.2355	0.1413	0.0405	0.5510
AlAs/Si/GaAs	-170.2014	0.2025	0.1017	1.3837
AsAl/Si/AsGa	-169.8500	0.1105	0.0097	0.1320

Tabelle 9.9: Totale Energien E_{tot} , Potentialoffsets ΔV und Valenzbandoffsets E_V für unterschiedliche Grenzflächenkonfigurationen. Die Offsets wurden bei relaxierten Atompositionen bestimmt. Das Vorzeichen ist positiv gewählt, wenn das mittlere Potential im GaAs über dem des AlAs liegt.

9.6 Diskussion

In Tabelle 9.10 sind die berechneten Valenzbandoffsets für die relaxierten und unrelaxierten Heterostrukturen zusammengestellt. Die einzige Struktur, die zuverlässig mit experimentellen Daten verglichen werden kann, ist die reine GaAs/AlAs-Heterostruktur. Ihr Valenzbandoffset konnte mittels moderner Meßmethoden auf einen Bereich von 0.34eV bis 0.46eV (0.025Ry bis 0.034Ry) eingegrenzt werden. Das Ergebnis der unrelaxierten GaAs/AlAs-Heterostruktur von $E_V = 0.028\text{Ry}$ paßt sehr gut zu den experimentellen Werten. Die relaxierte, theoretisch verspannte GaAs/AlAs-Heterostruktur weist einen deutlich zu hohen Wert für den Valenzbandoffset auf. Dies deutet auf einen Artefakt der Rechnungen aufgrund der um 1% unterschiedlichen Gitterkonstanten des GaAs und AlAs im Rahmen der Pseudopotentialtheorie hin.

Betrachtet man die Differenzen der unterschiedlichen Valenzbandoffsets in den relaxierten und unrelaxierten Zellen, so fällt auf, daß sich die Ergebnisse für alle Systeme um ca. 24mRy unterscheiden. Die Abweichung von dieser Regel liegt bei maximal 3mRy. Hieraus kann geschlossen werden, daß die atomare Relaxation für den relativen Vergleich der Valenzbandoffsets in diesem Fall keine große Rolle spielt.

Für die absoluten Werte des Valenzbandoffsets ist die Frage nach den Grenzflächenrelaxationen sehr wohl von Interesse. Um einerseits die volle Relaxation an der Grenzfläche zu berücksichtigen und andererseits die Fehler aufgrund der theoretischen Verspannung der Materialien im Rahmen der Pseudopotentialtheorie zu eliminieren, scheint es sinnvoll, den Valenzbandoffset der relaxierten GaAs/AlAs-

Grenzfläche	ΔE_V [eV] unrelaxiert	ΔE_V [eV] relaxiert	Δ [eV]
AlAs/SiSi/AsGa	0.2857	0.5973	0.3116
AlAs/SiSi/GaAs	1.5238	1.8395	0.3157
AsAl/SiSi/AsGa	-0.7129	-0.3333	0.3796
AlAs/Si/AsGa	0.1918	0.5510	0.3592
AlAs/Si/GaAs	1.0385	1.3837	0.3452
AsAl/Si/AsGa	-0.1551	0.1320	0.2871
AlAs/GaAs	0.3782	0.6952	0.317

Tabelle 9.10: Valenzbandoffsets ΔE_V bei unterschiedlichen Grenzflächenkonfigurationen. Die Offsets wurden sowohl bei relaxierten als auch bei unrelaxierten Atompositionen bestimmt. Δ bezeichnet die Differenz der Valenzbandoffsets für die relaxierte und unrelaxierte Heterostruktur. Das Vorzeichen ist positiv gewählt, wenn das Valenzbandmaximum von GaAs über dem von AlAs liegt.

Heterostruktur auf den der unrelaxierten Struktur zu „eichen“. Konkret bedeutet dies, daß die Differenz der Valenzbandoffsets bei relaxierter und unrelaxierter GaAs/AlAs-Heterostruktur von allen anderen Valenzbandoffsets in relaxierten Systemen abgezogen wird. Die Ergebnisse dieses Verfahrens sind in Tabelle 9.11 zusammengestellt.

Die Valenzbandoffsets in Tabelle 9.11 zeigen erhebliche Unterschiede für verschiedene Silizium-Schichtdicken und Grenzflächenkonfigurationen. Die Modifikation der Banddiskontinuitäten über Zwischenschichten ist somit vom theoretischen Standpunkt denkbar. Eines der ungelösten Probleme ist die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bei der Abhängigkeit des Valenzbandoffsets von der Schichtdicke. So erhalten Sorba et. al. [SBC⁺91] die größten Abweichungen vom Valenzbandoffset der reinen GaAs/AlAs-Heterostruktur bei einer Silizium-Schichtdicke von einer halben Atomlage. Die theoretischen Rechnungen zeigen jedoch einen Anstieg der Abweichungen von einer zu zwei Siliziumlagen. Da die DFT i.a. Trends sehr gut vorhersagt, kann man annehmen, daß die ideale Grenzfläche, wie hier angenommen, wahrscheinlich nicht existiert, sondern durch Mechanismen wie Diffusion und Segregation stark gestört wird.

Grenzfläche	ΔE_V [Ry]	ΔE_V [eV]
AlAs/SiSi/AsGa	0.0206	0.2803
AlAs/SiSi/GaAs	0.1119	1.5225
AsAl/SiSi/AsGa	-0.0478	-0.6503
AlAs/Si/AsGa	0.0172	0.2340
AlAs/Si/GaAs	0.0784	1.0667
AsAl/Si/AsGa	-0.0136	0.1850
AlAs/GaAs	0.0278	0.3782

Tabelle 9.11: Valenzbandoffsets bei unterschiedlichen Grenzflächenkonfigurationen. Die Offsets wurden auf die berechneten Offsets für die unrelaxierte GaAs/AlAs-Heterostruktur geeicht. Das Vorzeichen ist positiv gewählt, wenn das Valenzbandmaximum von GaAs über dem von AlAs liegt.

Kapitel 10

Der Sn/InP(110) Schottky-Kontakt

In diesem Kapitel soll die Schottky-Barriere an der Sn/InP(110) Grenzfläche untersucht werden. Zinn ist technologisch interessant, da es einerseits als Dotierstoff die Herstellung niedriger ohmscher Kontakte ermöglicht und andererseits auch als Schottky-Kontakt verwendet werden kann. InP hingegen ist als Grundmaterial von Halbleiterlasern Bedeutung.

Die Höhe der Schottky-Barriere wird wesentlich durch die Besetzung der Grenzflächenzustände beeinflusst. Eine Modifikation der Schottky-Barriere kann somit durch die Änderung der Chemie an der Grenzfläche erreicht werden. Das Einbringen von Zwischenschichten in Metall-Halbleiter-Kontakte bewirkt die Erzeugung von Grenzflächenzuständen bzw. die Veränderung der Besetzungszahlen aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten und somit eine Modifikation der Schottky-Barriere. Aus diesem Grund soll der Einfluß von Arsen-Zwischenschichten auf die Schottky-Barriere des Sn/InP(110) Schottky-Kontakts untersucht werden.

10.1 Berechnete Systeme

Die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Chassé an der Universität Leipzig ausgewählt mit dem Gedanken, experimentelle und theoretische Untersuchungen zu verknüpfen. Die *ab-initio* Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit sollen einerseits über Gesamtenergierechnungen Aussagen über die Struktur an der Grenzfläche machen und andererseits eine theoretische Vorhersage der Schottky-Barrieren für die jeweiligen Grenzflächen liefern.

In diesem Kapitel werden die Schottky-Barrieren folgender Materialien auf InP(110) bestimmt: Zinn auf InP(110) ; Arsen auf InP(110) ; Zinn auf InP(110) mit Arsen-Zwischenschicht und umgekehrt; sowie verschiedene, gemischte Grenzflächen. Zur Kennzeichnung der Grenzflächen wurde folgende Notation gewählt: InP(110) bezeichnet immer das InP(110) Substrat. Deckschichten werden durch einen Querstrich getrennt, z.B. Sn/InP(110) bzw. Sn/Sn/InP(110) bedeutet eine bzw. zwei Monolagen Zinn auf InP(110) . Im Falle von gemischten Grenzflächen wird die Verteilung der Atome in einer Lage an der Grenzfläche durch die Reihenfolge der Elemente in obiger Notation beschrieben, so bedeutet AsSn/InP(110) eine Monolage AsSn auf InP(110) , wobei das Arsen auf den Indium-Plätzen und Zinn auf den Phosphor-Plätzen sitzt. Analoges gilt für halbe Monolagen. $\text{As}_{0.5}/\text{InP(110)}$ bedeutet eine halbe Monolage Arsen auf InP(110) wobei das Arsen auf den Indium-Plätzen sitzt. Die Beschreibung der Grenzflächen auf diese Art und Weise ist deshalb eindeutig, weil wir in dieser Arbeit von lagenweisem, pseudomorphem Wachstum ausgehen. Außerdem sind unsere Schichten stets geordnet.

10.2 Vorgehensweise bei der Berechnung

Wie bei allen Pseudopotentialrechnungen muß erst einmal sichergestellt werden, daß ein vernünftiges Pseudopotential vorliegt. Die Überprüfung der Pseudopotentiale erfolgt geeigneterweise durch die Gitteroptimierung von Volumenkristallen und der Berechnung von Bandstrukturen. Auf die Indium-, Phosphor- und Arsen-Pseudopotentiale sowie auf die Volumeneigenschaften von InP wurde schon in Kapitel 8.3 eingegangen. Aus diesem Grund ist in diesem Kapitel lediglich noch die Untersuchung des Zinn-Pseudopotentials und der Volumeneigenschaften des Zinns erforderlich.

Die Schottky-Barriere ist abhängig von der Elektronenstruktur an der Grenzfläche. Diese hängt wiederum von der atomaren Grenzflächenstruktur ab. Aus diesem Grund ist eine Relaxation der Atome an der Grenzfläche zur Beschreibung der Schottky-Barriere erforderlich. In dieser Arbeit werden deshalb die Atompositionen an den Grenz- und Oberflächen bei allen betrachteten Systemen relaxiert. Mit den relaxierten Atomkoordinaten wird in der Grenzflächenzelle der Abstand der Fermi-Energie ε_F vom mittleren lokalen Potential $\bar{V}$ im volumenartigen Teil des InP bestimmt. Zusammen mit der Information aus der InP -Volumenrechnung erhält man die p-Typ Schottky-Barriere als Differenz zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-Energie. Da es sich bei den untersuchten Systemen nur um Bedeckungen im Monolagenbereich

handelt, soll als ein Extremfall auch die Vakuum/InP(110) Grenzfläche untersucht werden. Für dieses System liegen in der Literatur große Datenmengen vor, so daß ein Vergleich mit anderen experimentellen und theoretischen Untersuchungen die Richtigkeit der Ergebnisse stützen kann.

10.3 Volumeneigenschaften von Zinn

Zinn kommt in der Natur in zwei Modifikationen vor, als α - bzw. graues-Zinn und als β - bzw. weißes Zinn. Das α -Zinn kristallisiert in Diamantstruktur, das β -Zinn kristallisiert in einer tetragonalen Struktur und ist erst oberhalb von $T = 13.2^\circ\text{C}$ stabil.

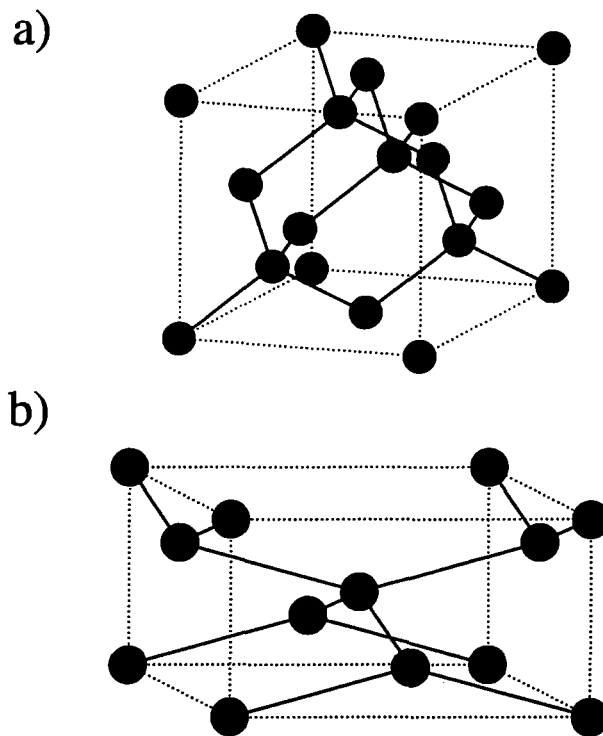


Abbildung 10.1: Kristallstruktur des Zinn. a) α -Zinn bzw. graues Zinn kristallisiert in Diamantstruktur. b) Das β -Zinn bzw. weiße Zinn kristallisiert in tetragonaler Form.

Da bei den Schottky-Kontakten in diesem Kapitel von pseudomorphem Wachstum ausgegangen wird, ist hier im wesentlichen nur das α -Zinn von Interesse. Um das Zinn-Pseudopotential zu testen, wurden sowohl Strukturoptimierungen für das

weiße als auch für das graue Zinn durchgeführt.

Für das α -Zinn ergibt sich eine theoretische kubische Gitterkonstante von $a = 6.426 \text{ \AA}$. Dem steht die experimentelle Gitterkonstante von $a = 6.489 \text{ \AA}$ gegenüber [LB82]. Die kubische Gitterkonstante wurde bei einem Cutoff von $g_{\max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ und einem $\vec{k}$ -Punkt Satz mit 343 $\vec{k}$ -Punkten in der vollen Brillouin Zone berechnet.

Tabelle 10.1 zeigt das Ergebnis der Konvergenztests für das Zinn-Pseudopotential. Untersucht wurde dabei die Konvergenz der totalen Energie und der Gitterkonstanten vom Cutoff $g_{\max}$. α -Zinn ist ein Halbmetall und die Bandstruktur ist nicht stärker strukturiert als die der III-V Halbleiter, so daß auf einen Konvergenztest bzgl. der $\vec{k}$ -Punkte verzichtet werden kann.

	$n_{\text{kpt}} = 343 [V_{\text{fcc-BZ}}^{-1}]$ ($7 \times 7 \times 7$) [$V_{\text{fcc-BZ}}^{-1}$]
$E_{\text{cut}} = 9.00\text{Ry}$ $g_{\max} = 3.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.0872\text{Ry}$ $a_0 = 6.5107\text{\AA}$
$E_{\text{cut}} = 12.25\text{Ry}$ $g_{\max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.1217\text{Ry}$ $a_0 = 6.4261\text{\AA}$
$E_{\text{cut}} = 16.00\text{Ry}$ $g_{\max} = 4.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.1262\text{Ry}$ $a_0 = 6.4144\text{\AA}$
$E_{\text{cut}} = 20.25\text{Ry}$ $g_{\max} = 4.5\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.1313\text{Ry}$ $a_0 = 6.4094\text{\AA}$
$E_{\text{cut}} = 25.00\text{Ry}$ $g_{\max} = 5.0\sqrt{\text{Ry}}$	$E_0 = -7.1360\text{Ry}$ $a_0 = 6.4113\text{\AA}$

Tabelle 10.1: Konvergenz der Volumenstruktoptimierung mit ebenen Wellen-Cutoff für Zinn: totale Energien sind in Ry pro Atom angegeben, kubische Gitterkonstanten in $\text{\AA}$.

Der Konvergenztest in Tabelle 10.1 zeigt, daß die Gitterkonstante a bereits bei einem Cutoff Parameter von $g_{\max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ bis auf etwa 0.3% auskonvergiert ist. Bei diesem Cutoff hat die totale Energie eine absolute numerische Genauigkeit von $14m\text{Ry}$ pro Atom erreicht. Bei Betrachtung von relativen Energien ist somit eine Genauigkeit in der Größenordnung $\sim m\text{Ry}$ zu erwarten.

Die Qualität der Energieeigenwerte des Zinn-Pseudopotentials wird in Abbildung 10.2 anhand der α -Zinn Bandstruktur untersucht. Die theoretisch berechnete Bandstruktur stimmt mit experimentell ermittelten gut überein.

Das β -Zinn kristallisiert in der in Abbildung 10.1 b gezeigten, kubisch zentrierten tetragonalen Struktur. Die experimentellen Gitterkonstanten ergeben sich zu $a = 5.8316 \text{ \AA}$ und $c = 3.1815 \text{ \AA}$ [LB82]. Die Minimierung der Gesamtenergie bzgl. beider Gitterkonstanten führt zu den theoretischen Gitterkonstanten des β -Zinns. Unsere

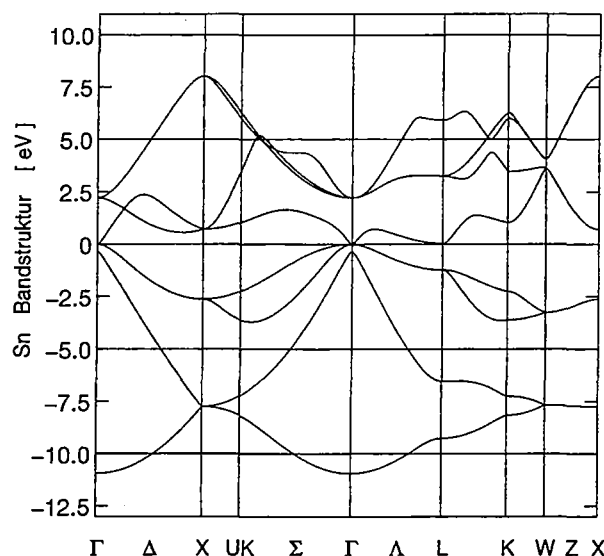


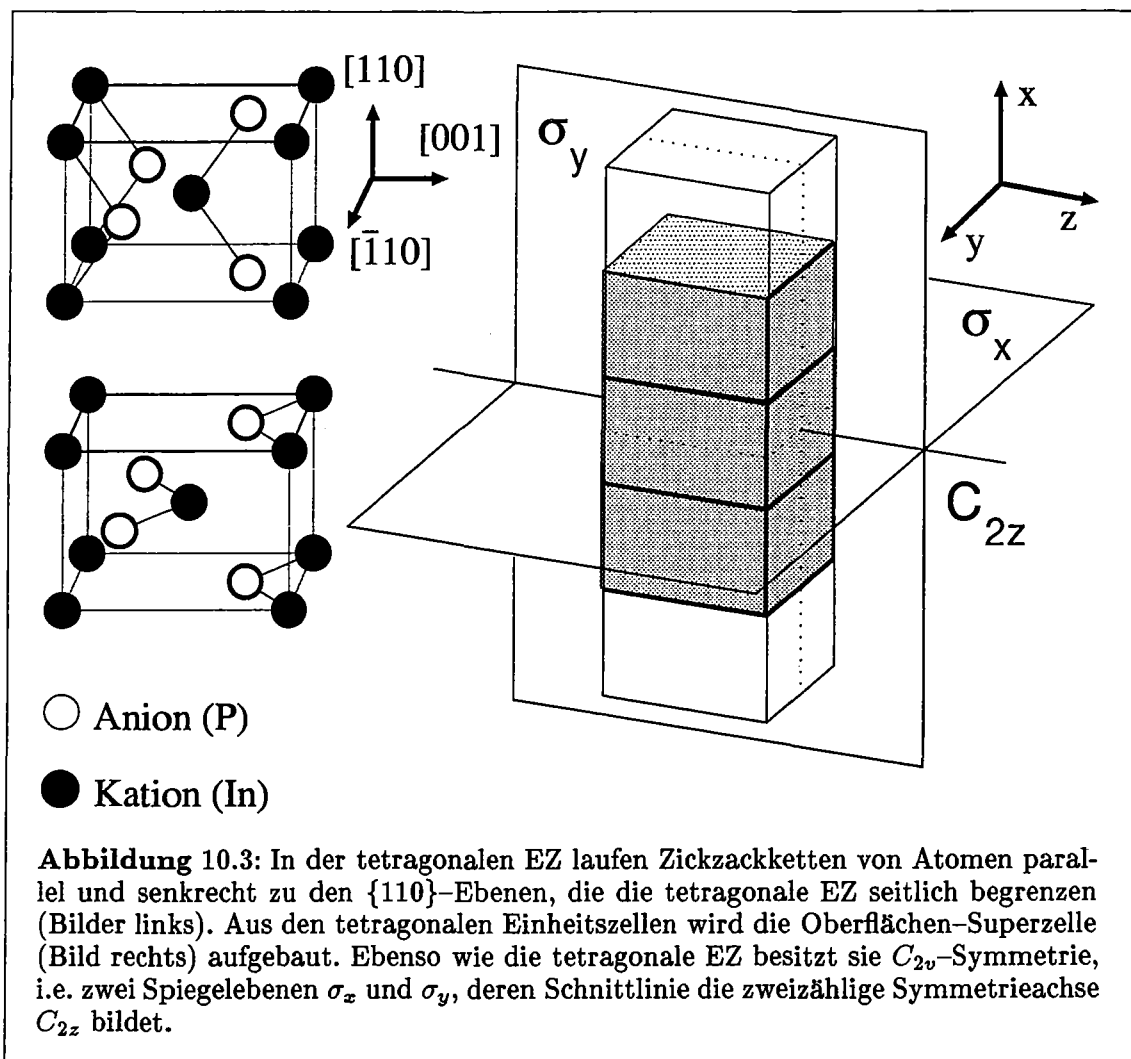
Abbildung 10.2: Volumenbandstruktur des α -Zinn entlang der Hochsymmetrieli-nien. α -Zinn ist Halbmetall.

Rechnungen liefern hierbei die Gitterkonstanten $a = 5.6566 \text{ \AA}$ und $c = 3.2356 \text{ \AA}$. Die theoretische Gitterkonstante a ist somit um etwa 3% zu klein, die Gitterkonstante c hingegen 1.7% zu groß. Die Erklärung hierfür könnte darin liegen, daß es sich bei der Dichtefunktionaltheorie um eine Grundzustandstheorie handelt und somit das System bei $T = 0K$ beschreibt. β -Zinn ist jedoch erst ab einer Temperatur von $T = 13.2^\circ\text{C}$ stabil.

10.4 Die Oberflächensuperzelle

Grundlage der Beschreibung der InP(110) Oberfläche bzw. Metall/InP-Grenzflächen ist die tetragonale Einheitszelle. Die tetragonale Einheitszelle wurde schon in Kapitel 8.4 im Zusammenhang mit der InP/GaAs(100) Grenzfläche beschrieben.

Die Oberflächenzellen werden durch Übereinanderstapeln von tetragonalen Einheitszellen in (110) Richtung aufgebaut (siehe Abbildung 10.3). Die Atome der Superzellen sind dabei in Lagen angeordnet, deren Abstand $\frac{1}{2\sqrt{2}}a$ beträgt, wobei a die kubische Gitterkonstante von InP ist. Jede Lage besteht aus einer Zickzackkette von Atomen, in der sich Anionen (Phosphor) und Kationen (Indium) abwechseln. So enthält jede Atomlage der Superzelle genau ein Anion und ein Kation.



Die Supercellen werden spiegelsymmetrisch zur σ_x -Ebene aufgebaut und haben deshalb eine ungerade Anzahl von Atomlagen. Oben und unten werden die Supercellen durch ein Vakuum abgeschlossen, welches jeweils N_{vak} Atomlagen entspricht. In dieser Arbeit werden die Oberflächen mit sieben „Lagen“ Vakuum gerechnet. Dies ist nach Engels [Eng95] ausreichend, da die Wellenfunktionen sehr schnell ins Vakuum hinein abfallen. Insgesamt enthalten die orthorhombischen Oberflächen-Supercellen somit zwei äquivalente (110) Oberflächen, deren Abstand $\frac{N_{vak}a}{\sqrt{2}}$ beträgt. Sie besitzen ebenso wie die tetragonale Einheitszelle die Symmetrie C_{2v} . Auch die im nächsten Unterkapitel besprochene (1×1) -Relaxation der Oberfläche zerstört diese Symmetrie nicht.

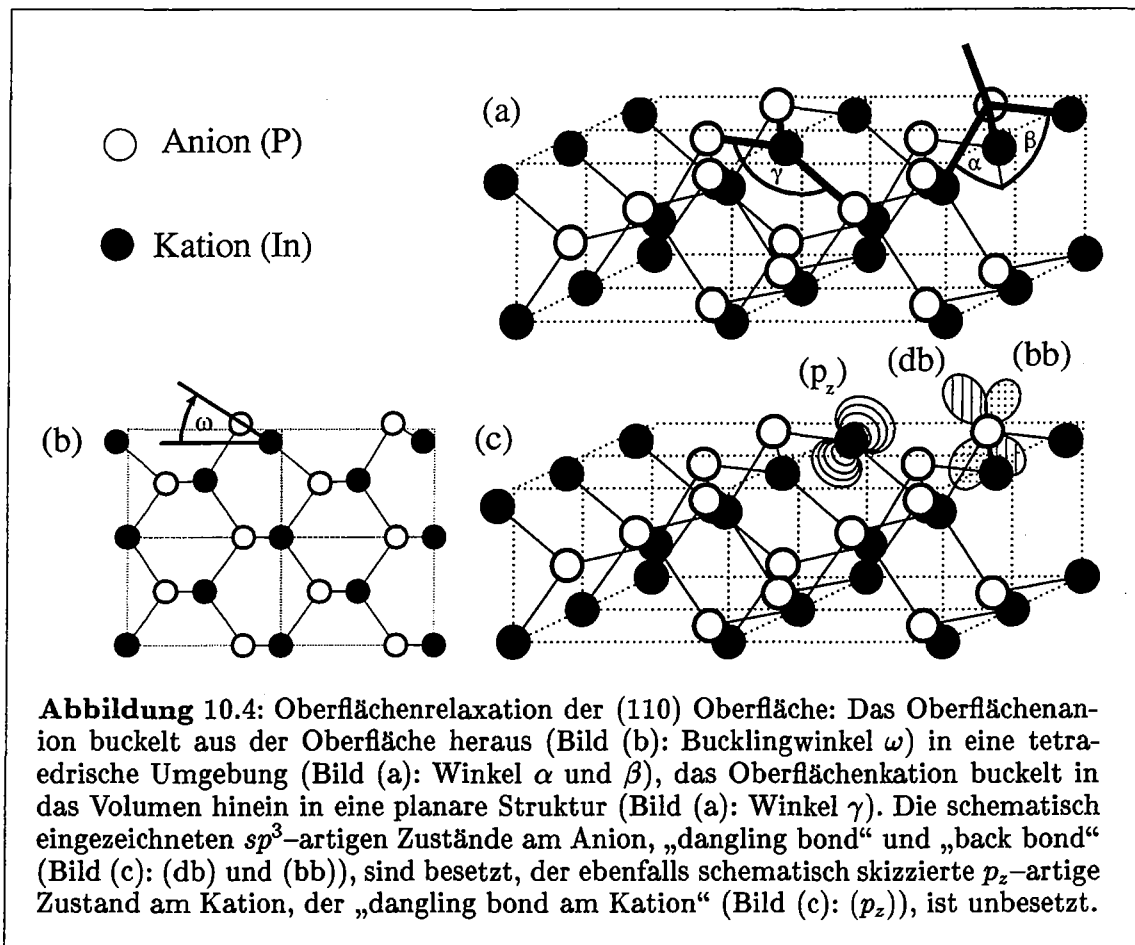
10.5 Die reine InP(110) Oberfläche

Bevor näher auf Schottky-Barrieren an der InP(110) Grenzfläche eingegangen wird, soll zuerst das Strukturmodell der reinen InP(110) Oberfläche beschrieben werden. InP kristallisiert in der Zinkblendestruktur, in der jedes Atom tetraedisch an vier Atome der jeweils anderen Atomsorte gebunden ist (siehe Abbildung 8.4). Die Valenzzustände beider Elemente hybridisieren zu sp^3 -Orbitalen. Die (110) Oberfläche ist die Spaltfläche und deshalb eine bevorzugte Grenzfläche der Oberflächenphysik. Die {110}-Ebenen sind stöchiometrisch, d.h. sie enthalten ebenso viele Anionen wie Kationen und sind somit elektrisch neutral. Daher lassen sich III-V Halbleiter leicht längst {110}-Ebenen spalten, da weniger elektrostatische Energie beim Spalten aufzuwenden ist als bei polaren Grenzflächen. Die durch Spaltung im Ultrahochvakuum erzeugten (110) Oberflächen von III-V Halbleitern sind sehr rein und defektarm.

10.5.1 Das Strukturmodell

Die (110) Oberflächen von III-V Halbleitern gehören zur Zeit zu den am meisten untersuchten und am besten verstandenen Halbleiteroberflächen. Für sie existiert ein experimentell wie theoretisch gut fundiertes Strukturmodell, das sogenannte „*bond rotation model*“. Die genauesten experimentellen Strukturdaten [LB93] erhält man zur Zeit aus dynamischen LEED Experimenten [DMP⁺85]. Die besten experimentellen Daten über Oberflächenzustände [BE88, LB94] erhält man aus winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten [RRTP88, CCMS90] und aus der Raster-Tunnelspektroskopie [FS87a, MPBH⁺92, Fee94]. Theoretische Strukturdaten erhält man aus verschiedenen, selbstkonsistenten „*ab initio*“-Rechnungen [CC76a, Cha79, CC79, Zun80, FMM81, FMC82, TMX84, SSMW83, FS87b, AHS91]. Alle (110) Oberflächen der III-V Halbleiter zeigen die gleiche Strukturrelaxation: Es handelt sich um eine 1×1 -Relaxation der Oberflächenatome, die in Abbildung 10.4 schematisch dargestellt ist. Beim Spalten eines III-V Halbleiters werden von den vier Bindungen der Oberflächenatome der unrelaxierten Oberfläche die beiden Bindungen in der Oberflächenebene gebrochen. Von diesen beiden Bindungen ist je eine Bindung auswärts und je eine Bindung bulkwärts gerichtet. Diese bezeichnet man als „*dangling bond*“ bzw. „*back bond*“. Die Rehybridisierung der Oberflächenzustände führt zu einer Relaxation der Oberfläche.

Dabei bildet das Kation drei sp^2 -Orbitale und ein p-Orbital aus, das Anion hingegen behält seine sp^3 -Hybridisierung im wesentlichen bei. Die Verteilung der acht Valenzelektronen auf die Orbitale wird dabei so erfolgen, daß eine starke kovalente



Bindung und somit eine niedrige totale Energie erreicht wird. Die Energie des „dangling bonds“ am Anion senkt sich ab. In der tetraedrischen Umgebung des Anions ist der „dangling bond“ ein sp^3 -artiger Zustand. Die Energie des „dangling bonds“ am Kation wird hingegen angehoben. In der planaren Umgebung des Kations wird aus ihm ein p_z -artiger Zustand, der senkrecht auf der planaren sp^2 -Struktur steht. Die drei sp^2 -Orbitale liegen annähernd in einer Ebene (Winkel $\gamma \cong 120^\circ$) und lassen das Oberflächenkation deshalb in eine fast planare Konfiguration ins Volumen herein-buckeln. Die sp^3 -Orbitale am Anion bevorzugen größere Bindungswinkel, sie lassen das Oberflächenanion deshalb mit einem Bucklingwinkel ($\omega \cong 30^\circ$) aus der Oberfläche heraus-buckeln. Die Folge ist eine verzerrte tetraedische, Umgebung mit sp^3 -hybridisierten Orbitalen für das Oberflächenanion.

Der energetisch tiefer liegende „dangling bond“ am Anion wird somit besetzt, ebenso wie der energetisch noch tieferliegende, ins Volumen hineingerichtete „back bond“. Der aus der Oberfläche herausragende, energetisch aber oberhalb der Fermi-Energie liegende p_z -Zustand am Kation bleibt unbesetzt. Insgesamt findet also ein Ladungs-

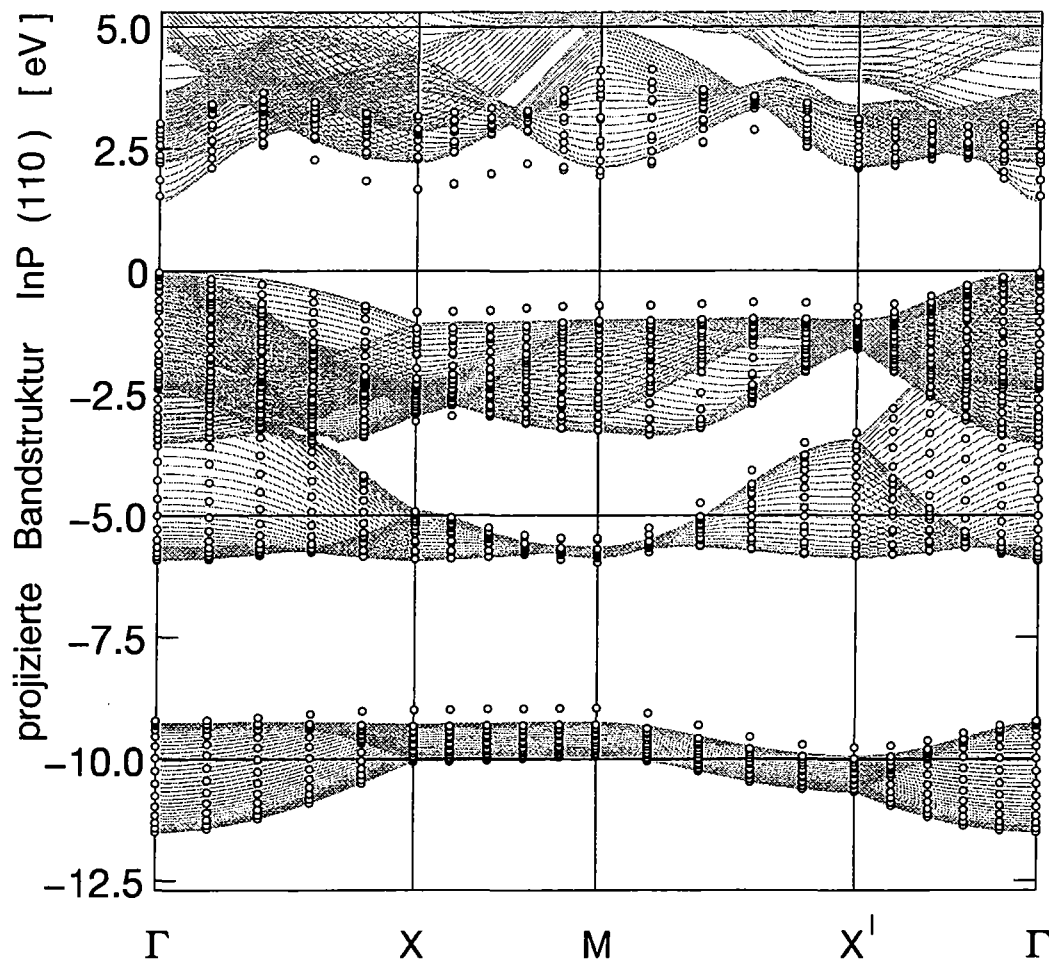


Abbildung 10.5: Oberflächenbandstruktur von InP [Eng95]: Die Oberflächenbandstruktur (Kreise) ist gemeinsam mit der projizierten Volumenbandstruktur dargestellt. In den Taschen der projizierten Volumenbandstruktur existieren Oberflächenzustände.

transfer vom Kation zum Anion statt. Die Bindungen der verschiedenen III-V Halbleiter sind mehr oder weniger polar, da wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten das fünfwertige Anion Elektronen stärker anzieht als das dreiwertige Kation. Der Ladungstransfer aufgrund der Rehybridisierung sorgt somit für eine bessere elektrische Neutralität der relaxierten Oberflächenatome.

Für Element-Halbleiter in Diamantstruktur ist eine solche Relaxation nicht zu erwarten. In der Diamantstruktur sind beide Oberflächenatome elektrisch neutral.

Eine Rehybridisierung in der oben beschriebenen Art und Weise hätte einen Ladungstransfer von einem Oberflächenatom zum anderen zur Folge und ist aus diesem Grund energetisch unvorteilhaft.

Abbildung 10.5 zeigt die Oberflächenbandstruktur der relaxierten $\text{InP}(110)$ Oberfläche zusammen mit der projizierten InP Volumenbandstrukturen. Die (110) Oberfläche zeigt für die relaxierte Oberfläche keine Oberflächenzustände in der Bandlücke.

10.5.2 Konvergenzeigenschaften der Barrierenhöhe

Die Konvergenzeigenschaften der Barrierenhöhe bzgl. der Anzahl der Atomlagen und dem ebenen Wellen-Cutoff wurde an der reinen $\text{InP}(110)$ Oberfläche bzw. Vakuum/ $\text{InP}(110)$ Grenzfläche untersucht.

System	$g_{max} [\sqrt{\text{Ry}}]$	At/EZ	$E_{tot} [\text{Ry}]$	Gap [Ry]	$\bar{V} [\text{Ry}]$	$\epsilon_F [\text{Ry}]$
InP (unrelax)	3.5	18	-156.1708	0.0546	-0.2982	-0.8112
InP	3.5	18	-156.2702	0.1318	-0.3044	-0.8065
InP	4.0	18	-156.4516	0.1300	-0.3031	-0.8069
InP	3.5	26	-225.8060	0.1289	-0.3684	-0.8687
InP	3.5	34	-295.3431	0.1276	-0.4101	-0.9098

Tabelle 10.2: Konvergenz der elektronischen Eigenschaften der reinen $\text{InP}(110)$ Oberfläche bzgl. des ebenen Wellen-Cutoff g_{max} und der Anzahl der Atome pro Einheitszelle (EZ). Alle Systeme bis auf InP (unrelax) wurden atomar relaxiert.

System	$g_{max} [\sqrt{\text{Ry}}]$	At/EZ	$\epsilon_F - \bar{V} [\text{Ry}]$	$\Phi_{Bp} [\text{Ry}]$	$\Phi_{Bp} [\text{eV}]$
InP(unrelax)	3.5	18	-0.5130	0.0678	0.9225
InP	3.5	18	-0.5021	0.0787	1.0708
InP	4.0	18	-0.5038	0.0774	1.0531
InP	3.5	26	-0.5003	0.0805	1.0953
InP	3.5	34	-0.4997	0.0811	1.1034

Tabelle 10.3: Konvergenz der Barrierenhöhe Φ_{Bp} der reinen $\text{InP}(110)$ Oberfläche bzgl. des ebenen Wellen-Cutoff g_{max} und der Anzahl der Atome pro Einheitszelle (EZ). Alle Systeme bis auf InP (unrelax) wurden atomar relaxiert. Jede Monolage enthält zwei Atome.

Die Ergebnisse in den Tabellen 10.2 und 10.3 zeigen beim direkten Vergleich der relaxierten und unrelaxierten $\text{InP}(110)$ Oberfläche starke Unterschiede. Für das Sys-

tem mit 18 Atomen, d.h. 9 Lagen, liegt die Energie der relaxierten Zelle um 0.1Ry tiefer. Die deutlich kleinere Bandlücke der unrelaxierten Zelle deutet auf lokalisierte Oberflächenzustände in der Bandlücke hin. Die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften erfordert also eine realistische atomare Konfiguration der Oberfläche, bzw. eine atomare Relaxation.

Die physikalische Größe aus der Superzellenrechnung, die in die Berechnung der Barriere Φ_{Bp} eingeht, ist die Differenz aus Fermi-Energie ε_F der gesamten Superzelle und dem mittleren lokalen Potential $\bar{V}$ im volumenartigen Teil des InP. Tabelle 10.3 zeigt, daß diese Differenz schon bei einem Cutoff von $g_{max} = 3.5\sqrt{Ry}$ bis auf $\sim 1mRy$ auskonvergiert ist. Bezüglich der Systemgröße ist die Barriere bereits bei 9 Atomlagen bis auf $\sim 2mRy$ auskonvergiert.

Die Barrierenhöhe in Tabelle Φ_{Bp} ergibt sich aus Gleichung (7.17). Die Ergebnisse der InP-Volumenrechnungen finden sich in Tabelle 10.4. Bei der Berechnung der Barrierenhöhe sind jeweils Werte zu nehmen, die bei gleichem Cutoff g_{max} bestimmt wurden.

$g_{max} [\sqrt{Ry}]$	$\bar{V}$	E_V [Ry]	E_{tot} [Ry]	$E_V - \bar{V}_B$ [Ry]
3.5	-0.6083	-1.1891	-34.7710	-0.5808
4.0	-0.6081	-1.1893	-34.8109	-0.5812

Tabelle 10.4: Totale Energie E_{tot} [Ry], mittleres lokales Potential $\bar{V}$ und Valenzbandkante E_V für den InP Volumenkristall.

Der untersuchte $\vec{k}$ -Punkt Satz wurde in Übereinstimmung mit Engels [Eng95] zu $2 \times 4 \times 4$ $\vec{k}$ -Punkten in der Brillouin-Zone der Superzelle gewählt. Nutzt man die Symmetrie der Zelle aus, so entspricht dies 4 $\vec{k}$ -Punkten in der irreduziblen Brillouin-Zone. In Einheiten der reziproken Gittervektoren sind dies: $\{ (\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}) \}$. Im folgenden wird für die InP Grenz- und Oberflächen nur noch dieser $\vec{k}$ -Punkt-Satz verwendet.

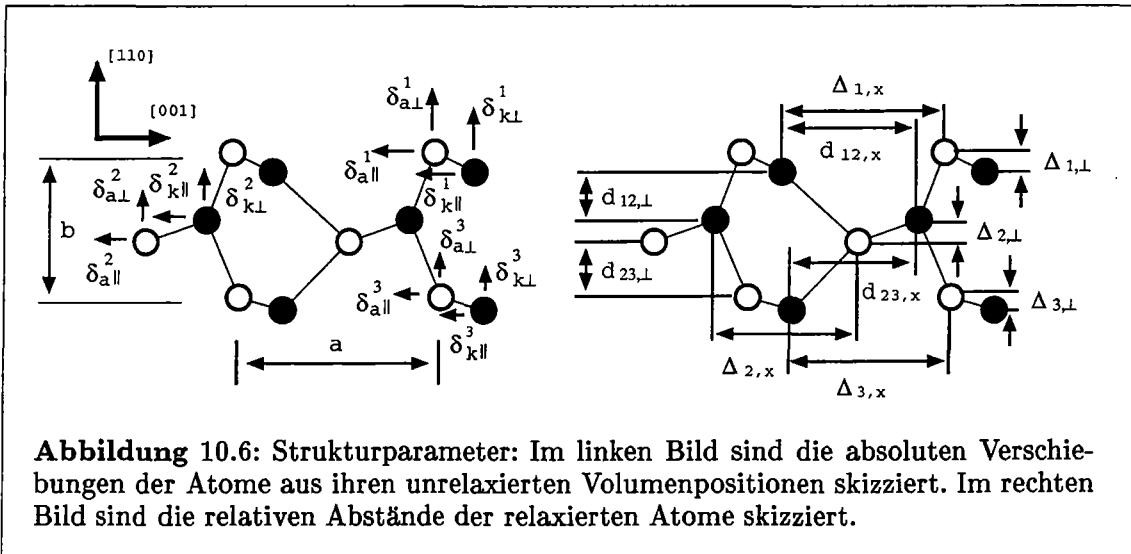
10.5.3 Atomare Relaxationen an den InP(110) Grenzflächen

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, ist die atomare Relaxation an der InP(110) Grenzfläche für eine zuverlässige Berechnung der Barrierenhöhe von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle die Strukturrelaxation für verschieden große Superzellen durchgeführt werden. Im Falle der reinen InP(110) Grenzflächen wird auf die Ergebnisse und die Notation der Arbeit von Engels [Eng95]

zurückgegriffen. Die verwendeten Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit reproduziert.

10.5.3.1 Notation

Bei der Oberflächenrelaxation bleibt die Spiegelsymmetrie σ_y erhalten, d.h. die Atome relaxieren nicht in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Aus diesem Grund sind zur Beschreibung der Relaxationen zwei Koordinaten pro Atom ausreichend: Es werden zwei unterschiedliche Notationen für die Atompositionen benutzt:



- Einmal werden die absoluten Verschiebungen der Atompositionen aus ihren unrelaxierten Volumenlagen zur Beschreibung der Atompositionen verwendet (Abbildung 10.6, linkes Bild und Tabelle 10.5). Dies geschieht in relativen Einheiten der tetragonalen Einheitszelle, d.h. in $[001]$ -Richtung in Einheiten von $a = a_0$ und in $[110]$ -Richtung in Einheiten von $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$. Die unrelaxierte Oberflächenlage wird in die $(x = 0)$ -Ebene gelegt.
- Zum anderen werden auch die Abstände der relaxierten Atome zur Beschreibung verwendet (Abbildung 10.6, rechtes Bild und Tabelle 10.6). Sie werden in Einheiten der entsprechenden unrelaxierten Volumenabstände aufgeschrieben. Sind die unrelaxierten Volumenabstände 0, so werden, wie oben, die relativen Einheiten der tetragonalen Einheitszelle benutzt.

In dieser Arbeit werden i.a. die absoluten Verschiebungen der Atompositionen tabelliert. Die zweite Notation ist sinnvoll beim Vergleich mit Literaturwerten, da in

III-V (110) (1 × 1)-Relaxation						
Gitterkonstanten: $a = a_0$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$, $\varphi = 90^\circ$						
Lage	Atom	δz [a]	δx [b]	y [b]	z [a]	x [b]
		Superzelle		unrelaxierte Oberfläche		
1	Anion	$\delta_{a }^1$	$\delta_{a\perp}^1$	0.0	1.0	0.0
	Kation	$\delta_{c }^1$	$\delta_{c\perp}^1$	0.5	0.25	0.0
2	Kation	$\delta_{c }^2$	$\delta_{c\perp}^2$	0.0	0.75	-0.5
	Anion	$\delta_{a }^2$	$\delta_{a\perp}^2$	0.5	0.5	-0.5
3	Anion	$\delta_{a }^3$	$\delta_{a\perp}^3$	0.0	1.0	-1.0
	Kation	$\delta_{c }^3$	$\delta_{c\perp}^3$	0.5	0.25	-1.0
4	Kation	$\delta_{c }^4$	$\delta_{c\perp}^4$	0.0	0.75	-1.5
	Anion	$\delta_{a }^4$	$\delta_{a\perp}^4$	0.5	0.5	-1.5

Tabelle 10.5: III-V (110) Strukturrelaxation: Die absoluten Verschiebungen der Atome aus ihren unrelaxierten Positionen werden in relativen Einheiten angegeben.

III-V (110) (1 × 1)-Relaxation								
Gitterkonstanten: $a = a_0$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$, $\varphi = 90^\circ$								
Lage	$\Delta_{i,\perp}$ [b]	$\Delta_{i,x}$ [0.75 a]	$d_{i,i+1,\perp}$ [0.5 b]	$d_{i,i+1,x}$ [0.5 a]	$\Delta_{i,\perp}$ [b]	$\Delta_{i,x}$ [0.75 a]	$d_{i,i+1,\perp}$ [0.5 b]	$d_{i,i+1,x}$ [0.5 a]
	Superzelle				unrelaxierte Oberfläche			
1	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{1,x}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,x}$	0.0	1.0	1.0	1.0
2	$\Delta_{2,\perp}$	$\Delta_{2,x}$	$d_{23,\perp}$	$d_{23,x}$	0.0	1.0	1.0	1.0
3	$\Delta_{3,\perp}$	$\Delta_{3,x}$	$d_{34,\perp}$	$d_{34,x}$	0.0	1.0	1.0	1.0
4	$\Delta_{4,\perp}$	$\Delta_{4,x}$	$d_{45,\perp}$	$d_{45,x}$	0.0	1.0	1.0	1.0

Tabelle 10.6: III-V (110) Strukturrelaxation: Die Abstände der relaxierten Atome untereinander werden in relativen Einheiten angegeben.

der Literatur oft nur ein unvollständiger Satz von relativen Abständen angegeben wird, aus dem sich die absoluten Verschiebungen nicht ausrechnen lassen.

10.5.3.2 Konvergenz mit der Anzahl der relaxierten Lagen

Auch die Konvergenz der Rechnungen bzgl. der Anzahl der relaxierten Lagen wird untersucht. Dieser Test gibt Auskunft darüber, wie weit die Relaxationen ins Volumen hineinragen. Dabei werden drei verschiedene Zellgrößen verglichen, Supercellen mit 5, 7 und 9 Atomlagen. In den Supercellen wird jeweils die mittlere Lage festgehalten. Die Relaxationen sind aufgrund der σ_x Spiegelebene spiegelsymmetrisch bzgl. dieser mittleren Ebene. Es reicht also aus, die Relaxation im oberen oder unteren Teil der Supercelle zu betrachten. Die äquivalenten (110) Grenzflächen werden durch eine Vakuumschicht getrennt, die 7 Atomlagen entspricht.

InP(110) (1×1)-Relaxation							
Konvergenz mit der Anzahl der relaxierten Lagen							
Lage	Atom	δz [a]	δx [b]	Lage	Atom	δz [a]	δx [b]
InP $a = 5.8549\text{\AA}, b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				InP $a = 5.8549\text{\AA}, b = \frac{a}{\sqrt{2}}$			
Supercelle: 5 Atomlagen, 4 relaxiert				Supercelle: 9 Atomlagen, 8 relaxiert			
1	P	- 0.029588	0.055102	1	P	- 0.029991	0.058064
	In	- 0.068057	- 0.107651		In	- 0.069787	- 0.108993
2	In	0.008023	0.016739	2	In	0.004659	0.022792
	P	0.006637	- 0.003382		P	0.004111	- 0.006081
Supercelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert				3	P	- 0.001638	0.008014
					In	0.000192	- 0.006742
1	P	- 0.033397	0.057441	4	In	0.002075	0.003695
	In	- 0.072899	- 0.108603		P	0.001991	- 0.002700
2	In	0.001745	0.021665				
	P	0.001124	- 0.005365				
3	P	- 0.004961	0.006411				
	In	- 0.003097	- 0.005397				

Tabelle 10.7: InP(110) Strukturrelaxation: Konvergenz Atomverschiebungen mit der Anzahl der relaxierten Atomlagen: In jeder Zelle bleibt nur die mittlere Atomlage unrelaxiert. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$.

Auch diese Rechnungen werden mit $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.7 und 10.8 festgehalten. Die wesentlichen Relaxationen finden in der Oberflächenlage statt. Betrachtet man die Relaxation in den Schichten unterhalb

InP(110) (1×1)-Relaxation				
Konvergenz mit der Anzahl der relaxierten Lagen				
Lage	$\Delta_{i,\perp}$ [b]	$\Delta_{i,x}$ [$\frac{3}{4}a$]	$d_{i,i+1,\perp}$ [$\frac{1}{2}b$]	$d_{i,i+1,x}$ [$\frac{1}{2}a$]
InP				
Gitterkonstanten: $a = 5.8549$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				
Superzelle: 5 Atomlagen, 4 relaxiert				
1	0.162753	1.051293	0.751219	1.152161
2	0.020121	0.998152	0.993237	1.016047
Superzelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert				
1	0.166044	1.052669	0.739465	1.149288
2	0.027030	0.999172	0.976449	1.009685
3	0.011808	0.997515	0.989205	1.006194
Superzelle: 9 Atomlagen, 8 relaxiert				
1	0.167057	1.053060	0.736431	1.148891
2	0.028873	0.999270	0.971811	1.008934
3	0.014756	0.997559	0.979126	1.003765
4	0.006395	0.999889	0.994600	1.004149

Tabelle 10.8: InP(110) Strukturrelaxation: Konvergenz der Atomabstände mit der Anzahl der relaxierten Atomlagen: In jeder Zelle bleibt nur die mittlere Atomlage unrelaxiert. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$.

der Oberfläche, so sind die Relaxationen dort durchweg um eine Größenordnung kleiner. Tabelle 10.8 zeigt insbesondere, daß die relativen Abstände schon bei der kleinsten Zelle (5 Atomlagen) bis in den Prozentbereich auskonvergiert sind.

Die Ergebnisse hängen signifikant von der Anzahl der relaxierten Lagen ab. Relaxationen der unteren Atomlagen pflanzen sich bis zur Oberfläche fort, die relativen Abstände der oberen Lagen ändern sich jedoch nur wenig. Daher werden für diese Testreihe auch die relativen Abstände der relaxierten Atome untersucht (Tabelle 10.8). Diese konvergieren für die äußeren Atomlagen sehr viel schneller als die absoluten Verschiebungen aus den unrelaxierten Volumenlagen. Insgesamt reicht schon die kleinste Zelle (5 Atomlagen) aus, die Oberflächenrelaxation genau zu beschreiben.

10.5.3.3 Vergleich mit der Literatur

In den Tabellen 10.9 und 10.10 werden die Strukturparameter der InP(110) Oberfläche mit Literaturwerten verglichen. Die experimentellen Daten stammen aus LEED-Messungen und sind den Tabellen aus [Kah83, BE88, AHS91] entnommen. Sie wurden von Engels [Eng95] auf die hier tabellierten Größen umgerechnet. Die theoretischen Literaturwerte stammen aus Pseudopotentialrechnungen [AHS91].

Ref.	a_0 [Å]	$\Delta_{1,\perp}$ [b]	$\Delta_{1,x}$ [$\frac{3}{4}a$]	$d_{12,\perp}$ [$\frac{1}{2}b$]	$d_{12,x}$ [$\frac{1}{2}a$]	$\Delta_{2,\perp}$ [b]	$\Delta_{2,x}$ [$\frac{3}{4}a$]
Volumen		0.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000
[Kah83]	5.8695	0.166	1.041	0.663	1.177	0.034	–
[Cha79]	5.8695	0.157	1.041	0.740	1.136	0.027	–
[MDC85]	5.8695	0.195	1.034	0.624	1.119	–	–
[AHS91]	5.869	0.176	1.045	0.747	1.152	0.034	–
wir,12.25Ry	5.8549	0.166	1.053	0.740	1.149	0.027	0.999
[AHS91],8Ry	5.678	0.159	1.063	0.721	1.142	0.027	–
[AHS91],18Ry	5.662	0.167	1.064	0.717	1.136	0.029	–

Tabelle 10.9: Atomare Abstände der Oberflächenatome für InP: Verglichen werden experimentelle Werte (obere Zeilen) aus LEED-Experimenten mit unseren und anderen Pseudopotentialrechnungen (untere Zeilen)

Insgesamt zeigt sich folgendes Ergebnis [Eng95]:

- Haupteffekt der Relaxation ist die senkrechte Verschiebung der Oberflächenatome $\Delta_{1,\perp}$ und $d_{12,\perp}$ sowie die Parallelverschiebung $d_{12,x}$ der ersten Oberflächenlage gegenüber der zweiten in [001] Richtung. Diese Verschiebungen sind $\sim 1\text{Å} - 2\text{Å}$ groß und alle experimentellen und theoretischen Werte stimmen auf $\sim 0.05\text{Å}$ genau überein.
- Verschiebungen der Größenordnung $\sim 0.1\text{Å}$ werden noch in Richtung und Größenordnung richtig beschrieben.
- Alle Relaxationswinkel stimmen auf wenige Prozent genau überein.
- Die Bindungslängen der Oberflächenatome bleiben bis auf einige Prozent gegenüber dem Volumen unverändert. Diese Aussage läßt sich experimentell wie theoretisch bestätigen. Die genaue Änderung der Bindungslängen stimmen mit

Ref.	ω [°]	α [°]	β [°]	γ [°]	$\delta c_1 a_1$ [%]	$\delta c_2 a_1$ [%]	$\delta c_1 a_2$ [%]
Volumen	0.0	109.5	109.5	109.5	0.00	0.00	0.00
[Kah83]	28.1	90.3	109.7	124.8	- 0.2	- 7.4	- 1.7
[Cha79]	26.5	91.7	110.4	123.8	- 0.6	- 1.0	- 2.1
[MDC85]	31.8	89.7	106.6	126.6	1.8	- 3.3	-
[AHS91]	29.9	89.0	109.5	124.7	- 0.0	1.6	0.5
wir,12.25Ry	29.2	90.2	111.4	123.7	-1.18	0.58	-1.02
[AHS91],8Ry	29.2	91.4	113.7	122.4	-2.47	-0.04	-2.28
[AHS91],18Ry	30.1	90.4	112.5	123.2	-1.78	-0.23	-1.89

Tabelle 10.10: Relaxationswinkel und Änderung der Bindungslängen für InP: Verglichen werden experimentelle Werte (obere Zeilen) aus LEED-Experimenten mit unseren und anderen Pseudopotentialrechnungen (untere Zeilen) $\delta c_i a_j$ ist die Bindungslängenänderung zwischen dem Kation der i'ten Lage und dem Anion der j'ten Lage.

den experimentellen Resultaten nicht überein. Dies liegt nicht an der mangelnden numerischen Konvergenz. Die Unterschiede zu anderen Pseudopotentialrechnungen und die Unterschiede verschiedener, experimentell ermittelter Werte lassen vermuten, daß sowohl die Pseudopotentialmethode als auch die Experimente dafür nicht genau genug sind.

10.6 Relaxation der InP(110) Grenzflächen

In den Tabellen 10.11 bis 10.14 sind die Ergebnisse der Strukturrelaxationen an den InP(110) Grenzflächen zusammengefaßt. Die Systeme bestehen aus fünf InP(110) Schichten und den jeweiligen Deckschichten. Die einzige Ausnahme bilden die Systeme die, InAs Schichten enthalten (InAs/InP(110) und Sn/InAs/InP(110)), sie bestehen aus drei Schichten InP(110) mit jeweils einer Schicht InAs(110) auf jeder Seite und eventuellen Deckschichten. Die Strukturrelaxationen werden gemäß Tabelle 10.5 in absoluten Verschiebungen der Atome aus den unrelaxierten Positionen eines idealen III-V Halbleiters angegeben. Die idealen Kation- bzw. Anionplätze werden durch Ka bzw. An gekennzeichnet.

Die totalen Energien und Bandlücken der relaxierten Systeme sind in Tabelle 10.15 festgehalten. In den meisten Systemen wurde zu Testzwecken die Anzahl der InP Lagen vergrößert (Tabelle 10.16). Die Auswirkung dieser Vergrößerungen auf die

Bandlücke liegen durchweg im Bereich $\sim 1mRy$.

Systeme mit gleichen atomaren Zusammensetzung können energetisch verglichen werden. Das System mit der niedrigsten Energie bezeichnet dabei die stabilste Konfiguration.

Tabelle 10.15 zeigt, daß beim Aufbringen einer halben Atomlage Arsen die Position in der Nähe der idealen Anionposition energetisch bevorzugt wird. Die Relaxationen aus der idealen Anionposition (0.5As/InP(110)) und der Kationposition ($\text{As}_{0.5}\text{/InP(110)}$) führen nicht zur selben Atomkonfiguration (siehe Tabelle 10.11). Bei je einer Lage Zinn und Arsen auf InP(110) liegt die Konfiguration SnAs/InP(110) gegenüber AsSn/InP(110) energetisch tiefer und ist somit stabiler. Bei einer aus Arsen und Zinn gemischten Atomlage wird vom As-Atom ein Platz in der Nähe der idealen Anionposition und vom Zinn ein Platz in der Nähe der idealen Kationposition bevorzugt (SnAs/InP(110)). Dies ändert sich auch nicht beim Aufbringen einer vollständigen Zinn-Atomlage (Sn/SnAs/InP).

Für jeweils eine Lage Zinn und Arsen zeigt sich, daß die Konfiguration As/Sn/InP(110) energetisch tiefer liegt als SnAs/InP(110) . Die Arsen-Schicht bevorzugt also die Lage an der Oberfläche.

InP(110) (1 × 1)-Grenzflächenrelaxation							
Lage	Atom	δz [a]	δx [b]	Lage	Atom	δz [a]	δx [b]
InAs/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				0.5As/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$			
Superzelle: 5 Atomlagen, 4 relaxiert				Superzelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert			
1	An	- 0.034996	0.083444	1	An	0.254757	- 0.207028
	Ka	- 0.060657	- 0.100916		Ka		
2	Ka	0.009184	0.017263	2	Ka	0.045095	0.069254
	An	0.007570	- 0.005492		An	- 0.051941	0.008012
				3	An	- 0.003776	0.004076
					Ka	0.004265	0.013749
As0.5/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				As/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$			
Superzelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert				Superzelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert			
1	An			1	An	0.036127	0.031878
	Ka	- 0.119442	- 0.183718		Ka	0.054498	- 0.004950
2	Ka	0.061494	0.057082	2	Ka	0.017307	0.023569
	An	- 0.024978	0.046103		An	0.003377	0.001038
3	An	- 0.001683	- 0.002607	3	An	- 0.002396	0.002094
	Ka	0.001106	0.002469		Ka	-0.001332	0.000239

Tabelle 10.11: Strukturrelaxation an InP(110) Grenzflächen für die Systeme In-As/InP(110), 0.5As/InP(110), As0.5/InP(110) und As/InP(110). Ka bzw. An bezeichnet die Kation- bzw. Anionplätze in einem idealen III-V Halbleiter. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$.

InP(110) (1 × 1)-Grenzflächenrelaxation							
Lage	Atom	δz [a]	δx [b]	Lage	Atom	δz [a]	δx [b]
Sn/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				AsSn/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$			
Superzelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert				Superzelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert			
1	An	- 0.043012	0.172133	1	An	0.055831	0.026259
	Ka	- 0.055435	- 0.096176		Ka	0.094197	0.020824
2	Ka	0.017335	0.035166	2	Ka	0.006791	0.007751
	An	0.007337	- 0.009479		An	0.003442	- 0.000412
3	An	- 0.004469	0.006487	3	An	0.000107	- 0.001311
	Ka	- 0.003480	- 0.005191		Ka	- 0.001999	0.000237
SnAs/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				Sn/InAs/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$			
Superzelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert				Superzelle: 7 Atomlagen, 6 relaxiert			
1	An	- 0.032318	0.076896	1	An	- 0.051622	0.198495
	Ka	- 0.005961	0.011014		Ka	- 0.059214	- 0.061714
2	Ka	0.008751	0.013811	2	Ka	0.033557	0.047873
	An	- 0.000876	0.004165		An	0.008493	0.003246
3	An	- 0.000668	0.002754	3	An	- 0.003991	0.006731
	Ka	- 0.000087	0.000209		Ka	- 0.004490	- 0.008168

Tabelle 10.12: Strukturrelaxation an InP(110) Grenzflächen für die Systeme Sn/InP(110), AsSn/InP(110), SnAs/InP(110) und AsSn/InP(110). Ka bzw. An bezeichnet die Kation- bzw. Anionplätze in einem idealen III-V Halbleiter. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$.

InP(110) (1×1)-Grenzflächenrelaxation							
Lage	Atom	δz [a]	δx [b]	Lage	Atom	δz [a]	δx [b]
Sn/Sn/InP(110) $a = 5.8549 \text{ \AA}, b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				As/As/InP(110) $a = 5.8549 \text{ \AA}, b = \frac{a}{\sqrt{2}}$			
Superzelle: 9 Atomlagen, 8 relaxiert				Superzelle: 9 Atomlagen, 8 relaxiert			
1	An	- 0.058143	0.241925	1	An	0.067690	0.042960
	Ka	- 0.039977	0.021529		Ka	0.075320	0.051772
2	Ka	0.066169	0.070620	2	Ka	0.051273	0.044406
	An	0.017806	0.028159		An	0.026888	0.021435
3	An	0.002946	0.009703	3	An	- 0.010298	0.025034
	Ka	0.002988	- 0.010180		Ka	- 0.004255	0.013580
4	Ka	- 0.001359	0.005776	4	Ka	- 0.002555	0.006242
	An	0.001868	- 0.006696		An	- 0.005791	0.008421
As/Sn/InP(110) $a = 5.8549 \text{ \AA}, b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				Sn/As/InP(110) $a = 5.8549 \text{ \AA}, b = \frac{a}{\sqrt{2}}$			
Superzelle: 9 Atomlagen, 8 relaxiert				Superzelle: 9 Atomlagen, 8 relaxiert			
1	An	0.027173	0.088565	1	An	0.016841	0.049523
	Ka	0.046509	0.116432		Ka	0.099875	0.125866
2	Ka	0.050314	0.044748	2	Ka	0.026816	- 0.008363
	An	- 0.000057	0.054723		An	0.012721	0.025580
3	An	- 0.004973	- 0.005140	3	An	- 0.007632	0.002249
	Ka	- 0.003982	0.002288		Ka	- 0.002522	0.014881
4	Ka	- 0.007893	- 0.003814	4	Ka	- 0.005454	- 0.002424
	An	- 0.005548	0.000934		An	- 0.006568	0.005987

Tabelle 10.13: Strukturrelaxation an InP(110) Grenzflächen für die Systeme Sn/Sn/InP(110), As/As/InP(110), As/Sn/InP(110) und Sn/As/InP(110). Ka bzw. An bezeichnet die Kation- bzw. Anionplätze in einem idealen III-V Halbleiter. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$.

InP(110) (1 × 1)-Grenzflächenrelaxation							
Lage	Atom	δz [a]	δx [b]	Lage	Atom	δz [a]	δx [b]
Sn/AsSn/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$				Sn/SnAs/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$			
Superzelle: 9 Atomlagen, 8 relaxiert				Superzelle: 9 Atomlagen, 8 relaxiert			
1	An	0.053497	0.094763	1	An	- 0.025451	0.182241
	Ka	0.167828	0.211997		Ka	0.105588	0.145053
2	Ka	0.079679	0.011311	2	Ka	0.039805	0.052240
	An	0.035869	0.059355		An	0.002708	0.026316
3	An	0.008630	- 0.003002	3	An	- 0.002616	0.004773
	Ka	0.015451	0.014203		Ka	0.000075	0.003287
4	Ka	- 0.001727	0.000880	4	Ka	- 0.002436	0.001288
	An	- 0.000656	- 0.000632		An	- 0.001420	0.002109
Sn/Sn/As/InP(110) $a = 5.8549\text{\AA}$, $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$							
Superzelle: 11 Atomlagen, 10 relaxiert							
1	An	- 0.051452	0.255800				
	Ka	- 0.078679	- 0.072463				
2	Ka	0.092860	0.074898				
	An	0.031847	- 0.003673				
3	An	0.053541	- 0.001078				
	Ka	0.020526	- 0.028555				
4	Ka	0.002063	0.024283				
	An	- 0.003646	0.000656				
5	An	- 0.008241	0.007988				
	Ka	- 0.006288	- 0.003728				

Tabelle 10.14: Strukturrelaxation an InP(110) Grenzflächen für die Systeme Sn/AsSn/InP(110), Sn/SnAs/InP(110) und Sn/Sn/As/InP(110). Ka bzw. An bezeichnet die Kation- bzw. Anionplätze in einem idealen III-V Halbleiter. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$.

System	Atome/EZ	E_{tot} [Ry]	Gap [Ry]
InP(110)	10	-86.7337	0.1360
Sn/InP(110)	14	-115.1738	0.0581
Sn/Sn/InP(110)	18	-143.6304	0.0341
As/InP(110)	14	-137.5786	0.0855
As/As/InP(110)	18	-187.7869	0.0213
Sn/As/InP(110)	18	-165.9166	0.0347
As/Sn/InP(110)	18	-166.0546	0.0788
AsSn/InP(110)	14	-126.3415	0.0018
SnAs/InP(110)	14	-126.4028	0.0018
Sn/AsSn/InP(110)	18	-154.8070	0.0299
Sn/SnAs/InP(110)	18	-154.8589	0.0293
InAs/InP(110)	10	-85.7086	0.1367
Sn/InAs/InP(110)	14	-114.1221	0.0549
0.5As/InP(110)	12	-111.6969	0.0049
As0.5/InP(110)	12	-112.0352	0.0115
Sn/Sn/As/InP(110)	22	-194.3365	0.0027

Tabelle 10.15: Totale Energien und Bandlücken für struktur-relaxierte InP(110) Grenzflächen. Der ebene Wellen-Cutoff beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$. Es wurden alle Atome mit Ausnahme der mittleren Lage relaxiert.

System	Atome/EZ	E_{tot} [Ry]	Gap [Ry]
InP(110)	14	-121.5024	0.1305
InP(110) (4 bulk)	18	-156.2701	0.1317
InP(110)	18	-156.2709	0.1328
Sn/InP(110)	22	-184.7107	0.0617
Sn/InP(110) (4 bulk)	30	-254.2467	0.0625
Sn/InP(110) (4 bulk) $g_{max} = 4.0$	30	-254.5242	0.0618
Sn/Sn/InP(110)	26	-213.1659	0.0350
As/InP(110)	22	-207.1160	0.0904
Sn/As/InP(110)	26	-235.4532	0.0352
As/Sn/InP(110)	26	-235.5911	0.0811
AsSn/InP(110)	22	-195.8712	0.0008
SnAs/InP(110)	22	-195.9407	0.0140
Sn/AsSn/InP(110)	26	-224.3429	0.0307
Sn/SnAs/InP(110)	26	-224.3949	0.0296
InAs/InP(110)	18	-155.2459	0.1345
InAs/InP(110)	22	-190.0144	0.1320
Sn/InAs/InP(110)	22	-183.6591	0.0581
Sn/InAs/InP(110)	26	-218.4265	0.0586

Tabelle 10.16: Totale Energien und Bandlücken für struktur-relaxierte InP(110) Grenzflächen. Das System Sn/InP(110) wurde zusätzlich mit vier unrelaxierten Volumenlagen in der Mitte der Superzelle berechnet. Der ebene Wellen Cutoff beträgt $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$. Die Variation des Cutoff-Parameters g_{max} am System Sn/InP(110) zeigt lediglich Effekte in der totalen Energie.

10.7 Strukturelle Stabilität

Die Qualität der Grenzfläche hat einen wichtigen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche. Deshalb sind die Kenntnisse der Wachstumsprozesse an einer Grenzfläche sehr wichtig. Wachstumsprozesse selbst sind weit weg vom thermischen Gleichgewicht und deren Beschreibung nicht Ziel dieser Arbeit. Unabhängig von den kinetischen Prozessen, die involviert sind, sind wir aber in der Lage auf dem Niveau der Grenzflächenenergien aus den von uns berechneten Gesamtenergien Vorstellungen für die thermodynamische Stabilität der Filme zu gewinnen. Dabei vernachlässigen wir hier Einflüsse der Entropie und untersuchen hier den Anteil der inneren Energie zur thermischen Stabilität der Filme. Berücksichtigt man, daß die Entropie gemischte Filme bevorzugt, läßt sich somit abschätzen, was vom thermodynamischen Standpunkt zu erwarten ist.

In den folgenden Energievergleichen werden jeweils die Energien der Systeme mit 9 InP-Lagen genommen. Die den Energiedifferenzen der unterschiedlichen Systeme sollen Rückschlüsse auf den bevorzugten Wachstumsmodus liefern:

1.

$$\Delta E = E_{tot}[0.5\text{As/InP}(110)] - \frac{1}{2}(E_{tot}[\text{As/InP}] + E_{tot}[\text{InP}]) = 0.6003\text{Ry} \quad (10.1)$$

Das Arsen hat eine Tendenz zum Clustern beim Aufwachsen, denn es ist energetisch günstiger, mit 50% Arsen-Atomen eine halbe Lage As/InP(110) zu bilden und die andere Hälfte der Oberfläche unbedeckt zu lassen, als die Arsen-Atome gleichmässig zu verteilen. Offensichtlich gewinnt Arsen durch die Bindung mit anderen Arsen-Atomen eine Menge Kohäsionsenergie. Auf der anderen Seite ist der Gewinn der Kohäsionsenergie durch Arsen-Arsen Bindungen nicht so stark, daß Inselbildung bevorzugt wird (siehe nächstes ΔE).

2.

$$\Delta E = E_{tot}[\text{As/InP}] - \frac{1}{2}(E_{tot}[\text{AsAs/InP}] + E_{tot}[\text{InP}]) = -0.3926\text{Ry} \quad (10.2)$$

Die negative Energiedifferenz ΔE bedeutet in diesem Fall, daß es energetisch günstiger ist, wenn sich eine Monolage Arsen auf InP(110) bildet, als an einer Stelle auf der Oberfläche 2 Monolagen und an einer anderen Stelle nichts. Somit scheint Lagenwachstum bevorzugt.

3.

$$\Delta E = E_{tot}[\text{Sn/InP}] - \frac{1}{2}(E_{tot}[\text{SnSn/InP}] + E_{tot}[\text{InP}]) = 0.0069\text{Ry} \quad (10.3)$$

Dem Zinn bevorzugt es an einer Stelle des Kristalls eine Doppellage zu bilden und an einer anderen Stelle des Kristall nichts. Zinn zeigt somit eine Tendenz zur Inselbildung. ΔE ist allerdings sehr klein.

4.

$$\Delta E = E_{\text{tot}}[\text{SnAs/InP}] - \frac{1}{2}(E_{\text{tot}}[\text{Sn/InP}] + E_{\text{tot}}[\text{As/InP}]) = -.02725\text{Ry} \quad (10.4)$$

Die negative Energiedifferenz zeigt an, daß beim Aufwachsen von Arsen und Zinn auf die InP Oberfläche sich eher eine gemischte Grenzfläche ausbildet als eine lagenweise As oder Sn Struktur.

10.8 Berechnung der Schottky-Barrieren

Zur Berechnung der Schottky-Barrieren wurden die Atompositionen aus den Tabellen 10.11 bis 10.14 verwendet. Um eine Wechselwirkung zwischen den Grenz- bzw. Oberflächen auszuschließen, wurden jeweils noch vier Atomlagen InP in der Mitte der Superzelle eingefügt. Die Atome dieser vier Lagen wurden auf die idealen Volumenpositionen gesetzt. Das Einfügen der vier Lagen in der Mitte der Superzelle hat den Vorteil, daß dort exakt die atomare Konfiguration des Volumenmaterials besteht und somit die Mittelung des Potentials $\bar{V}$ über einen genau definierten volumenartigen Bereich stattfinden kann. Wie Tabelle 10.16 zeigt, haben die Relaxationen dieser Lagen lediglich Auswirkungen auf die totale Energie der Größenordnung $\sim \text{mRy}$. Das mittlere Potential $\bar{V}$ wird zwischen den beiden innersten Atomlagen bestimmt. Entsprechend den Ergebnissen für die Heterostrukturen kann hier davon ausgegangen werden, daß das Potential dort bereits wieder volumenartig ist. Die p-Typ Schottky-Barriere ergibt sich aus der Differenz zwischen der Grenzflächen-Fermi-Energie und dem Valenzbandmaximum von InP (Gleichung 7.17).

Experimentelle Untersuchungen [TL89, TCH95] der As/InP(110) Grenzfläche liefern eine Barriere $\Phi_{Bp} = 0.95\text{eV}$. Dieser Wert stimmt mit der theoretischen Vorhersage für die Barrierenhöhe für eine Atomlage Arsen auf InP(110), d.h. $\Phi_{Bp} = 1.07\text{eV}$, noch recht gut überein. Die berechneten Barrierenhöhen Φ_{Bp} variieren zwischen 0.59eV und 1.45eV für Arsen-Bedeckungen zwischen einer halben und zwei Atomlagen. Wie in Kapitel 10.7 gezeigt wurde, hat Arsen auf der InP(110) Oberfläche eine Tendenz zum clustern. Es ist deswegen nicht klar, ob die Herstellung von atomar scharfen halben oder ganzen Monolagen überhaupt möglich ist.

Bemerkenswert ist auch die signifikante Veränderung der Sn/InP Schottky-Barriere durch das Einbringen einer Arsen-Zwischenschicht. Das Einbringen der Arsen-Zwi-

System	Atome/EZ	E_{tot} [Ry]	Gap [Ry]	$\bar{V}$ [Ry]	ϵ_F [Ry]
Sn/InP(110)	22	-184.7106	0.0618	-0.2436	-0.7536
Sn/Sn/InP(110)	26	-213.1641	0.0358	-0.1957	-0.6930
As/InP(110)	22	-207.1159	0.0906	-0.1975	-0.6994
As/As/InP(110)	26	-257.1757	0.0242	-0.1081	-0.5824
Sn/As/InP(110)	26	-235.4523	0.0367	-0.1665	-0.6280
As/Sn/InP(110)	26	-235.5903	0.0812	-0.1586	-0.6518
AsSn/InP(110)	22	-195.8776	0.0001	-0.2206	-0.7300
SnAs/InP(110)	22	-195.9405	0.0134	-0.2251	-0.7296
Sn/AsSn/InP(110)	26	-224.3428	0.0308	-0.1729	-0.6740
Sn/SnAs/InP(110)	26	-224.3947	0.0297	-0.1789	-0.6611
InAs/InP(110)	18	-155.2451	0.1339	-0.3132	-0.8154
Sn/InAs/InP(110)	22	-183.6587	0.0587	-0.2534	-0.7618
0.5As/InP(110)	20	-181.0931	0.0158	-0.2331	-0.7446
As0.5/InP(110)	20	-181.5789	0.0048	-0.2219	-0.7591
Sn/Sn/As/InP(110)	30	-263.8710	0.0045	-0.1231	-0.5678

Tabelle 10.17: Elektronische Eigenschaften der verschiedenen InP(110) Grenzflächen. Totale Energie, Bandlücken, mittleres lokales Potential und Fermi-Energie sind in Rydberg angegeben. Die Rechnungen wurden bei einem Cutoff von $g_{max} = 3.5\sqrt{\text{Ry}}$ durchgeführt.

schenschicht erhöht die Schottky-Barriere um ~ 0.6 eV. Die Modifikation der Schottky-Barriere durch Zwischenschichten scheint somit durchaus möglich. Die Herstellung solcher Zwischenschichten könnte sich jedoch als problematisch erweisen, da die Konfiguration Sn/As/InP(110) gegenüber der Konfiguration As/Sn/InP(110) instabil ist, wie unsere Energievergleiche zeigen.

Die meisten anderen Systeme liefern Barrieren Φ_{Bp} zwischen 0.9 eV und 1.2 eV. Dies stimmt relativ gut überein mit dem in der Literatur beschriebenen Lage des Fermilevels für verschiedene Metalle auf InP bei Werten von 0.9 - 1.0 eV oberhalb des Valanzbandmaximums [CLP⁺78, KWP⁺85, DKPL87, TL89, TCH95]. Eine Ursache für die recht gleichartigen experimentellen Ergebnisse für die verschiedenen Metall/InP(110) Grenzflächen könnte in gleichartigen Defekten liegen, die durch das Adsorbat induziert werden und über die Defektzustände die Fermi-Energie pinnen [TL89, SVKN94]. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch auf der anderen Seite, daß die Schottky Barrieren für As/InP und Sn/InP auch ohne die Annahme von Defekten

System	Atome/EZ	$\varepsilon_F - \bar{V}$ [Ry]	Φ_{Bp} [Ry]	Φ_{Bp} [eV]
Sn/InP(110)	22	0.5100	0.0708	0.9633
Sn/Sn/InP(110)	26	0.4973	0.0835	1.1361
As/InP(110)	22	-0.5019	0.0789	1.0735
As/As/InP(110)	26	-0.4743	0.1065	1.4490
Sn/As/InP(110)	26	-0.4615	0.1193	1.6232
As/Sn/InP(110)	26	-0.4932	0.0876	1.1919
AsSn/InP(110)	22	-0.5094	0.0714	0.9714
SnAs/InP(110)	22	-0.5045	0.0763	1.0381
Sn/AsSn/InP(110)	26	-0.5011	0.0797	1.0844
Sn/SnAs/InP(110)	26	-0.4822	0.0986	1.3415
InAs/InP(110)	18	-0.5022	0.0786	1.0694
Sn/InAs/InP(110)	22	0.5084	0.0724	0.9850
0.5As/InP(110)	20	-0.5115	0.0693	0.9429
As0.5/InP(110)	20	-0.5372	0.0436	0.5932
Sn/Sn/As/InP(110)	30	-0.4447	0.1361	1.8517

Tabelle 10.18: Berechnete p-Typ Schottky-Barrieren der verschiedenen InP(110) Grenzflächen. Die Schottky-Barriere ergibt sich aus der Differenz der Grenzflächen-Fermi-Energie und dem Valenzbandmaximum des InP (Gleichung 7.17). Der Abstand zwischen Valenzbandkante und mittlerem Potential wurde Tabelle 10.4 entnommen.

Werte in dem gemessenen Bereich liefern.

Insgesamt kann zusammengefaßt werden, daß bei Systemen mit einer bis zwei Adsorbatlagen die theoretischen und experimentellen Werte der Schottky-Barrieren recht gut übereinstimmen. Bei den hier gemachten theoretischen Untersuchungen sind beim Übergang von einer zu zwei Atomlagen des Adsorbats noch Veränderungen der Barrierenhöhe Φ_{Bp} in der Größenordnung 0.2 eV – 0.4 eV zu erkennen. Die meisten Systeme zeigen noch eine klare Bandlücke, was darauf hindeutet, daß die hier betrachteten Metalle als dünne Filme noch keine metallischen Eigenschaften zeigen. Die Systeme mit Arsen Zwischenschichten zeigen eine deutliche Tendenz zu höheren p-Typ Schottky-Barrieren. Diese Tendenz stimmt mit theoretischen Untersuchungen an Schottky-Barrieren auf GaAs(110) überein [SPRPF94].

Ein reines pseudomorphes Wachstum, wie es hier angenommen wurde, ist lediglich ein theoretischer Grenzfall. Das Aufwachsen von pseudomorphen Metall-Filmen auf Oberflächen von III-V Halbleitern hat man heute keineswegs so gut im Griff wie die

Herstellung von III-V Halbleiter-Heterostrukturen. Beim Aufwachsen der Metallfilme kann es z.B. zu Inselwachstum, Clusterbildung oder zu einer großen Zahl von Defekten an der Grenzfläche kommen. Ist die Zahl der Defektzustände groß genug, so können diese in der Lage sein, das Fermi-Niveau zu pinnen.

Kapitel 11

Resümee und Ausblick

In dieser Arbeit wurde am Beispiel ausgewählter III-V Halbleitergrenzflächen die Verspannungsabhängigkeit und der Einfluß von Zwischenschichten auf die Banddiskontinuitäten untersucht. Diese Arbeit geht über eine reine Volumentheorie wie z.B. die Model-Solid-Theorie hinaus, da die Grenzflächen der Heterostrukturen explizit berücksichtigt werden. Unsere Ergebnisse zeigen, daß eine reine Volumentheorie nicht in der Lage ist, die hier vorgestellten Systeme korrekt zu beschreiben.

Die theoretischen Untersuchungen wurden mittels eines Car-Parrinello-ähnlichen Computerprogramms durchgeführt, welches vollständig von unserer Gruppe entwickelt wurde. Unser Computerprogramm erlaubt die Bestimmung der atomaren und elektronischen Struktur ohne anpaßbare Parameter. Die elektronischen Freiheitsgrade werden iterativ mittels des Davidson-Kosugi-Algorithmus in Verbindung mit Quasi-Newton-Methoden zur Bestimmung der Selbstkonsistenz behandelt. Dieses Verfahren erweist sich als sehr stabil und effizient. Für die Relaxation der atomaren Freiheitsgrade wurde ebenfalls auf Quasi-Newton-Methoden zurückgegriffen.

Die Verspannungsabhängigkeit der Bandoffsets wurde an der GaAs/InP(100)-Heterostruktur untersucht. Zwischen den beiden Verbindungshalbleitern GaAs und InP besteht eine experimentelle Gitterverspannung von ca. 4%. Beim Wachstum von InP auf GaAs(100)-Substraten wird das InP tetragonal verzerrt und kompressiv verspannt. Umgekehrt wird GaAs auf InP(100) tensil verspannt. Das System GaAs/InP wurde für drei verschiedene Verspannungskonfigurationen mit jeweils zwei unterschiedlichen Schichtfolgen mit atomar scharfen Grenzflächen untersucht. Dabei wurde gezeigt, daß die Grenzflächenkonfiguration (Schichtfolge bzw. Chemie) nur geringe Auswirkungen auf den Bandoffset haben. Die atomare Relaxation (Schichtabstände) zeigt hingegen einen erheblichen Einfluß auf die Bandoffsets. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Schichtabstände an der Grenzfläche mittels

der Elastizitätstheorie sehr genau vorausgesagt werden können, so daß die numerisch aufwendigen Relaxationen der Atompositionen in Zukunft für ähnliche Systeme vermieden werden können. Insgesamt zeigen die berechneten Bandoffsets eine gute quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Der Einfluß von Zwischenschichten auf die Bandoffsets wurden an der GaAs/AlAs-(100)-Heterostruktur mit Silizium-Zwischenschichten studiert. Die atomaren Relaxationen dieser Systeme erfolgen zum Teil über deutlich größere Raumbereiche als an reinen III-V Halbleiter-Heterostrukturen. Dies liegt daran, daß die Silizium-Zwischenschichten eine erhebliche strukturelle und elektronische Störung der III-V Halbleitergrenzfläche darstellen. Bei den Silizium Zwischenschichten zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Bandoffsets von der Grenzflächenkonfiguration (Schichtfolge bzw. Nachbarschaft der III-V-Komponenten zu Si-Schichten). Die atomaren Relaxationen haben hingegen nahezu keinen Einfluß auf den Valenzbandoffset. Das „band-offset-engineering“ mittels Silizium-Zwischenschichten scheint somit zumindest vom theoretischen Standpunkt möglich.

Im Falle von Metall-Halbleiter-Kontakten ist man vor allem an dem Wert der Schottky-Barriere interessiert. Die Modifikation der Schottky-Barrieren mittels Zwischenschichten wurde von uns exemplarisch am Sn/InP(110) Schottky-Kontakt untersucht. Die Systeme mit Arsen Zwischenschichten zeigen dabei eine eindeutige Tendenz zu höheren Schottky-Barrieren. Durch Energievergleiche konnten Aussagen zur Stabilität gemacht werden. Die Tendenzen der Barrierenhöhen für die Schottky-Kontakte konnten noch nicht vollständig erklärt werden. Hier wäre in Zukunft eine genaue Analyse der elektronischen Grenzflächenstruktur von Interesse.

In dieser Arbeit sind wir immer von idealen atomar scharfen Grenzflächen ausgegangen. Langfristig ist die Untersuchung von weniger idealen Grenzflächen wünschenswert, um sich den experimentellen Bedingungen weiter zu nähern. Mögliche Fragestellungen könnten z.B. Grenzflächenlegierungen liefern, die durch Interdiffusion entstehen.

Auch für Schottky-Kontakte sind Defekte von großem Interesse. Die Schottky-Barriere kann schon im Submonolagenbereich durch Defekt-Pinning der Fermi-Energie nahezu vollständig festgelegt sein.

Alle Fragestellungen, die Defekte einschließen, erfordern jedoch erheblich größere Einheitszellen und somit entsprechend mehr Rechenzeit. Deshalb ist der Einsatz unseres Computerprogramms auf modernen Parallelcomputern ratsam. Eine wichtige Aufgabe ist somit die Parallelisierung des Programms, die die Bearbeitung völlig neuer Problemstellungen ermöglicht.

Anhang A

Verwendete Pseudopotentiale

Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale sind mit dem in unserer Arbeitsgruppe entwickeltem Generierungsprogramm [Eng92] (siehe Kapitel 3) konstruiert worden. Sie wurden alle parameterfrei nach dem Schema von Bachelet, Haman, Schlüter „BHS“ [BHS82] und mit den Modifikationen nach Vanderbilt „Van“ [Van85] konstruiert. Sie werden alle in der rechenzeit- und speicherplatzsparenden separablen Kleinman-Bylander-Form „KB“ [KB82] angewandt.

Referenzatom für die Konstruktion der s - und p -Potentiale ist das freie Atom im Grundzustand. Da für die verwendeten Atomsorten zur Drehimpulsquantenzahl $l = 2$ im Grundzustand kein gebundener Zustand existiert, wurden die d -Potentiale in einer angeregten atomaren Referenzkonfiguration konstruiert. Alle Referenzatome wurden skalarrelativistisch und nicht spinpolarisiert berechnet. Für die lokale Dichtenäherung wurde die Parametrisierung von Vosko, Wilk und Nusair [VWN80] mit den relativistischen Korrekturen von MacDonald und Vosko [MV79] benutzt. Die Abschneideradien und atomaren Referenzkonfigurationen für die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale sind in Tabelle A.1 festgehalten

Alle Pseudopotentiale sind mit Ausnahme des Ga^* -Pseudopotentials frei von Ghostbändern. Wie Abbildung (A.1) zeigt, hat das Ga^* -Pseudopotential unphysikalische Ghostzustände, die im GaAs etwa 5eV über der Fermi Energie liegen. In Abbildung (A.1) werden das semilokale Pseudopotential und das Kleinman-Bylander-Pseudopotential verglichen. Als Vergleichsmaßstab wurden die Bulkbandstrukturen von GaAs in der gewohnten kubischen Zinksulfidstruktur bei einer Gitterkonstanten von $a = 10.53 \text{ a.u.}$ gewählt. Die Bandstrukturen wurden mit $g_{max} = 4.5\sqrt{\text{Ry}}$ bestimmt. Da der Ghostzustand hinreichend weit über der Fermi Energie liegt, kann das Ga^* -Pseudopotential in der Regel in seiner Kleinman-Bylander-Form verwendet werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn das betrachtete System eine klare

Atom	r_s [a.u.]	r_p [a.u.]	r_d [a.u.]	Referenzatom für $l = 2$
<i>Al</i>	1.15	1.25	1.25	[Ne] $3s^{1.2}3p^{0.6}3d^{0.2}$
<i>As</i>	1.15	1.25	1.25	[Ar] $4s^{1.8}4p^{1.8}4d^{0.4}$
<i>Ga*</i>	1.15	1.35	1.35	[Ar] $4s^{1.5}4p^{0.5}4d^{0.25}$
<i>In</i>	1.15	1.25	1.25	[Kr] $5s^{1.2}5p^{0.6}5d^{0.2}$
<i>P</i>	1.15	1.25	1.25	[Ne] $3s^{1.8}3p^{1.8}3d^{0.4}$
<i>Si</i>	1.15	1.25	1.25	[Ne] $3s^{2.0}3p^{0.75}3d^{0.25}$
<i>Sn</i>	1.15	1.25	1.35	[Kr] $5s^{2.0}5p^{0.75}5d^{0.25}$

Tabelle A.1: Konstruktionsparameter für die Pseudopotentiale: Die Potentiale sind nach dem Schema von D. Vanderbilt „Van“ [Van85] konstruiert, außer *Ga**, welches nach „BHS“ [BHS82] konstruiert ist.

Bandlücke besitzt und somit die s- und p-Zustände nicht mit den Ghostbändern der d-Zustände hybridisieren.

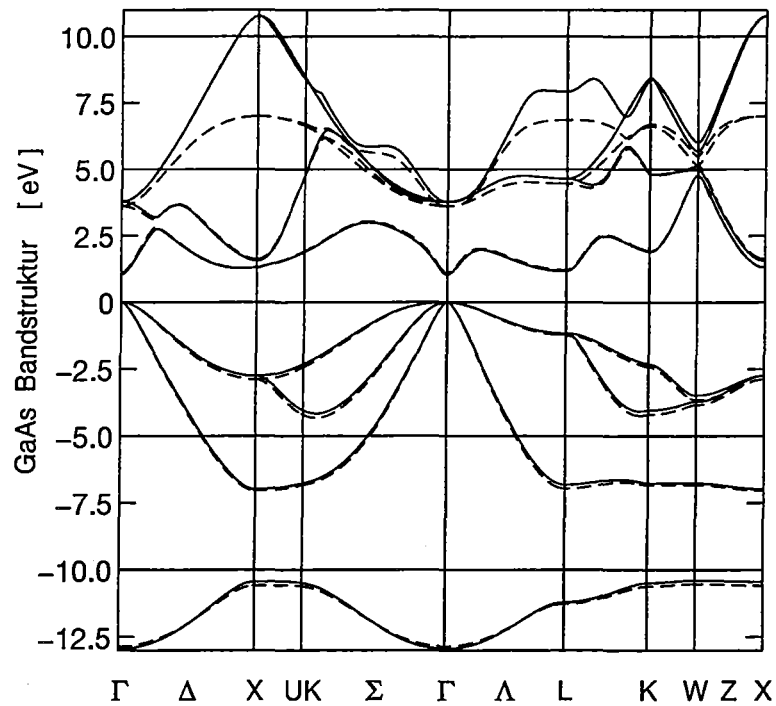


Abbildung A.1: Bulkbandstrukturen von GaAs mit semilokalem (durchgezogene Linien) und Kleinman-Bylander (gestrichelte Linien) Ga-Pseudopotential. Das Kleinmann-Bylander Ga-Pseudopotential zeigt Ghostzustände ab einer Energie von etwa 5eV oberhalb der Fermi-Energie.

Anhang B

Formelsammlung

sphärische Besselfunktionen $j_l(x)$:

Differentialgleichung:

$$\left[- \left(\frac{d}{dr} \right)^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] (r j_l(qr)) = q^2 (r j_l(qr)) \quad (\text{B.1})$$

Rayleigh's Formel:

$$j_l(x) = x^l \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^l \left(\frac{\sin(x)}{x} \right) \quad (\text{B.2})$$

$$j_0(x) = \frac{\sin(x)}{x} \quad (\text{B.3})$$

$$j_1(x) = \frac{\sin(x)}{x^2} - \frac{\cos(x)}{x} \quad (\text{B.4})$$

$$j_2(x) = \left[\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right] \sin(x) - \left[\frac{3}{x^2} \right] \cos(x) \quad (\text{B.5})$$

$$j_3(x) = \left[\frac{15}{x^4} - \frac{6}{x^2} \right] \sin(x) + \left[-\frac{15}{x^3} + \frac{1}{x} \right] \cos(x) \quad (\text{B.6})$$

$$j_4(x) = \left[\frac{105}{x^5} - \frac{45}{x^3} + \frac{1}{x} \right] \sin(x) + \left[-\frac{105}{x^4} + \frac{10}{x^2} \right] \cos(x) \quad (\text{B.7})$$

Rekursionsformel:

$$j_{l+1}(x) = \frac{2l+1}{x} j_l(x) - j_{l-1}(x) \quad (\text{B.8})$$

Asymptotik:

$$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{\sin \left(x - \frac{1}{2} l \pi \right)}{x} \quad (\text{B.9})$$

Orthogonalitätsrelation: $(q_1, q_2 > 0)$

$$q_1^2 \int_0^\infty dr r^2 j_l(q_1 r) j_l(q_2 r) = \frac{\pi}{2} \delta(q_1 - q_2) \quad (\text{B.10})$$

Legendre Polynome $P_l(x)$:

Differentialgleichung:

$$\left[(1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^2 - 2x \left(\frac{d}{dx} \right) + l(l+1) \right] P_l(x) = 0 \quad (\text{B.11})$$

Formel von Rodrigues:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l \quad (\text{B.12})$$

$$P_0(x) = 1 \quad (\text{B.13})$$

$$P_1(x) = x \quad (\text{B.14})$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \quad (\text{B.15})$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2} (5x^3 - 3x) \quad (\text{B.16})$$

$$P_4(x) = \frac{1}{2 \cdot 4} (5 \cdot 7x^4 - 2 \cdot 3 \cdot 5x^2 + 1 \cdot 3) \quad (\text{B.17})$$

Rekursionsformel:

$$(l+1) P_{l+1}(x) = (2l+1)xP_l(x) - lP_{l-1}(x) \quad (\text{B.18})$$

Orthogonalitätsrelation:

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2\delta_{ll'}}{2l+1} \quad (\text{B.19})$$

zugeordnete Legendre Polynome $P_l^m(x)$:

Differentialgleichung:

$$\left[(1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^2 - 2x \left(\frac{d}{dx} \right) + l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P_l^m(x) = 0 \quad (\text{B.20})$$

Formel von Rodrigues:

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^{l+m} (x^2 - 1)^l \quad (\text{B.21})$$

Orthogonalitätsrelation:

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = \frac{2\delta_{ll'} (l+m)!}{(2l+1) (l-m)!} \quad (\text{B.22})$$

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^{m'}(x) \frac{dx}{1-x^2} = \frac{\delta_{mm'} (l+m)!}{m (l-m)!} \quad (\text{B.23})$$

komplexe Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

Definitionsformel:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{B.24})$$

Orthogonalitätsrelation:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{B.25})$$

reelle Kugelflächenfunktionen $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$:

Definitionsformel:

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{lm} &= \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} (Y_{lm} + Y_{lm}^*) = \sqrt{2} (-1)^m \operatorname{Re}(Y_{lm}) & \text{für } (m > 0) \\ \mathcal{Y}_{lm} &= Y_{l0} & \text{für } (m = 0) \\ \mathcal{Y}_{l-m} &= \frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{lm} - Y_{lm}^*) = \sqrt{2} \operatorname{Im}(Y_{lm}) & \text{für } (m > 0) \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Orthogonalitätsrelation:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{B.27})$$

Tabelle der Kugelflächenfunktionen für $l \leq 3$:

l	m	$\sqrt{4\pi} r^l Y_{l\pm m}(\vec{r})$	$\sqrt{4\pi} r^l \mathcal{Y}_{lm}(\vec{r})$	$\sqrt{4\pi} r^l \mathcal{Y}_{l-m}(\vec{r})$
0	0	1	1	
1	1	$\mp \sqrt{\frac{3}{2}} (x \pm iy)$	$\sqrt{3}x$	$\sqrt{3}y$
1	0	$\sqrt{3}z$	$\sqrt{3}z$	
2	2	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2}} (x \pm iy)^2$	$\frac{1}{2} \sqrt{15} (x^2 - y^2)$	$\sqrt{15} (xy)$
2	1	$\mp \sqrt{\frac{15}{2}} z (x \pm iy)$	$\sqrt{15} (xz)$	$\sqrt{15} (yz)$
2	0	$\frac{1}{2} \sqrt{5} (3z^2 - 1)$	$\frac{1}{2} \sqrt{5} (3z^2 - 1)$	
3	3	$\mp \frac{1}{4} \sqrt{35} (x \pm iy)^3$	$\frac{1}{4} \sqrt{70} (x^2 - 3y^2) x$	$\frac{1}{4} \sqrt{70} (y^2 - 3x^2) y$
3	2	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2}} (x \pm iy)^2 z$	$\frac{1}{2} \sqrt{105} (x^2 - y^2) z$	$\sqrt{105} xyz$
3	1	$\mp \frac{1}{4} \sqrt{21} (5z^2 - 1) (x \pm iy)$	$\frac{1}{4} \sqrt{42} (5z^2 - 1) x$	$-\frac{1}{4} \sqrt{42} (5z^2 - 1) y$
3	0	$\frac{1}{2} \sqrt{7} (5z^2 - 3) z$	$\frac{1}{2} \sqrt{7} (5z^2 - 3) z$	

(B.28)

Vermischtes zu P_l , P_l^m und Y_{lm} :

$$P_l(-x) = (-1)^l P_l(x) \quad (\text{B.29})$$

$$P_l^m(-x) = (-1)^{l+m} P_l^m(x) \quad (\text{B.30})$$

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{B.31})$$

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x) \quad (\text{B.32})$$

$$Y_{l-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \quad (\text{B.33})$$

$$(2l+1) P_l(\cos \gamma_{\vec{x}, \vec{x}'}) = \begin{cases} \sum_m 4\pi Y_{lm}^*(\Omega_{\vec{x}}) Y_{lm}(\Omega_{\vec{x}'}), \\ \sum_m 4\pi Y_{lm}(\Omega_{\vec{x}}) Y_{lm}^*(\Omega_{\vec{x}'}), \\ \sum_m 4\pi \mathcal{Y}_{lm}(\Omega_{\vec{x}}) \mathcal{Y}_{lm}(\Omega_{\vec{x}'}), \end{cases} \quad (\text{B.34})$$

Darstellung von ebenen Wellen durch Bessel- und komplexe Kugelflächenfunktionen:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_{lm}^*(\Omega_{\vec{k}}) Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}}) j_l(kr) \quad (\text{B.35})$$

$$= 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_{lm}(\Omega_{\vec{k}}) Y_{lm}^*(\Omega_{\vec{r}}) j_l(kr) \quad (\text{B.36})$$

Gauß-Hermite-Integration:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr e^{-r^2} f(r) = \sum_{i=1}^N \omega_{i,N} f(r_{i,N}) \quad (\text{B.37})$$

Hermite-Polynome H_N :

$$H_N(r) = (-1)^N e^{r^2} \left(\frac{d}{dr} \right)^N \left[e^{-r^2} \right] \quad (\text{B.38})$$

Nullstellen $r_{i,N}$:

$$H_N(r_{i,N}) = 0 \quad (\text{B.39})$$

Gewichte $\omega_{i,N}$:

$$\omega_{i,N} = \frac{2^N \sqrt{\pi}}{N!} (2 - \delta_{r_{i,N},0}) \left[\frac{d}{dr} H_N(r) \Big|_{r=r_{i,N}} \right]^{-2} \quad (\text{B.40})$$

Die Ewaldsumme:

$$\sum_{\vec{R}} \frac{(1 - \delta_{\vec{r}, \vec{R}})}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \sum_{\vec{G}} \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi}{G^2} e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{B.41})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{R}} \left\langle \vec{G} \left| \frac{(1 - \delta_{\vec{r}, \vec{R}})}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right\rangle_{\Omega} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \left\langle \vec{G} \left| \frac{1}{r} \right\rangle \right. \\ &= \frac{1}{\Omega} \int d^3r \frac{1}{r} e^{i\vec{G}\vec{r}} = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi}{G^2} \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

$$\sum_{\vec{R}} \frac{(1 - \delta_{\vec{r}, \vec{R}})}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \frac{1}{G^2} \cos(\vec{G}\vec{r}) e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega}$$

$$+ \sum_{\vec{R}} \frac{\operatorname{erfc}(\eta |\vec{r} - \vec{R}|)}{|\vec{r} - \vec{R}|} (1 - \delta_{\vec{r}, \vec{R}}) - 2 \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{\vec{r}, \vec{0}} \quad (\text{B.43})$$

Die Fehlerfunktion:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z dt e^{-t^2} \quad (\text{B.44})$$

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty dt e^{-t^2} = 1 - \operatorname{erf}(z) \quad (\text{B.45})$$

$$e^{z^2} \operatorname{erfc}(z) \leq 1 \quad (\text{B.46})$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} e^{z^2} \operatorname{erfc}(z) = 0 \quad (\text{B.47})$$

Poisson-Gleichung:

$$u(\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{f(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Leftrightarrow \Delta u(\vec{r}) = -4\pi f(\vec{r}) \quad (\text{B.48})$$

Literaturverzeichnis

- [AH74] J.A. Appelbaum and D.R. Hamann. Surface-induced charge disturbances in filled bands. *Phys. Rev. B*, 10:4973, 1974.
- [AHS91] José Luiz A. Alves, Jörk Hebenstreit, and Matthias Scheffler. Calculated atomic structures and electronic properties of GaP, InP, GaAs, and InAs (110) surfaces. *Phys. Rev. B*, 44(12):6188, 1991.
- [And62] R.L. Anderson. Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions. *Solid-State Electron.*, 5:341, 1962.
- [AvB85] C.-O. Almbladh and U. von Barth. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Phys. Rev. B*, 31:3231, 1985.
- [Bar47] J. Bardeen. Surface States and Rectification at a Metal Semiconductor Contact. *Phys. Rev.*, 71:717, 1947.
- [BE88] F. Bechstedt and R. Enderlein. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Physical Research. Akademie Verlag, Berlin, 1988.
- [BHS82] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26(8):4199, 1982.
- [BK86] D. M. Bylander and L. Kleinman. Self-consistent energy bands and formation energy of the (GaAs)₁(AlAs)₁ (001) superlattice. *Phys. Rev. B*, 34(8):5280, 1986.
- [BK90] D.M. Bylander and L. Kleinman. 4f resonances with norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41(2):907, 1990.
- [Blo28] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Physik*, 52:555, 1928.

- [Blü88] S. Blügel. *First Principles Calculations of the Electronic Structure of Magnetic Overlayers on Transition Metal Surfaces*. PhD thesis, RWTH Aachen, 1988.
- [Bra74] F. Braun. Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle. *Pogg. Ann.*, page 556, 1874.
- [BSB⁺92] G. Biasol, L. Sorba, G. Bratina, R. Nicolini, A. Fraciosi, M. Peressi, R. Resta, and A. Baldereschi. Microscopic Capacitors and Neutral Interfaces in III-V/IV/II-V Semiconductor Heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 69(8):1283, 1992.
- [CA80] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [CB87] S. Ciraci and I. P. Batra. Self-consistent study of confined states in thin GaAs-AlAs superlattices. *Phys. Rev. B*, 36(2):1225, 1987.
- [CBS⁺91] G. Ceccone, G. Bratina, L. Sorba, A. Antonini, and A. Franciosi. Tuning AlAs-GaAs heterostructure properties by means of MBE-grown Si interface layers. *Surf. Sci.*, 251/252:82, 1991.
- [CC76a] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen. (110) surface states in III-V and II-VI zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, 13(2):826, 1976.
- [CC76b] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, 14(2):556, 1976.
- [CC79] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen. Electronic states on the relaxed (110) surface of GaAs. *Solid State Commun.*, 29:267, 1979.
- [CC87] M. Cardona and N. E. Christensen. Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 35(12):6182, 1987.
- [CCMS90] H. Carstensen, R. Claessen, R. Manzke, and M. Skibowski. Direct determination of III-V semiconductor surface band gaps. *Phys. Rev. B*, 41:9880, 1990.

- [CH70] M.L. Cohen and V. Heine. The Fitting of Pseudopotentials to Experimental Data and Their Subsequent Application. In H.Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics*, volume 24, pages 38–248. Academic Press, New York, 1970.
- [Cha79] D. J. Chadi. (110) surface atomic structures of covalent and ionic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 19(4):2074, 1979.
- [Chr88] M.E. Christensen. Dipole effects and band offsets at semiconductor interfaces. *Phys. Rev. B*, 37:4528, 1988.
- [CLP⁺78] P.W. Chye, I. Lindau, P. Prianetta, C.M. Garner, C.Y. Su W.G., and W.E. Spicer. Photoemission study of Au Schottky–barrier formation on GaSb, GaAs and InP using synchrotron radiation. *Phys. Rev. B*, 18:5545, 1978.
- [CP85] R. Car and M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density–Functional Theorie. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471, 1985.
- [Dan96] C. Daniels. Banddiskontinuitäten an III-V Halbleiterübergängen: Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an den Systemen GaAs/AlAs, GaAs/InP und Au InAs . Master's thesis, RWTH Aachen, 1996.
- [Dav75] W.E. Davidson. The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real–Symmetric Matrices. *J. Comput. Phys.*, 17:87, 1975.
- [DG90] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many–Body Problem*. Springer–Verlag, Berlin, 1990.
- [DKPL87] M. Dumas, M. Ben Kacem, J.M. Palau, and L. Lassabatère. Properties of InP(110) surfaces, InP(110)–Ag interfaces and InP(110) schottky diodes; cotribution of the temperature. *Surf. Sci.*, 189/190:315, 1987.
- [DMP⁺85] C.B. Duke, C. Mailhiot, A. Paton, D.J. Chadi, and A. Kahn. Atomic geometries of the (110) surfaces of III–V compound semiconductors: Determination by total–energy minimization and elastic low–energy electron diffraction. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 3:1087, 1985.

- [DMWZ88] S.-H. Wei D. M. Wood and A. Zunger. Stability and electronic structure of ultrathin [001] $(\text{GaAs})_m (\text{AlAs})_m$ superlattices. *Phys. Rev. B*, 37(3):1342, 1988.
- [dW86] C.G. Van de Walle. *Theoretical studies of structure and band alignment at semiconductor interfaces*. PhD thesis, Stanford University, 1986.
- [dW89] C. G. Van de Walle. Band linups and deformation potentials in model-solid theory. *Phys. Rev. B*, 39(3):1871, 1989.
- [DWH74] R. Dingle, W. Wiegmann, and C.H. Henry. Quantum States of Confined Carriers in Very Thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs} - \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 33(14):827, 1974.
- [dWM87] C. G. Van de Walle and R. M. Martin. Theoretical study of band offsets at semiconductor interfaces. *Phys. Rev. B*, 35(15):8154, 1987.
- [Eng92] B. Engels. Konstruktion von glatten normerhaltenden Pseudopotentialen. Master's thesis, RWTH Aachen, 1992.
- [Eng95] B. Engels. *Ab initio Berechnung der (110) Oberfläche von III-V Halbleitern: Simulation von Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen*. PhD thesis, RWTH Aachen, 1995.
- [ES92] R. Enderlein and A. Schenk. *Grundlagen der Halbleiterphysik*. Akademie Verlag, Berlin, 1992.
- [Fee94] R. M. Feenstra. Tunneling spectroscopy of the (110) surface od direct-gap III-V semiconductors. *Phys. Rev. B*, 50(7):4561, 1994.
- [Fey39] R.P. Feynman. Forces in Molecules. *Phys. Rev.*, 56:340, 1939.
- [FK77] W.R. Frensley and H. Kroemer. Theory of the energy-band lineup at an abrupt semiconductor heterojunction. *Phys. Rev. B*, 16:2642, 1977.
- [Fle87] R. Fletcher. *Practical Methods of Optimization*. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [FMC82] C. M. Bertoni F. Manghi, E. Molinari and C. Calandra. Self-consistent pseudopotential calculation of the electronic properties of the InP (110) surface. *J. Phys. C.*, 15:1099, 1982.

- [FMM81] C. Calandra F. Manghi, C. M. Bertoni and E. Molinari. Theoretical study of the electronic structure of GaP(100). *Phys. Rev. B*, 24(10):6029, 1981.
- [FS87a] R. M. Feenstra and J. A. Stroscio. Tunneling spectroscopy of the GaAs(110) surface. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5:923, 1987.
- [FS87b] A. C. Ferraz and G. P. Srivastava. Determination of the surface geometry of GaAs(110) by the total energy and force methods. *Surf. Sci.*, 182:161, 1987.
- [FT79] F. Flores and C. Tejedor. Energy barriers and interface states at heterojunctions. *J. Phys. C.*, 12:731, 1979.
- [Fur91] J. Furthmüller. *Parameterfreie Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern: Anwendung auf Chalkogenidstörstellen in Silizium*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 1991.
- [Gil89] M.J. Gillan. Calculation of the vacancy formation energy in aluminium. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:689, 1989.
- [GKS90] X. Gonze, P. Käckell, and M. Scheffler. Ghost states for separable, norm-conserving, *ab initio* pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41(17):12264, 1990.
- [GSS88] R.W. Godby, M. Schlüter, and L.J. Sham. Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 37:10159, 1988.
- [GSS91] X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler. Analysis of separable potentials. *Phys. Rev. B*, 44(16):8503, 1991.
- [GVM89] X. Gonze, J.P. Vigneron, and J.-P. Michenaud. Fast diagonalisation of non-local pseudopotential hamiltonians. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:525, 1989.
- [Har77] W. A. Harrison. Elementary theory of heterojunctions. *J. Vac. Sci. Technol.*, 14(4):1016, 1977.
- [Hei65] V. Heine. Theory of Surface States. *Phys. Rev.*, 138(6A):1689, 1965.

- [Hei70] V. Heine. The Pseudopotential Concept. In H.Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics*, volume 24, pages 1–36. Academic Press, New York, 1970.
- [Hel37] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig, 1937.
- [Her40] C. Herring. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Phys. Rev.*, 57:1169, 1940.
- [HK64] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864, 1964.
- [HL85] M.S. Hybertsen and S.G. Louie. First-Principals Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1418, 1985.
- [HL86] M.S. Hybertsen and S.G. Louie. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B*, 34:5390, 1986.
- [HSC79] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494, 1979.
- [HT86] W. A. Harrison and J. Tersoff. Tight-binding theory of heterojunction band lineups and interface dipoles. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4(4):1068, 1986.
- [HW70] V. Heine and D. Weaire. Pseudopotential theory of cohesion and structure. In H.Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics*, volume 24, pages 249–463. Academic Press, New York, 1970.
- [Ihm88] J. Ihm. Total energy calculations in solid state physics. *Rep. Prog. Phys.*, 51:105–142, 1988.
- [IL88] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [IZC79] J. Ihm, A. Zunger, and M.L. Cohen. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 12:4409, 1979.

- [JG89] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689, 1989.
- [Kah83] A. Kahn. Semiconductor surface structures. *Surf. Sci. Rep.*, 3:193ff, 1983.
- [KB82] L. Kleinman and D.M. Bylander. Efficacious Forms for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425, 1982.
- [Ker80] G.P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 13:L189-94, 1980.
- [KH77] D.D. Koelling and B.N. Harmon. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *J. Phys. C.*, 10:3107, 1977.
- [Kle81] L. Kleinman. Comment on the average potential of a Wigner solid. *Phys. Rev. B*, 24(128):7412, 1981.
- [KM83] A.D. Katnani and G. Magaritondo. Microscopic study of semiconductor heterojunctions: Photoemission measurement of the valance-band discontinuity and of potential barriers. *Phys. Rev. B*, 28(4):1944, 1983.
- [Koh59] W. Kohn. Analytic Properties of Bloch Waves and Wannier Functions. *Phys. Rev.*, 115:809, 1959.
- [Koh85] W. Kohn. In M.P. Tosi F. Bassani, F. Fumi, editor, *Highlights of Condensed Matter Theorie*. North Holland, Amsterdam, 1985.
- [Kos84] N. Kosugi. Modification of the Liu-Davidson Method for Obtaining One or Simultaneously Several Eigensolutions of a Large Real-Symmetric Matrix. *J. Comput. Phys.*, 55:426, 1984.
- [Kro85] H. Kroemer. *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*. NATO ASI Series. Martinus Nijhoff, Amsterdam, 1985.
- [KS65] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133, 1965.
- [KV82] W. Kohn and P. Vashishta. *Physics of Solids and Liquids*. Plenum, New York, 1982.

- [KWP⁺85] T. Kendelewicz, M.D. Williams, W.G. Petro, I. Lindau, and W.E. Spicer. Interfacial chemistry and Schottky-barrier formation of the Ni/InP(110) and Ni/GaAs(110) interfaces. *Phys. Rev. B*, 32:3758, 1985.
- [LB82] *Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, volume 17a of *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series)*, Group III: Crystal and Solid State Physics, chapter 2. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [LB84] *Semiconductors: Technology of III-V, II-VI and Non-Tetrahedrally Bounded Compounds*, volume 17d of *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series)*, Group III: Crystal and Solid State Physics, chapter 6.3, page 13. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [LB93] *Physics of Solid Surfaces: Structure*, volume 24a of *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series)*, Group III: Crystal and Solid State Physics, chapter 2.2 Surface reconstruction and relaxation, page 196. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [LB94] *Physics of Solid Surfaces: Electronic and Vibrational Properties*, volume 24b of *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series)*, Group III: Crystal and Solid State Physics, chapter 3.2 Electronic structure of surfaces: semiconductors, page 352ff. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [LCC77] S.E. Louie, J.R. Chelikowsky, and M.L. Cohon. Ionicity and the Theory of Schottky Barriers. *Phys. Rev. B*, 15:2154, 1977.
- [Lev79] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solutions of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76:6062, 1979.
- [Lev82] M. Levy. Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys. Rev. A*, 26(3):1200, 1982.

- [LFC82] S.G. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 26(4):1738, 1982.
- [Lie83] E.H. Lieb. Density Functionals for Coulomb Systems. *Int. J. Quantum Chem.*, 24:243, 1983.
- [Liu78] B. Liu. In *Report on Workshop: Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods*, page 49. Lawrence Berkley Lab., Univ. of California, 1978.
- [LPM⁺74] L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, and D.A. Shirley. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 9(2):600-621, 1974.
- [LS90] W.R.L. Lambrecht and B. Segall. Interface-bond-polarity model for semiconductor heterojunction band offsets. *Phys. Rev. B*, 41:2832, 1990.
- [LSA90] W.R.L. Lambrecht, B. Segall, and O.K. Andersen. Self-consistent dipole theory of heterojunction band offsets. *Phys. Rev. B*, 41:2813, 1990.
- [Lü95] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [MAF92] H. Tomozawa M. Akazawa, H. Hasegawa and H. Fujikura. Reappraisal of Si-interlayer-induced change of band discontinuity at GaAs-AlAs heterointerface taking account of delta-doping. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31(8A):1012, 1992.
- [MAF93] H. Tomozawa M. Akazawa, H. Hasegawa and H. Fujikura. Investigation of valence band offset modification at GaAs-AlAs and InGaAs-InAlAs heterointerfaces induced by a Si interlayer. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, (129):253, 1993.
- [Mar88] G. Margaritondo, editor. *Electronic structure of semiconductor heterojunctions*, volume 1 of *Perspectives in condensed matter physics*. Kluwer Academic Publishers, 1988.
- [MCMnGM89] V. R. Velasco M. C. Muñoz and F. Garica-Moliner. Electronic structure of AlAs-GaAs superlattices. *Phys. Rev. B*, 39(3):1786, 1989.

- [MDC85] C. Mailhot, C.B. Duke, and D.J. Chadi. Calculation of the atomic geometrie of the (110) surfaces of III-V compound semiconductors. *Surf. Sci.*, 149:366, 1985.
- [MF72] A.G. Milnes and D. Feucht. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*. Academic Press, New York, 1972.
- [MGKM84] R.C. Miller, A.C. Gossard, D.A. Kleinman, and O. Munteau. Parabolic quantum wells with the $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ system. *Phys. Rev. B*, 29(6):3740, 1984.
- [MJW78] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York, 1978.
- [MMM76] J.O. McCaldin, T.C. McGill, and C.C. Mead. Correlation for III-V and II-VI Semiconductors of the Au Schottky Barrier Energy with Anion Electronegativity. *Phys. Rev. Lett.*, 36:56, 1976.
- [Mö86] W. Mönch. *On the present understanding of Schottky contacts*, volume 26 of *Festkörperprobleme*, page 67. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, advances in solid state physics edition, 1986.
- [Mö87] W. Mönch. Role of Virtual Gap States and Defects in Metal Semiconductor Contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 58:1260, 1987.
- [Mö90] W. Mönch, editor. *Electronic structure of metal-semiconductor contacts*, volume 1 of *Perspectives in condensed matter physics*. Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [Mö93] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [Mor90] R.B. Morgan. Davidson's Method and Preconditioning for Generalized Eigenvalue Problems. *J. Comput. Phys.*, 89:241, 1990.
- [Mor94] Y. Morikawa. *First-principles molecular dynamics study of alkali-metal adsorption on Si surfaces*. PhD thesis, University of Tokyo, 1994.
- [Mot38] N.F. Mott. Note on the Contact between a Metal and an Insulator or Semiconductor. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34:568, 1938.

- [MPBH⁺92] R. Maboudian, K. Pond, V. Bressler-Hill, M. Wassermeier, P.M. Petroff, G.A.D. Briggs, and W.H. Weinberg. Tunneling spectroscopy on the GaAs(110) surface: effect of dopant concentration. *Surf. Sci. Lett.*, 275:L662–L668, 1992.
- [Mur44] F.D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30:244, 1944.
- [MV79] A.H. MacDonald and S.H. Vosko. A relativistic density functional formalism. *J. Phys. C.*, 12:2977, 1979.
- [NECZ89] S.-H. Wei N. E. Christensen and A. Zunger. First-principles calculation of the formation energies of ordered and disordered phases of AlAs-GaAs. *Phys. Rev. B*, 40(3):1642, 1989.
- [NM86] D. W. Niles and G. Margaritondo. Heterojunctions: Definite breakdown of the electron affinity rule. *Phys. Rev. B*, 34(4):2923, 1986.
- [Ohl94] C. Ohler. Verspannungsabhängigkeit des Valenzband-Offsets von InAs/GaAs-Heterostrukturen mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie. Master's thesis, RWTH Aachen, 1994.
- [OM90] M. Oloumi and C.C. Matthai. Electroic structure and band discontinuities in the InAs/GaAs system. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:5153, 1990.
- [O'R91] E.P. O'Reilly. *Properties of Indium Phosphide*, volume 6 of *EMIS Datareviews Series*, chapter 6.1, page 93ff. Inspec, 1991.
- [PATV86] M.C. Payne, D.C. Allan, M.P. Teter, and David H. Vanderbilt. Molecular Dynamics and ab Initio Total Energy Calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2656, 1986.
- [Pic89] W.E. Pickett. Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. *Computer Physics Reports*, 9:115–198, 1989.
- [PM77] J.D. Pack and H.J. Monkhorst. "Special points for Brillouine-zone integrations" – a reply. *Phys. Rev. B*, 16:1748, 1977.

- [PTA⁺92] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Computer Physics Reports*, 64(4):1045–1097, 1992.
- [Pul69] P. Pulay. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in poliatomic molecules. I. Theory. *Mol. Phys.*, 17:197, 1969.
- [Ric93] P. Richard. Iterative Lösung der Schrödinger Gleichung für große Systeme. Master's thesis, RWTH Aachen, 1993.
- [RK74] J.J. Rehr and W. Kohn. Impurity states between two bands. *Phys. Rev. B*, 9:1981, 1974.
- [RKL93] A. Förster R. Kohleick and H. Lüth. Gallium segregation and band-offset at the GaAs(100)/AlAs heterostructure. In W. Mönch B. Lengeler, H. Lüth and J. Pollmann, editors, *Formation of semiconductor interfaces*, Proceedings of the 4th Int. Conf., page 653, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1993. World Scientific.
- [RRKJ90] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, and J.D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41(2):1227, 1990.
- [RRTP88] B. Reihl, T. Riesterer, M. Tschudy, and P. Perfetti. Surface electronic bands of GaAs (110) determined by angle-resolved inverse photoemission. *Phys. Rev. B*, 38:13456, 1988.
- [SBA⁺92] L. Sorba, G. Bratina, A. Antonini, L. Tapfer, A. Migliori, and P. Merli. Structure and local dipol of Si interface layers in AlAs–GaAs heterostructures. *Phys. Rev. B*, 46(11):6834, 1992.
- [SBC⁺91] L. Sorba, G. Bratina, G. Ceccone, A. Antonini, J.F. Walker, M. Micovic, and A. Franciosi. Tuning AlAs–GaAs band discontinuities and the role of Si-induced local interface dipoles. *Phys. Rev. B*, 43(3):2450, 1991.
- [SBM⁺93] K. A. Saynor, J. M. Bass, C. C. Matthai, M. C. Payne, and V. Milman. A theoretical study of band offset modification at the GaAs AlAs interface employing Si interlayers. In W. Mönch B. Lengeler,

- H. Lüth and J. Pollmann, editors, *Formation of semiconductor interfaces*, Proceedings of the 4th Int. Conf., page 625, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1993. World Scientific.
- [Sch38] W. Schottky. Halbleitertheorie der Sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 52:843, 1938.
- [Sch40] W. Schottky. Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in Halbleitern. *Physik. Z.*, 41:570, 1940.
- [Sch88] H.R. Schwarz. *Numerische Mathematik*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1988.
- [SD29] W. Schottky and W. Deutschmann. Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern. *Physik. Z.*, 30:839, 1929.
- [SHMH87] L. Sorba, V. Hinkel, H.U. Middelmann, and K. Horn. Bulk and surface electronic bands of $\text{InP}(110)$ determined by angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 36(15):8075–8081, 1987.
- [Sin94] D.J. Singh. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- [SK66] L.J. Sham and W. Kohn. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. *Phys. Rev.*, 145:561, 1966.
- [SPRPF94] R. Saiz-Pardo, R. Rincón, R. Pérez, and F. Flores. Schottky-barrier formation for non-ideal interfaces: As-rich $\text{GaAs}(110)$ metal junctions. *Surf. Sci.*, 307-309:309, 1994.
- [SSMW83] G.P. Srivastava, I. Singh, V. Montgomery, and R.H. Williams. The electronic structure of cleaved indium phosphide (110) surfaces: experiment and theory. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 16:3627–3640, 1983.
- [SSO92] M. Saito, O. Sugino, and A. Oshiyama. Real-space-partitioned separable pseudopotential. *Phys. Rev. B*, 46(4):2606, 1992.
- [SVKN94] A.P. Seitson, R. Virkkunen, M.J. Kuska, and R.M. Nieminen. Indium and phosphorus vacancies and antisites in InP . *Phys. Rev. B*, 49:5253, 1994.

- [TCH95] G. Neuhold T. Chassé and K. Horn. Investigation of the As/InP(110) interface by high resolution photoemission. *Surf. Sci.*, 331-333:511, 1995.
- [Ter84a] J. Tersoff. Schottky barrier heights and the continuum of gap states. *Phys. Rev. Lett.*, 52(6):465, 1984.
- [Ter84b] J. Tersoff. Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles. *Phys. Rev. B*, 30(8):4874, 1984.
- [Ter86] J. Tersoff. Band Lineups at II-VI Heterojunctions: Failure of the Common-Anion Rule. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2755, 1986.
- [TL89] A. Tulke and H. Lüth. Growth of As Layers on InP(110). *Surf. Sci.*, 221/212:1001, 1989.
- [TM90] N. Troullier and J.L. Martins. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Commun.*, 74(7):613, 1990.
- [TM91] N. Troullier and J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993, 1991.
- [TMX84] S.Y. Tong, W.N. Mei, and G. Xu. The geometric structures of the GaAs(111) and (110) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2:393, 1984.
- [TPA89] M.P. Teter, M.C. Payne, and D.C. Allan. Solution of Schrödingers equation for large systems. *Phys. Rev. B*, 40:12255, 1989.
- [Van85] D. Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 32(12):8412, 1985.
- [vBG80] U. von Barth and C.D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Phys. Rev. B*, 21(6):2222, 1980.
- [vBH72] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. *J. Phys. C.*, 5:1629, 1972.
- [VWN80] S.H. Vosko, L. Wilk, and N. Nussair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.

- [WD92] M. Weinert and J.W. Davenport. Fractional-occupations and density-functional energies and forces. *Phys. Rev. B*, 27:13709, 1992.
- [Wei] M. Weinert. usage of the debeye temperature for initial quasi newton steps. private communication.
- [Wig34] E. Wigner. On the Interaction of Electron in Metals. *Phys. Rev.*, 46:1002, 1934.
- [WLZD95] K. Wildberger, P. Lang, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Fermi-dirac distribution in *ab initio* green's-funtion calculations. *Phys. Rev. B*, 52(15):11502, 1995.
- [WW84] M.R. Weinert and R.E. Watson. Contributions to the work function of cristalls. *Phys. Rev. B*, 29:3001, 1984.
- [WZ87] Su-Huai Wei and Alex Zunger. Role of *d* Orbitals in Valence-Band Offsets of Common-Anion Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 59(1):144, 1987.
- [YC82] M.T. Yin and M.L. Cohen. Theory of *ab initio* pseudopotential calculations. *Phys. Rev. B*, 25(12):7403, 1982.
- [YC96] P.Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [YHI93] K. Hirakawa Y. Hashimoto, T. Saito and T. Ikoma. Role of ultrathin Si layers inserted at GaAs/AlAs heterointerfaces. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, (129):259, 1993.
- [YHI94] G. Tanaka Y. Hashimoto and T. Ikoma. Roles of a Si insertion layer at GaAs/AlAs heterointerface determined by x-ray photoemission spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12(1):125, 1994.
- [YMM85] E.T. Yu, J.O. McCaldin, and T.C. McGill. *Band Offsets in Semiconductor Heterojunctions*, volume 46 of *Solid State Physics*, page 1. Academic Press, inc., London, advances in reseaech and applications edition, 1985.
- [Zun80] A. Zunger. Nonlocal pseudopotential calculation of the electronic properties of relaxed GaAs (110) surface. *Phys. Rev. B*, 22(2):959, 1980.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die das Gelingen dieser Arbeit ermöglicht haben:

Mein größter Dank gilt meiner Frau Heike Richard für ihr Verständnis und die große Geduld, die sie mir und meiner Arbeit entgegenbringt.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Stefan Blügel und Herrn Prof. Dr. K.W. Schroeder für die interessante Themenstellung und für die fortwährende Betreuung und Unterstützung auch in den schwierigen Phasen dieser Arbeit. Besonders dankbar bin ich für ihre stete Ansprechbarkeit und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Lüth danke ich für sein stetiges Interesse an meiner Arbeit sowie für die institutsübergreifende Zusammenarbeit.

Den Herren Dr. Benedikt Engels, Dipl.-Phys. Christian Ohler, Dipl.-Phys. Ralf Berger und Markus Aretz möchte ich besonders für die gute Zusammenarbeit danken.

Für sorgfältiges Korrekturlesen und Hilfestellung bei der Fertigstellung der Arbeit danke ich besonders Dipl.-Phys. Karsten Wildberger, Dipl.-Phys. Christian Ohler und Markus Aretz.

Herrn Professor Dr. H. Müller-Krumbhaar danke ich für die Möglichkeit, an seinem Institut diese Promotionsarbeit erstellen zu dürfen, und für die rückhaltlose Unterstützung der gesamten Arbeitsgruppe für dieses langfristig angelegte Projekt.

Fr. Luise Gerken danke ich für ihre Hilfe bei der Erstellung des Literaturverzeichnisses sowie für ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Ohne sie namentlich aufzuzählen, möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts Theorie III für die Hilfsbereitschaft und für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern Ursula und Kurt Mühlenbeck bedanken, die mir alles ermöglicht haben.

Ein Großteil der Rechnungen wurden auf den CRAY X-MP Computern der KFA und des Höchstleistungsrechenzentrums (HLRZ) durchgeführt sowie auf dem CRAY T90 Computer im Rahmen des Projektes *Halbleiteroberflächen und -grenzflächen: Berechnung der atomaren und elektronischen Struktur*. Diese Arbeiten wurden unterstützt durch das BMBF im Rahmen des Verbundforschungsprojektes *Erforschung kondensierter Materie mit Synchrotronstrahlung*, Schwerpunkt *Halbleitergrenzflächen: Morphologie und elektronische Eigenschaften*

Jül-3331
Dezember 1996
ISSN 0944-2952