

Optische Eigenschaften von Halbleiterkristallen unter Berücksichtigung von Quasiteilchenkorrekturen

Christoph Sommer

Skiseminar

23. Februar 2011

Inhaltverzeichnis

1 Einführung

- Kristalle
- Der Blochsche Satz

2 Methoden der elektronischen Struktur

- DFT - Density Functional Theory
- Lokale-Dichte-Approximation (LDA)
- Lösung der DFT Gleichungen

3 Zweiteilchenanregungen

- Die GW-Näherung
- Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE)

Festkörpertheorie

Das ist der Versuch die Eigenschaften eines **fester** Stoffe ausgehend von physikalischen Grundgleichungen zu beschreiben. Ich beschäftige mich ausschließlich mit **kristalliner** Materie.

Kristalle

Festkörpertheorie

Das ist der Versuch die Eigenschaften eines **fester** Stoffe ausgehend von physikalischen Grundgleichungen zu beschreiben. Ich beschäftige mich ausschließlich mit **kristalliner** Materie.

Kristall

Ein **Kristall** ist eine *periodische* Wiederholung einer gewissen räumlichen Struktur, der sogenannten Elementarzelle.

Kristalle

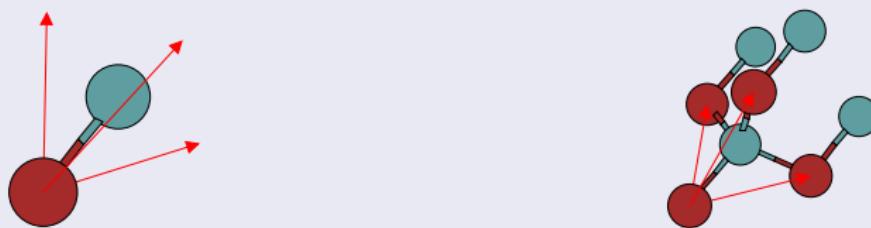
Festkörpertheorie

Das ist der Versuch die Eigenschaften eines **fester** Stoffe ausgehend von physikalischen Grundgleichungen zu beschreiben. Ich beschäftige mich ausschließlich mit **kristalliner** Materie.

Kristall

Ein **Kristall** ist eine *periodische* Wiederholung einer gewissen räumlichen Struktur, der sogenannten Elementarzelle.

Beispiel: GaAs



Beispiel für einen Kristall

Beispiel: GaAs

GaAs Kristall

Konsequenzen der Kristallperiodizität

Schrödinger-Gleichung eines Elektrons

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r})$$

Konsequenzen der Kristallperiodizität

Schrödinger-Gleichung eines Elektrons

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r})$$

Blochscher Satz

Für ein Potential, welches invariant ist unter einer diskreten Translationsgruppe, d.h. $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \forall \vec{R} \in G_{\text{transl}}$, kann man die Lösungen der Ein-Elektronen Schrödinger-Gleichung schreiben als

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

mit dem sogenannten Bloch-Faktor $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, für den $u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \forall \vec{R} \in G_{\text{transl}}$ gilt.

Kohn-Sham-Gleichungen

Hohenberg und Kohn

$$E_{\text{ges}}[\bar{\rho}(\vec{r})] = E_{KK} + T_0[\bar{\rho}(\vec{r})] + E_{EK}[\bar{\rho}(\vec{r})] + E_{EE}[\bar{\rho}(\vec{r})] + E_{xc}[\bar{\rho}(\vec{r})]$$
$$E_{\text{ges}}[\bar{\rho}(\vec{r})] \leq E_{\text{ges}}[\rho(\vec{r})] \quad \forall \rho(\vec{r})$$

Kohn-Sham-Gleichungen

Hohenberg und Kohn

$$E_{\text{ges}}[\bar{\rho}(\vec{r})] = E_{KK} + T_0[\bar{\rho}(\vec{r})] + E_{EK}[\bar{\rho}(\vec{r})] + E_{EE}[\bar{\rho}(\vec{r})] + E_{xc}[\bar{\rho}(\vec{r})]$$
$$E_{\text{ges}}[\bar{\rho}(\vec{r})] \leq E_{\text{ges}}[\rho(\vec{r})] \quad \forall \rho(\vec{r})$$

Kohn-Sham-Gleichungen

Die *Kohn-Sham-Gleichungen*

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{EK}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \right\} \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r}).$$

folgen durch Variation der Gesamtenergie nach den Wellenfunktionen,

$$\frac{\delta E_{\text{ges}}}{\delta \psi_n^*(\vec{r})} = 0, \text{ unter der Nebenbedingung } |\psi_n(\vec{r})|^2 = 1.$$

Die Lokale-Dichte-Approximation (LDA)

Die Lokale-Dichte-Approximation des Austauschenergiefunktional

In der Lokalen-Dichte-Approximation geht man davon aus, dass

$$E_{xc} \approx \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3 r$$

ist.

Das Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} wird damit

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \left. \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} .$$

Basisdarstellung der DFT-Gleichungen

Mit den Basisfunktionen

$$\chi_\beta(\vec{q}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}(\vec{R} + \tau_\beta)} \phi_\beta(\vec{r} - \vec{R} - \tau_\beta)$$

kommt man auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem

$$Hc = \epsilon Sc$$

mit der Hamiltonmatrix $H = \langle \chi_\beta | H | \chi_{\beta'} \rangle := \int \chi_\beta^*(\vec{r}) H \chi_{\beta'}(\vec{r}) d^3 r$ und der Überlappmatrix $S = \langle \chi_\beta | \chi_{\beta'} \rangle := \int \chi_\beta^*(\vec{r}) \chi_{\beta'}(\vec{r}) d^3 r$.

Ansatzfunktionen

Als Basissatz ϕ_β werden von unserer Arbeitsgruppe durchgängig Gaußorbitale verwendet.

Der Basissatz

$$s : \quad \phi_1(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$p_x : \quad \phi_2(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\sqrt{\gamma} xe^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$p_y : \quad \phi_3(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\sqrt{\gamma} ye^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$p_z : \quad \phi_4(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\sqrt{\gamma} ze^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$d_{zx} : \quad \phi_5(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 4\gamma zx e^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$d_{yz} : \quad \phi_6(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 4\gamma yz e^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$d_{xy} : \quad \phi_7(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 4\gamma xy e^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$d_{3z^2-\vec{r}^2} : \quad \phi_8(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{2\gamma}{\sqrt{3}} (3z^2 - \vec{r}^2) e^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$d_{x^2-y^2} : \quad \phi_9(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\gamma (x^2 - y^2) e^{-\gamma\vec{r}^2}$$
$$s^* : \quad \phi_{10}(\vec{r}) = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{4\gamma}{\sqrt{15}} \vec{r}^2 e^{-\gamma\vec{r}^2}$$

Gründe für die Gaußorbitale

Die Funktionen ϕ_2 bis ϕ_{10} lassen sich durch geeignetes Differenzieren nach dem Exponenten aus ϕ_1 erzeugen. So gilt zum Beispiel

$$\phi_2(\vec{r} - \vec{A}) = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial}{\partial A_x} \phi_1(\vec{r} - \vec{A}). \quad (1)$$

Verschiedene Matrixelemente, die für die Berechnung der dielektrischen Funktion benötigt werden, sind von der Gestalt

$$I_{\alpha\beta} = \int \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{A}) \hat{O}(\vec{r}) \phi_\beta(\vec{r} - \vec{B}) d^3 r. \quad (2)$$

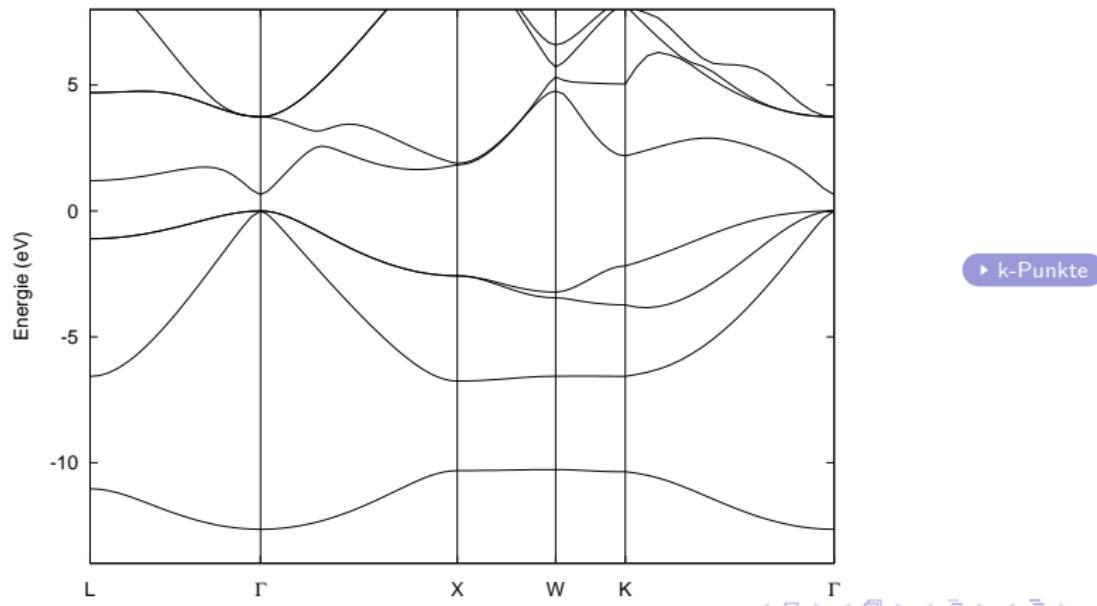
Der Operator \hat{O} kann dabei z.B. ...

- die Identität $\hat{O} = 1$,
- der Impulsoperator $\hat{O} = -i\nabla$
- oder der Multiplikationsoperator mit ebenen Wellen $\hat{O} = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ sein.

Die Lösungen der DFT-Gleichung

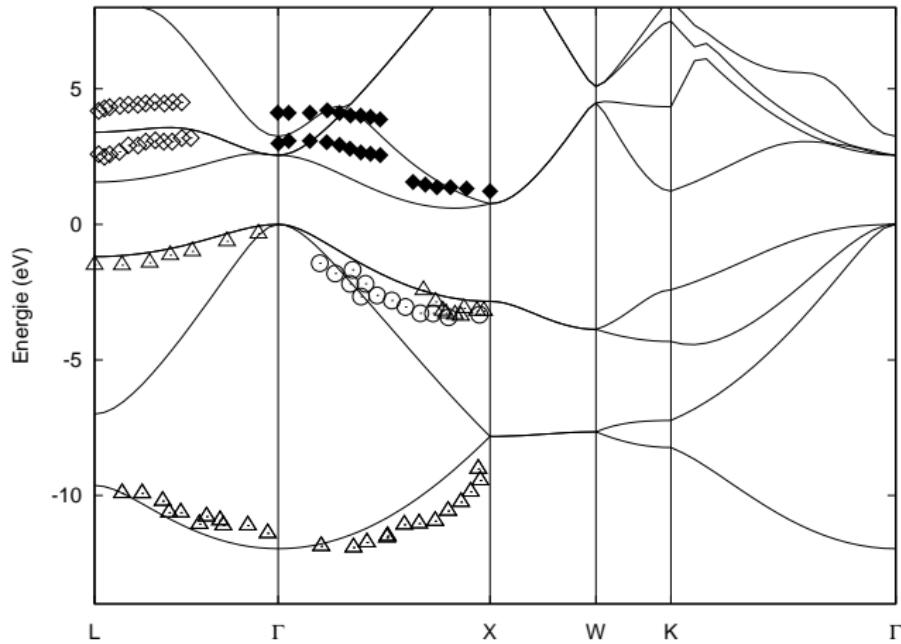
Energie-Bänder und Bandstruktur

Die Energien bilden aufgrund des Blochschen Satzes sogenannte **Energie-Bänder** $\epsilon_{n\vec{k}}$, die man in der **Bandstruktur** zusammenfasst.



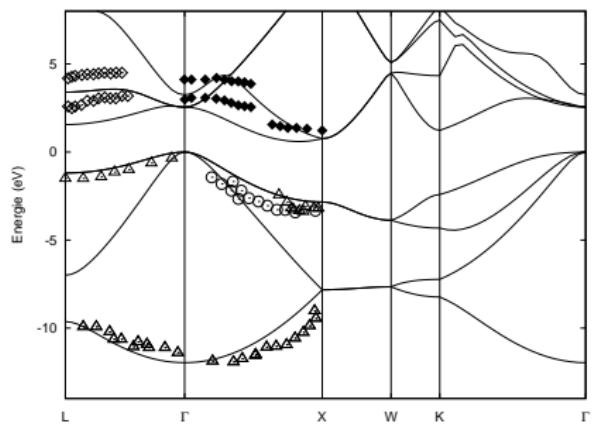
Vergleich mit dem Experiment

Wie sieht nun der Vergleich mit dem Experiment aus?

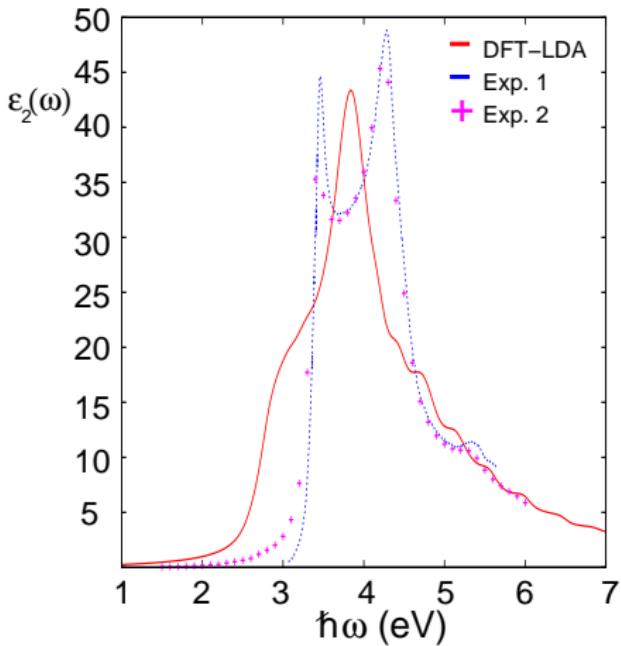


Bandstruktur von Silizium, durchgezogen DFT-LDA Rechnung, Punkte aus Photoemission von Ortega und Himpsel, PRB 47, 2130 (1992)

Das Bandlücken Problem in der DFT



Bandstruktur von Silizium, durchgezogen DFT-LDA
Rechnung, Punkte aus Photoemission von Ortega und
Himpsel, PRB 47, 2130 (1992)



Dielektrische Funktion von Silizium mit DFT-LDA Energien,
Exp. 1 Lautenschlager et al., PRB 36, 4821 (1987), Exp. 2
Aspnes und Studna, PRB 27, 985 (1983)

Fazit

Problem

Das verwendete Verfahren (DFT-LDA) beschreibt die Energien im Bereich der Valenzbänder offenbar zufriedenstellend. Im Bereich der Leitungsbänder gibt es jedoch deutliche Diskrepanzen.

Fazit

Problem

Das verwendete Verfahren (DFT-LDA) beschreibt die Energien im Bereich der Valenzbänder offenbar zufriedenstellend. Im Bereich der Leitungsbänder gibt es jedoch deutliche Diskrepanzen.

Ausweg

Die GW-Näherung ist mein Mittel der Wahl.

Bezeichnungen

Zentrale Größe ist die

Einteilchen Green-Funktion

$$G(\vec{r}_1, \sigma_1, t_1, \vec{r}'_1, \sigma'_1, t'_1) = (-i) \langle N | T \hat{\psi}(\vec{r}_1, \sigma_1, t_1) \hat{\psi}^+(\vec{r}'_1, \sigma'_1, t'_1) | N \rangle$$

Erläuterungen

- $\hat{\psi}$: Feldoperator im Heisenbergbild
- T : Zeitordnungsoperator
- $\langle N | \dots | N \rangle$: Vielteilchen-Grundzustand

Kurzschreibweise: $G(1, 1') := G(\vec{r}_1, \sigma_1, t_1, \vec{r}'_1, \sigma'_1, t'_1)$

Green-Funktionsmethode

Aus der Bewegungsgleichung für Feldoperatoren $\hat{\psi}$ im Heisenbergbild

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial t} = [\hat{\psi}, H]$$

folgt die Bewegungsgleichung für die Einteilchen Green-Funktion

$$\begin{aligned} & \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(1) \right) G(1, 1') \\ & + i \int v(1, 1'') \langle N | T \hat{\psi}^+(1'') \hat{\psi}(1'') \hat{\psi}(1) \hat{\psi}^+(1') | N \rangle d1'' = \delta(1, 1'), \end{aligned}$$

mit $h(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_n Z_n v(\vec{r}, \vec{R}_n)$ und dem

(unabgeschirmten) Coulombpotential $v(1, 1') = \delta(t, t') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$.

Die Selbstenergie

Definition: Selbstenergie

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(1) - \int v(1, 1'') \langle N | T \hat{\psi}^+(1'') \hat{\psi}(1'') | N \rangle d1'' \right) G(1, 1')$$
$$- \int \Sigma(1, 1'') G(1'', 1') d1'' = \delta(1, 1').$$

freie Green-Funktion

Definiere G^0 als Einteilchen Green-Funktion für $\Sigma = 0$.

Die Selbstenergie im Fourierraum

Definition der Selbstenergie im Fourierraum

$$\left(E - h(x) - \int v(x, x'') \langle N | T \hat{\psi}^+(x'') \hat{\psi}(x'') | N \rangle dx'' \right) G(x, x', E)$$
$$- \int \Sigma(x, x'', E) G(x'', x', E) dx'' = \delta(x, x')$$

Die Selbstenergie

$\Sigma(x, x', E) := \Sigma(\vec{r}, \sigma, \vec{r}', \sigma', E)$ ist ein nicht-lokaler, nicht-hermitescher und Energie-abhängiger Operator!

einfache Spezialfälle

$\Sigma = 0$ Hartree Theorie

$\Sigma(x, x', E) = -v(x, x') \langle N | T \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) | N \rangle = V_{\text{ex}}(x, x')$
Hartree-Fock Theorie

Hedins Pentagon

Hedins Pentagon

$$\begin{array}{ccccc} & & \Sigma = iG W \Gamma & & \\ & \swarrow & & \searrow & \\ W = v + v P W & & & & G = G^0 + G^0 \Sigma G \\ \uparrow & & & & \downarrow \\ & & P = -i G G \Gamma & \leftarrow \Gamma = 1 + \frac{\delta \Sigma}{\delta G} G G \Gamma & \end{array}$$

Die Selbstenergie Σ kann aus Hedins Pentagon bestimmt werden.

Fasse alle Größen als verallgemeinerte Matrizen mit kontinuierlichen Indizes auf.

Die GW-Näherung

Hedins Pentagon für GW

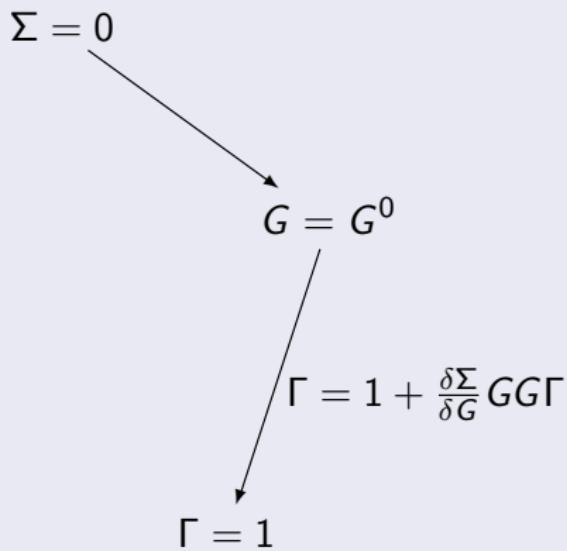
$$\Sigma_{\text{Start}} := \Sigma^H = 0$$

$$G = G^0 + G^0 \Sigma G$$

$$G = G^0$$

Die GW-Näherung

Hedins Pentagon für GW



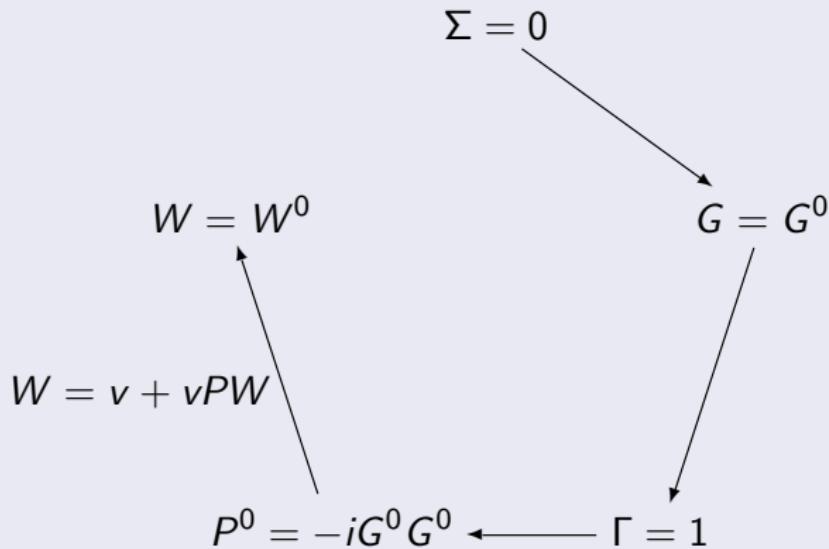
Die GW-Näherung

Hedins Pentagon für GW

$$\begin{array}{ccc} \Sigma = 0 & & \\ & \searrow & \\ & G = G^0 & \\ & \swarrow & \\ P^0 = -iG^0G^0 & \xleftarrow{P = -iGG\Gamma} & \Gamma = 1 \end{array}$$

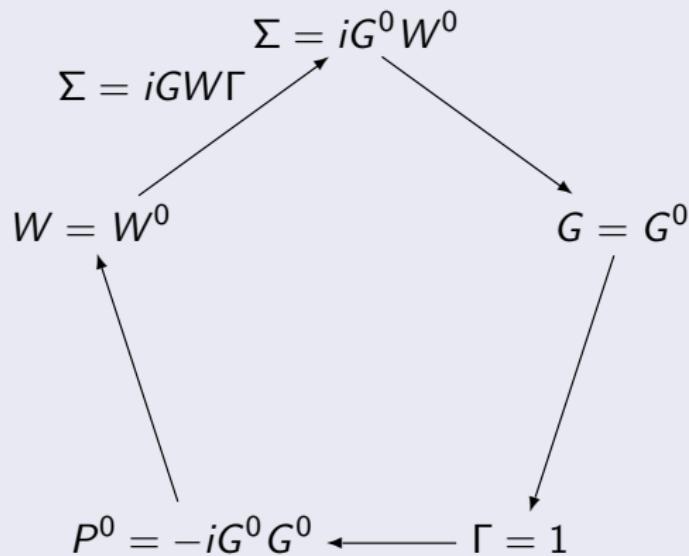
Die GW-Näherung

Hedins Pentagon für GW



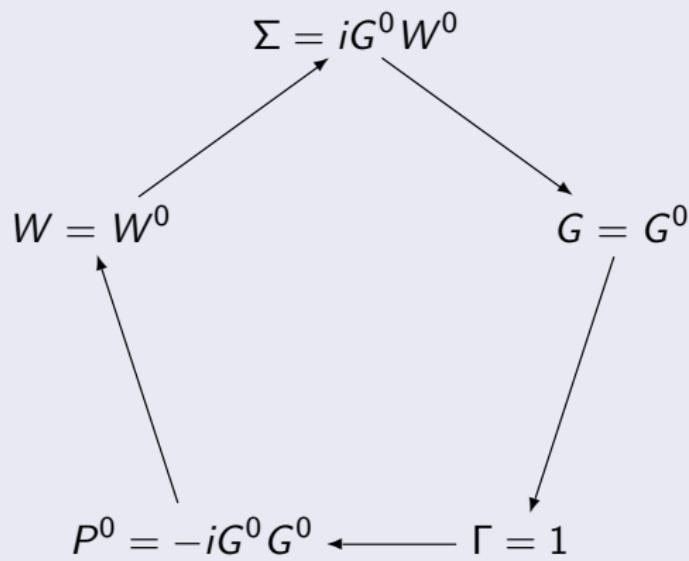
Die GW-Näherung

Hedins Pentagon für GW



Die GW-Näherung

Hedins Pentagon für GW



Mit $\Sigma^H = 0$ (Hartree) folgt $G = G^0$, $\Gamma = 1$, $P = -iG^0 G^0$ und somit $\Sigma = iG^0 W^0$!

Zusammenfassung GW-Näherung

Innerhalb der GW-Näherung ergibt sich der Selbstenergieoperator also aus folgenden Gleichungen:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_{n\vec{k}} \frac{\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})\psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r})}{E - E_{n\vec{k}} + i0^+ \text{sign}(E_{n\vec{k}} - \mu)}$$

$$P(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = -\frac{i}{2\pi} \int G(\vec{r}, \vec{r}', \omega + E') G(\vec{r}', \vec{r}, E') dE'$$

$$\varepsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \delta(\vec{r}, \vec{r}') - \int v(\vec{r}, \vec{r}'') P(\vec{r}'', \vec{r}', \omega) d^3 r''$$

$$W(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int v(\vec{r}, \vec{r}'') \varepsilon^{-1}(\vec{r}'', \vec{r}', \omega) d^3 r''$$

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int e^{i\omega 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}', \omega - \omega') W(\vec{r}, \vec{r}', \omega').$$

Die GW Näherung in der Praxis

Wegen der großen Ähnlichkeit der Selbstenergiegleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right\} \psi_s(x) + \int \Sigma(x, x', E_s) \psi_s(x') dx' = E_s \psi_s(x)$$

mit der Kohn-Sham Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

liegt eine Störungstheorie

$$E_s = E_n + \langle \psi_n | \Sigma(E_s) - V_{xc} | \psi_n \rangle$$

nahe.

GW durch Störungstheorie

Eine Möglichkeit ist eine iterative Vorgehensweise

$$\begin{aligned}E_s^{(1)} &= E_n + \langle \psi_n | \Sigma(E_n) - V_{xc} | \psi_n \rangle \\E_s^{(2)} &= E_n + \langle \psi_n | \Sigma(E_s^{(1)}) - V_{xc} | \psi_n \rangle \\&\dots\end{aligned}$$

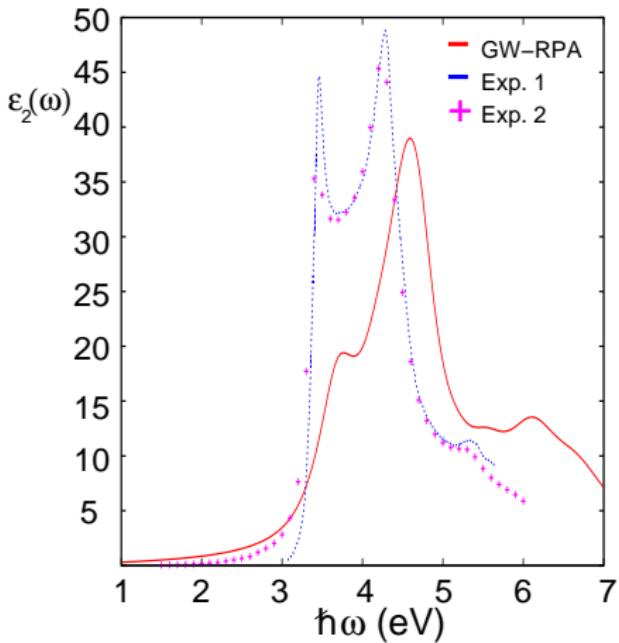
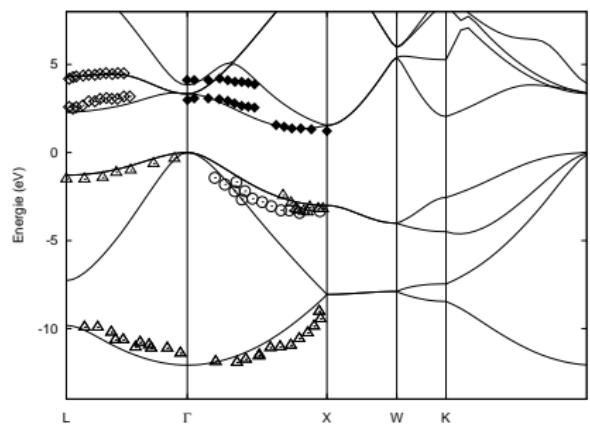
Da der Selbstenergieoperator jedoch meist nur schwach von E abhängt, kann man eine Taylorentwicklung um E_n versuchen

$$\Sigma(E_s) \approx \Sigma(E_n) + \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \bigg|_{E=E_n} \cdot (E_s - E_n).$$

Durch Auflösen dieser Gleichung nach E_s folgt

$$\begin{aligned}E_s &\approx E_n + Z_n \langle \psi_n | \Sigma(E_n) - V_{xc} | \psi_n \rangle \\ \text{mit } Z_n &:= \left(1 - \frac{\partial \langle \psi_n | \Sigma(E) | \psi_n \rangle}{\partial E} \bigg|_{E=E_n} \right)^{-1}\end{aligned}$$

Dielektrische Funktion mit GW Energien



Bethe-Salpeter-Gleichung

Zur praktischen Formulierung wählt man eine Basis aus Elektron-Loch Paaren $|\lambda\rangle = \sum_{vc\vec{k}} A_{vc\vec{k}}^\lambda |vc\vec{k}\rangle$, mit $|vc\vec{k}\rangle := \hat{a}_{v\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{c\vec{k}+\vec{q}}^\dagger |0\rangle$.

Hierbei bezeichnet $\hat{a}_{v\vec{k}}^\dagger$ den Locherzeuger, $\hat{b}_{c\vec{k}+\vec{q}}^\dagger$ den Elektronenzerzeuger, \vec{q} den Impuls des absorbierten Photons und $|0\rangle$ den Grundzustand des Systems.

⇒ Die Elektron-Loch Amplituden $A_{vc\vec{k}}^\lambda$ und Anregungsenergien E_λ folgen aus der

Bethe-Salpeter-Gleichung

$$(\epsilon_{c\vec{k}} - \epsilon_{v\vec{k}}) A_{vc\vec{k}}^\lambda + \sum_{v'c'\vec{k}'} \langle vc\vec{k}| \Theta |v'c'\vec{k}'\rangle A_{v'c'\vec{k}'}^\lambda = E_\lambda A_{vc\vec{k}}^\lambda.$$

Bethe-Salpeter-Gleichung

Die zwei Bestandteile des Elektron-Loch Wechselwirkungskerns Θ der BSE sind durch einen Austauschterm

$$\langle v c \vec{k} | \Theta^{\text{exch}} | v' c' \vec{k}' \rangle = 2 \frac{4\pi}{V_{EZ} N_k} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{1}{|\vec{G}|^2} \langle c \vec{k} | e^{i \vec{G} \vec{r}} | v \vec{k} \rangle \langle v' \vec{k}' | e^{-i \vec{G} \vec{r}} | c' \vec{k}' \rangle.$$

und einen direkten Term

$$\begin{aligned} \langle v c \vec{k} | \Theta^{\text{direct}} | v' c' \vec{k}' \rangle &= - \frac{4\pi}{V_{EZ} N_k} \sum_{\vec{G} \vec{G}'} \frac{\epsilon_{\vec{G} \vec{G}'}^{-1}(\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}, \omega = 0)}{|\vec{q} + \vec{G}| |\vec{q} + \vec{G}'|} \\ &\quad \cdot \langle v' \vec{k}' | e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \vec{r}} | v \vec{k} \rangle \langle c \vec{k} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}') \vec{r}} | c' \vec{k}' \rangle. \end{aligned}$$

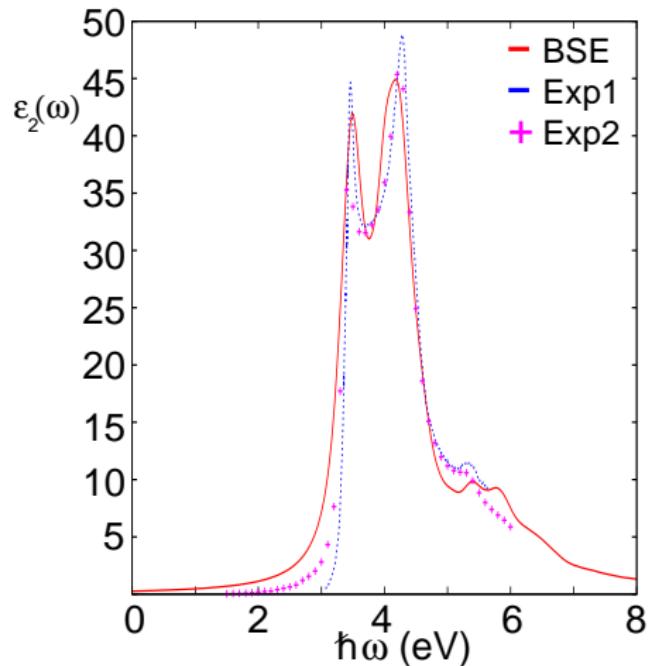
gegeben.

Bethe-Salpeter-Gleichung

Zusammenfassung

- Bethe-Salpeter Gleichung beschreibt Exzitonen
- Integralgleichung
⇒ effektives Eigenwertproblem
- Lösung in Elektron-Loch Basis, Dimension des Problems: $N_k N_v N_c$
 N_k Anzahl k-Punkte, N_v Anzahl Valenzbänder, N_c Anzahl Leitungsbänder
- Beispiel : Silizium $N_k = 512$, $N_v = 3$ und $N_c = 4 \Rightarrow$ Dimension 6144
Für den direkten Anteil des Kerns sind mehr als $5.2 \cdot 10^9$ Matrixelemente zu bestimmen

Dielektrische Funktion aus BSE



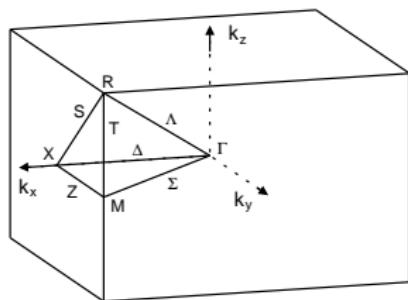
Dielektrische Funktion von Silizium mit GW Energien aus
Bethe-Salpeter Gleichung, Exp. 1 Lautenschlager et al., PRB 36,
4821 (1987), Exp. 2 Aspnes und Studna, PRB 27, 985 (1983)

Ende

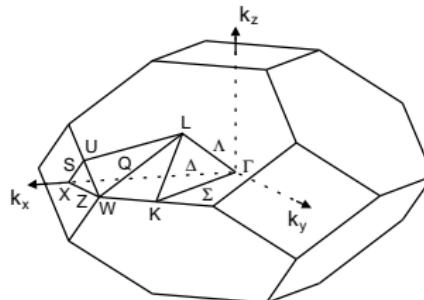
VIELEN DANK FÜR DIE AUFMERKSAMKEIT !!!

Die 1. Brillouinzone

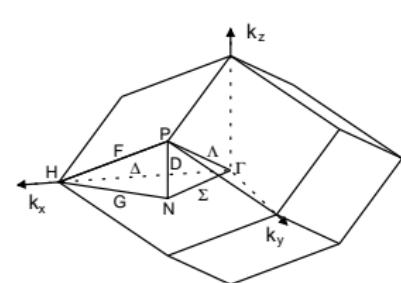
Aus der Translationssymmetrie folgt, dass die \vec{k} -Vektoren aus der sogenannten **1. Brillouinzone** kommen müssen.



einfach kubisches Gitter



flächenzentriertes
kubisches Gitter



basiszentriertes kubisches
Gitter