

Optische Eigenschaften von Halbleiterkristallen unter Berücksichtigung von Quasiteilchenkorrekturen

Christoph Sommer

Skiseminar

23. Februar 2011

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

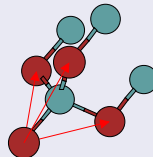
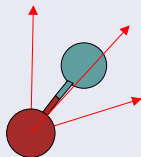
Festkörpertheorie

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

Schrödingergleichung 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

Schrödingergleichung 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 Schrödingergleichung 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.

Hohenberg und Kohn

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

Kohn-Sham-Gleichungen

Hohenberg und Kohn

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

Kohn-Sham-Gleichungen

Die *Kohn-Sham-Gleichungen*

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

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 Austauschenergiefunctionals

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

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

ist.

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

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

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

Ansatzfunktionen

Als Basissatz ϕ_{β} werden von unserer Arbeitsgruppe durchgängig Gaußorbitale verwendet.

Der Basissatz

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

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

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

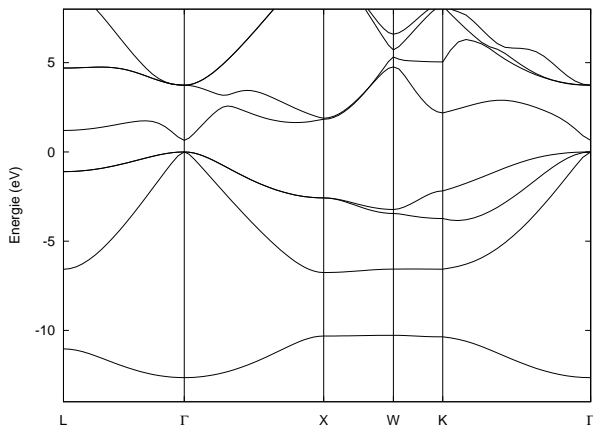
Der Operator \hat{O} kann dabei z.B. ...

- 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

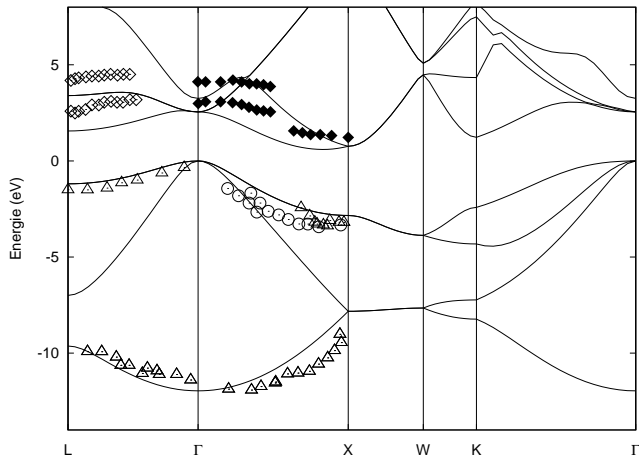
Die Energien bilden aufgrund des Blochschen Satzes sogenannte **Energie-Bänder** $\epsilon_{n\vec{k}}$, die man in der **Bandstruktur** zusammenfasst.



► k-Punkte

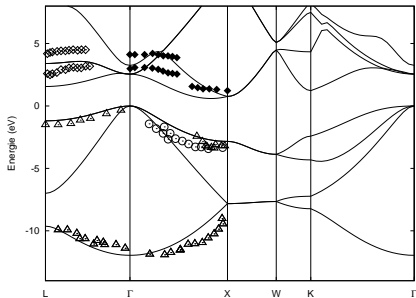
Vergleich mit dem Experiment

Wie sieht nun der Vergleich mit dem Experiment aus?

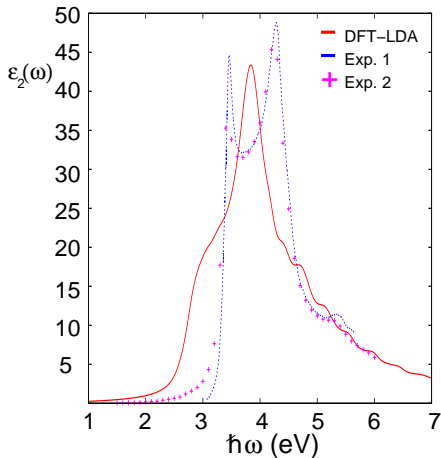


Bandstruktur von Silizium, durchgezogene DFT-LDA Rechnung, Punkte aus Photoemission von Ortega und Himpsel, PRB 47, 2130 (1992)

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)

Problem

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

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.

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

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

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

mit $h(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_n Z_n v(\vec{r}, \vec{R}_n)$ und dem
(unabgeschirmten) Coulombpotential $v(1, 1') = \delta(t, t') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$.

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

$$\begin{aligned} \Sigma &= 0 \text{ Hartree Theorie} \\ \Sigma(x, x', E) &= -v(x, x') \langle N | T \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) | N \rangle = V_{\text{ex}}(x, x') \\ &\quad \text{Hartree-Fock Theorie} \end{aligned}$$

Hedin's Pentagon

$$\begin{array}{ccc} & \Sigma = iGW\Gamma & \\ \nearrow & & \searrow \\ W = v + vPW & & G = G^0 + G^0\Sigma G \\ \nwarrow & & \nearrow \\ P = -iGG\Gamma & \leftarrow & \Gamma = 1 + \frac{\delta\Sigma}{\delta G} GG\Gamma \end{array}$$

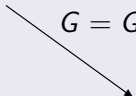
Die Selbstenergie Σ kann aus Hedin's Pentagon bestimmt werden.

Fasse alle Größen als verallgemeinerte Matrizen mit kontinuierlichen Indizes auf.

Hedin's Pentagon für GW

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

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


$$G = G^0$$

Hedin's Pentagon für GW

$$\Sigma = 0$$

$$G = G^0$$

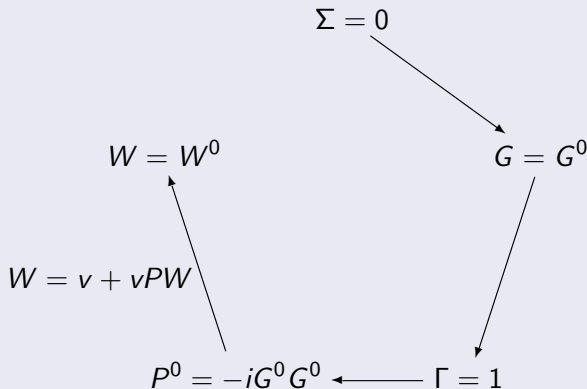
$$\Gamma = 1 + \frac{\delta \Sigma}{\delta G} G G \Gamma$$

$$\Gamma = 1$$

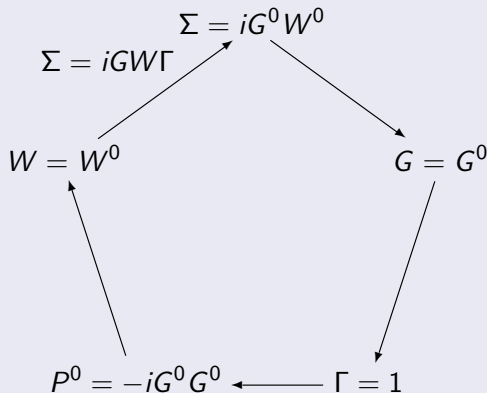
Hedin's Pentagon for GW

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

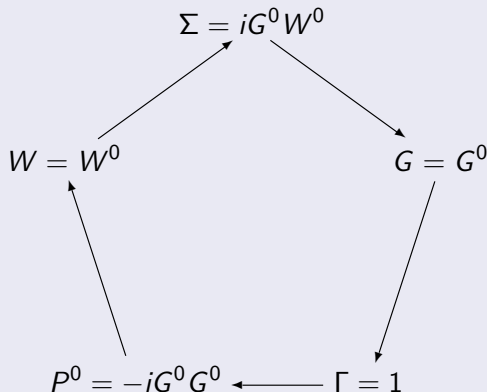
Hedin's Pentagon für GW



Hedin's Pentagon for GW



Hedin's Pentagon für GW



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

Zusammenfassung GW-Näherung

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

$$\begin{aligned}G(\vec{r}, \vec{r}', E) &= \sum_{n\vec{k}} \frac{\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})\psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}')}{E - E_{n\vec{k}} + i0^+ \text{sign}(E_{n\vec{k}} - \mu)} \\P(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= -\frac{i}{2\pi} \int G(\vec{r}, \vec{r}', \omega + E') G(\vec{r}', \vec{r}, E') dE' \\\varepsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \delta(\vec{r}, \vec{r}') - \int v(\vec{r}, \vec{r}'') P(\vec{r}'', \vec{r}', \omega) d^3 r'' \\W(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \int v(\vec{r}, \vec{r}'') \varepsilon^{-1}(\vec{r}'', \vec{r}', \omega) d^3 r'' \\\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{i}{2\pi} \int e^{i\omega 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}', \omega - \omega') W(\vec{r}, \vec{r}', \omega').\end{aligned}$$

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

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

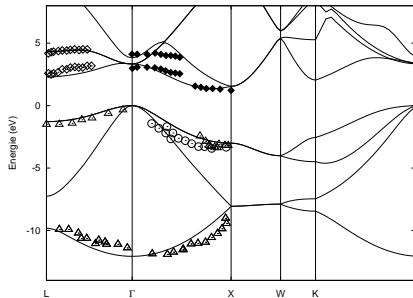
Da der Selbstenergieoperator jedoch meist nur schwach von E abhängt, kann man eine Taylorentwicklung um E_n versuchen

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

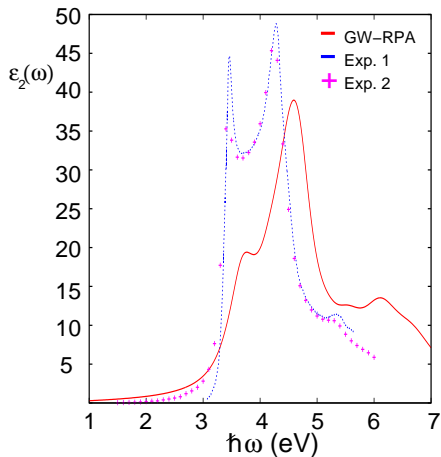
Durch Auflösen dieser Gleichung nach E_s folgt

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

Dielektrische Funktion mit GW Energien



Bandstruktur von Silizium, durchgezogene GW Rechnung, Punkte aus Photoemission von Ortega und Himpsel, PRB 47, 2130 (1992)



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

Bethe-Salpeter-Gleichung

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

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

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

Bethe-Salpeter-Gleichung

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

Bethe-Salpeter-Gleichung

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

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

und einen direkten Term

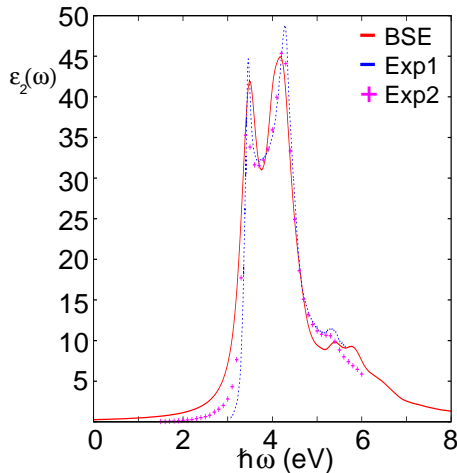
$$\begin{aligned} \langle v\vec{k}|\Theta^{\text{direct}}|v'c'\vec{k}'\rangle = & -\frac{4\pi}{V_{EZ}N_k} \sum_{\vec{G}\vec{G}'} \frac{\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}(\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}, \omega = 0)}{|\vec{q} + \vec{G}||\vec{q} + \vec{G}'|} \\ & \cdot \langle v'\vec{k}'|e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}}|v\vec{k}\rangle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

gegeben.

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 $N_c = 4$ ⇒ Dimension 6144
Für den direkten Anteil des Kerns sind mehr als $5.2 \cdot 10^9$ Matricelemente zu bestimmen

Dielektrische Funktion aus BSE

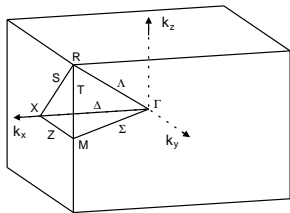


Dielektrische Funktion von Silizium mit GW Energien aus
Bethe-Salpeter Gleichung, Exp. 1 Lautenschlager et al., PRB 36,
4821 (1987), Exp. 2 Aspnes und Studna, PRB 27, 985 (1983)

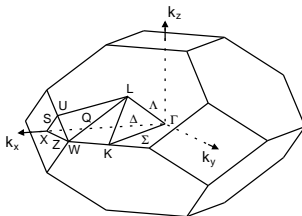
VIELEN DANK FÜR DIE AUFMERKSAMKEIT !!!

Die 1. Brillouinzone

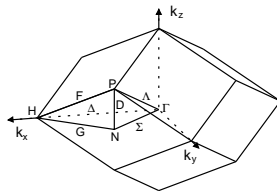
Aus der Translationssymmetrie folgt, dass die \vec{k} -Vektoren aus der sogenannten **1. Brillouinzone** kommen müssen.



einfach kubisches Gitter



flächenzentriertes
kubisches Gitter



basiszentriertes kubisches
Gitter