Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Das Programmpaket KSAP liegt als gezipptes tar-Archiv 'ksap.tar.gz' vor. Nach dem Entpacken finden sich vier Verzeichnisse, davon enthalten drei Zusatzroutinen, die zur Berechnung notwendiger Inputparameter für die eigentliche Photoemission benötigt werden.

1) Verzeichnis Photoemission:
Dieses enthält die eigentliche Software zur Berechung der Photoströme.
2) Verzeichnis pseudo
Hierunter befindet sich ein Hilfsprogramm zur Berechung einer Bandstruktur aus den Pseudopotentialen nach Cohen und Bergstresser.
3) Verzeichnis bulkband
Dieses Programm berechnet eine Volumenbandstruktur in der LCAO Basis, parametrisiert nach der extended-Hückel-Theorie.
4) Verzeichnis ueberlappe
Dieser Programmteil berechnet die Überlappe für die atomaren Orbitale nach Clementi und Roetti.

Alle Programmteile sind bisher ausschließlich unter UNIX Betriebssystemen gelaufen und getestet. Für ihre Übersetzung wurden bisher Fortran77 und Fortran90- Compiler eingesetzt. Zudem wird für das Übersetzen die NAG Librarie benötigt. Im Folgenden werden die einzelnen Programmteile im Detail vorgestellt. Grundsätzlich gilt für die Geometrie, daß sich der Kristall in negative z-Richtung fortsetzt und sich das Vakuum in postiver z-Richtung befindet. Der Thetawinkel des Detektors bezieht sich auf die Normale zur Oberfläche. Die Eingabe von geometrischen Daten erfolgt in einem kartesischen Koordinatensystem.

Kapitel 2

Vorstellung der einzelnen Programmteile

2.1 Die Photoemission

Im Verzeichnis Photoemission befinden sich die notwenigen Programmteile zur Berechnung der Photoströme. Dieses unterteilt sich in zwei getrennte Programme. Das eine besteht aus den Programmteilen MATCH.f, MATRIX.f, WFMSUB1.f, WFMSUB2.f, WFMSUB3.f, WFMSUB5.f, WFMSUBSTR6.f, INTEGRATIONNEU.f und dient zur Berechnung der Endzustände der Photoemission. Der zweite Teil besteht aus dem Programm photo1x1.f. Dieses stellt die Anfangszustände in Form der Halbraum-Green-Matrix zur Verfügung und führt die Integration der Matrixelemente aus. Hiermit berechnet es dann die eigentlichen Photoströme.

Im vorliegen Code ist alles zur Berechnung der Photoströme von einer idealen, galliumterminierten GaN(001) Oberfläche vorbereitet. Der Arbeitsweg beginnt mit der Vorbereitung der Eingabefiles für photo1x1.f. Dieses benötigt die Eingabefiles: OVERTAB.GAN, geometrie.in und orbitale.in.

1) OVERTAB.GAN:
In diesem File befinden sich die berechneten und tabellierten Überlappe der atomaren Wellenfunktionen nach Clementi und Roetti. Erzeugt wird sie im Verzeichnis ueberlappe. Dies wird später im Detail beschrieben. OVERTAB.GAN enthält in diesem Fall die Werte für GaN. Dabei wird Gallium in der internen Notation mit 1, Stickstoff mit 0 bezeichnet.

2) geometrie.in:
Diese Datei enthält insbesondere Angaben zur Geometrie der verwendeten Oberfläche. Die erste Zeile gibt nur einen Titel an. Dann folgen Angaben zu den Bindungsenergien (in eV), für die Spektren berechnet werden sollen. Dann folgt die Angabe der inversen Lochlebensdauer, die in den Nenner der Grennschen Funktion eingeht. Sie wird im Allgemeinen um 0.1 eV herum gewählt und beeinflußt die Aufweitung der Spektren. Die folgenden Angaben zur Genauigkeit der Green-Routine (Anzahl der Iterationen, Genauigkeit) können i.A. ohne Veränderung übernommen werden. Die Gitterkonstante und der Abstand bis zu dem nächste Nachbarn in der Blochsumme berücksichtigt werden sollen, werden in Bohrschen Radien angegeben. Dann folgt die Eingabe der EHT-Parameter, wie sie z.B. der Arbeit von Starrost et al. entnommen werden können. Diese werden hier nach einzelnen Bindungen (Stickstoff-Stickstoff 0-0, Gallium-Gallium 1-1, Stickstoff-Gallium 0-1) aufgeteilt. Dieses Vorgehen ist von Vorteil bei der Erweiterung auf mehr Atomsorten. Die Spin-Bahn Parameter finden in dieser Version keine Berücksichtigung.

Wichtig ist allerdings der Wert ESHIFT. Er sorgt dafür, daß das Valenzbandmaximum als Nullpunkt der Energieachse festgelegt wird. Sein Wert wird mit dem Hilsprogramm in bulkband berechnet und ist hier mit -7.58102 (eV) für kubisches GaN belegt.

Dann werden die Translationsvektoren für die Oberflächenschichten und Bulkschichten angegeben. Diese sind gleich zu wählen. Dann folgt die Geometrie einer idealen Oberflächenbasis. In diesem Beispiel enthält der erste Block vier Atomlagen mit jeweils einem Atom. Die Dimension wird mit drei angegeben, da die Zählung mit 0 beginnt. Es werden die Atomorte (x,y,z in kartesischen Koordinaten, in Einheiten der Gitterkonstanten) angegeben. Außerdem folgt für jedes Atom eine Angabe zu Atomsorte und zu Anzahl der Orbitale, die berücksichtigt werden (in diesem Fall jeweils ein s und 3 p-Orbitale). Dann folgen die Atompostionen des nächsten Blockes, in diesem Fall wieder vier atomare Lagen. Die folgende Liste gibt an, in welches Reihenfolge die Orbitale in den Blöcken berücksichtigt werden (0:s-Orbital, 1:p_x, 2:p_y, 3:p_z). Da aus numerischen Gründen immer noch ein Dummy-Orbital benötigt wird (Zeile 95) ist die gesamte Dimension in diesem Fall mit vier Atomen mit jeweils vier Orbitalen 17. Im nächsten Abschnitt wiederholt sich die Eingabe der Atompositionen und der orbitalen Zusammensetzung. Jedoch werden jetzt die Positionen an der realen Oberfläche abgefragt. Dieses ist die Stelle wo Relaxation und Rekonstruktion, ggf. auch eine geänderte chemische Zusammensetzung berücksichtigt werden.

Dann folgen Angaben zur Photoemission (Modus der Spektren). Mit -1 werden vom Programm photo1x1.f nur eine Liste der Integrationsorte erzeugt. Diese (intort.out) wird vom Programm zur Berechnung der Endzustände benötigt, da dieses die Endzustandswellenfunktion an diesen Orten zur Verfügung stellt. Mit 0 werden Spektren in normaler, mit 1 Spektren in nichtnormaler Emission berechnet. Die folgenden Angaben zu k-Werten können übersprungen werden. Wichtig ist noch die Angabe der Winkel Theta und Phi des Detektors, für welche gerechnet werden soll.
3) orbitale.in:
Diese Eingabedatei enthält in erster Linie die Daten zu den atomaren Wellenfunktionen nach Clementi und Roetti und können ihren Tabellen entnommen werden. Die Werte As und Ap geben die Stauchung dieser Wellenfunktionen an. Dann folgen Angaben zur Genauigkeit der Integration der Matrixelemente im Ortsraum, was über die Anzahl der Good-Lattice-Points geregelt ist. Der Wert GLP (z.Z. 50) gibt an, wieviele Gitterorte letztlich verwendet werden sollen, und der Radius der Kugel in Bohrschen Radien bestimmt, wie groß das Volumen sein soll, in dem die Punkte liegen. Für beide Werte sind bei neuen Substanzen Konvergenztests notwendig. Die Angaben zum optischen Potential spielen hier keine Rolle. Wichtig ist aber die Angabe der Austrittsarbeit (GaN 4.99 eV) und dann die Angabe der Photonenenergien, für die gerechnet werden soll. In diesem Fall für normale Emission sind es vier Energien (19-22 eV). Die weiteren Angaben (16.5, 16.5,0) werden für die Abschirmung des Lichtes benötigt, dieses ist in dieser Version aber nicht implementiert. Die Angabe NLAY legt fest, für wieviele Blöcke und damit letztlich

wieviele atomare Schichten gerechnet wird.
Das Programm wird mit f77 photo1x1.f -lnag -o photo1x1.run übersetzt. Optimierungsoptionen können eingesetzt werden. In einem ersten Lauf (Modus der Spektren -1 in geometrie.in) werden die Integrationsorte intort.out erzeugt. Ein Beispiel dieser Datei liegt dem Programmpaket bei.

Jetzt kann mit der Berechnung der Endzustände begonnen werden. Hierzu sind die Programme wie folgte zu compilieren:

f77 -lnag MATCH.f MATRIX.f WFMSUB1.f WFMSUB2.f WFMSUB3.f WFMSUB5.f WFMSUBSTR6.f INTEGRATIONNEU.f -o match.run

Das Programm benötigt die Eingabefiles intort.out (s.o.) und input:

1) input
Hier wird die Lage der Matchingebene, also die Ebene in der die Wellenfunktionen im Kristall und im Vakuum stetig aneinander angepasst werden, festgelegt. Die Angabe erfolgt in Vierteln der Gitterkonstante. Daneben befindet sich noch einmal der Wert für die Austrittsarbeit (4.99 eV). Darauf folgt die Angabe des Energieintervalles, für das die Endzustände berechnet werden sollen, in diesem Beispiel von 11.0 bis 25.0eV in Schritten von 0.1 eV. Es folgt noch eine Angabe von eshift (11.2572 eV). Dieses gibt den Betrag an, um den die Pseudopotentialbandstruktur der Endzustände verschoben werden muß, damit das Valenzbandmaximum auf Null liegt. Theta und Phi geben dann die Position des Detektors an, in diesem Fall für normale Emission mit 0. und 90. vorbelegt. Von Bedeutung sind in diesem Eingabefile zur Zeit nur noch die Angaben für das empirische optische Potential (-1.5,17.,2.5,-0.3). Details hierzu können den Referenzen entnommen werden.

Mit den Eingabefiles intort.out und input ist das Programm match.run dann lauffähig und erzeugt als Ausgabe die Dateien 01100.dat bis 02500.dat. Diese enthalten zur jeweiligen Photonenenergie die Werte der Endzustandswellenfunktion an den Integrationsorten. Wichtig ist noch der Ausgabefile KOMPLEXE.BAND. Dieser enthält die komplexe Bandstruktur (Energie, Realteil k, Imaginäteil k) und kann zur weiteren Analyse der Spektren verwendet werden. Der File match.out dokumentiert die Rechung und wird nicht weiter verwendet.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß das Matching nicht immer eine Lösung haben muß. Die Ursachen hierfür sind in der Diplomarbeit von Herrn Dittmer diskutiert. Sollte dieses Problem bei einer der gewählten Endzustandsenergien auftreten, so wird der entsprechende Endzustand nicht berechnet und der Ausgabefile 0XXXX.dat fehlt. Dieser ist dann ggf. mit einem größerem Satz an reziproken Gittervektoren (s.u.) neu zu berechnen. Im verwendeten Beispiel treten diese Probleme nicht auf.

Sind die Endzustände erzeugt, so können die Photoströme berechnet werden. Hierzu wird nochmals photo1x1.run aufgerufen. Zuvor wird in geometrie.in der Modus der Spektren von -1 auf 0 für normale Emission gewechselt. Wenn nichtnormale Emission gerechnet werden soll, dann 1. Das Programm erzeugt dann Files der Art: spektrumnor01900.dat ... . Diese enthalten für jede Bindungsenergie die Photoströme. Die Photonenenergie ergibt sich aus dem Dateinamen. Weiterhin werden die Files bulk.dichte und oberfl.dichte erzeugt. Diese geben die Zustandsdichte für die Oberfläche und für den Bulk wieder. Die Dateien endcfs-mai-1mi0.dat und endcfs-mai-1mi0.wie dokumentieren die Parameter der Rechnung.

Zur Zeit wird für einen Lichteinfall von 45^0 zur Probennormale gerechnet. Soll dieses geändert werden, so ist in photo1x1.f die Unterroutine vekpot entsprechend anzupassen. Die berechneten Spektren sind nicht mit einer experimentellen Auflösung gefaltet und auch eine Fermiverteilung ist nicht berücksichtigt.

2.2 Die Pseudopotentialbandstruktur

Das Verzeichnis pseuo enthält ein kleines Programm zur Berechnung der Pseudopotentialbandstruktur nach Cohen und Bergstresser. Als Eingabefile benötigt es 'input'. Dieser legt einen Weg im k-Raum fest, entlang dessen die Bandstruktur berechnet werden soll. Das Programm selbst lautet pseudonag.f und läßt sich einfach mit f77 pseudonag.f -lnag -o pseudonag.run compilieren. Vorbereitet ist das Programm zur Berechnung der Bandstruktur von GaN. Soll dieses geändert werden, so sind in der Unterroutine Block Data Init entsprechende Anpassungen vorzunehmen. Dieses betrifft die Gitterkonstante und die Tabellenwerte für die Potentialdaten. Für eine Reihe von III-V Halbleitern sind die entsprechenden Werte schon vorbereitet und es brauchen nur die entsprechenden Zukommentierungen entfernt werden. Soll die Geometrie des Gitters geändert werden, so sind die Translationsvektoren in cgbulk anzupassen. Wesentliche Ausgabefiles sind energy1.dat, mit der Bandstruktur in eV entlang der gewählten Richtungen im k-Raum und kvektor.dat. Dieses enthält in der ersten Zeile die Angabe von eshift, die notwendig ist im File input zur Berechnung der Endzustände der Photoemission.

2.3 Die Volumenbandstruktur der Anfangszustände

Im Verzeichnis bulkband befindet sich ein Programm zur Berechnung der Volumenbandstruktur in der LCAO Basis. Es benötigt, wie auch photo1x1.f die Überlappe OVERTAB.-XXX und ein Eingabefile zur Geometrie geom01.dat. In diesem File werden Gitterkonstante und EHT-Parameter angegeben, außerdem die drei Translationsvektoren im Volumen und die (in diesem Fall Zinkblendestruktur) zweiatomige Basis mit deren orbitalen Zusammensetzung. Dann folgen noch Angaben zum Weg im k-Raum. Hierbei wird zusätzlich ein einzelner k-Wert, der die Lage der Valenzbandmaximums (im allgemeinen Γ) angibt, festgelegt. Der Niveauindex gibt an, welches Band das Valenzbandmaximum bildet. Das Ergebnis ist die Datei bandstruktur.dat mit der Volumenbandstruktur entlang des vorgegebenen k-Weges. Die Zahl in der zweiten Zeile gibt ESHIFT an, daß entsprechend im Aufruf von photo1x1.f in geometrie.in berücksichtigt werden muß. Das Programm läßt sich mit f77 volumen01.f -lnag -o volumen01.run compilieren.

2.4 Die Berechnung der Überlappe

Das hierzu notwendige Programm befindet sich im Verzeichnis ueberlappe. Als Eingabefile benötigt es nur die Datei clroe.dat. Diese enthält die Tabellenwerte von Clementi und Roetti und die Stauchung (As, Ap) für die Wellenfunktion. Übersetzt wird das Programm mit f77 ueberlorg.f -o ueberlorg.run. Die NAG wird hier nicht benötigt.

Kapitel 3

Neue Substanzen und Geometrien

Das hier vorgestellte Programm ist zur Berechnung der Photoströme von unrekonstruierten, GaN(001) Oberflächen ausgelegt. Soll dieses geändert werden, so sind die notwendigen Anpassungen im Folgenden beschrieben. Wird die Substanz geändert, so sind zuerst die neuen Überlappe zu berechnen. Dazu sind die Tabellenwerte von Clementi und Roetti in die entsprechende Eingabedatei zu übernehmen und das Programm ueberlorg.run zu starten. Dann ist der Parameter ESHIFT für die Anfangszustände festzulegen. Dieses geschieht mit dem Programmm volumen01.run. Dieses benoetigt die neuen Überlappe (OVERTAB.XXX) und in geom01.dat sind die neuen EHT Parameter und die geänderte Gitterkonstante anzugeben. Falls die neue Substanz nicht der Zinkblendestruktur entspricht, dann sind auch die Angaben für Basis und Translationsvektoren, als auch für den Weg im k-Raum anzupassen. Nach dem Ausführen von volumen01.run erhält man den notwendigen Parameter ESHIFT und hat gleichzeitig eine Kontrolle der EHT Parameter und der Überlappe. Die EHT Parameter für einige Substanzen sind von Starrost et al. tabelliert worden und können der Literatur entnommen werden. Den Paramter ESHIFT für die Endzustände legt man über das Programm pseudonag.run fest. Die hierzu notwendigen Änderungen wurden bereits weiter oben im Text beschrieben.

Umfangreicher sind die notwendigen Änderungen im Photoemissionsprogramm. In photo1x1.f sind die Eingabefiles entsprechend anzupassen. Sollten sich hierbei Dimensionierungen, sprich die Anzahl der Blöcke, die Anzahl der Atome in den Blöcken oder die Anzahl der Orbitale ändern, so sind die entsprechenden Werte (im Eingabefile angegeben) im Quelltext ebenfalls zu ändern, und das Programm muß neu übersetzt werden. In der Berechnung der Endzustände sind ebenfalls die entsprechenden Änderungen in den Eingabedateien auszuführen. Außerdem müssen in MATCH.f im BLOCK DATA INIT die neuen Pseudopotentialparameter und die neue Gitterkonstante eingetragen werden. Sollte sich auch die Oberfläche ändern, so sind außerdem die reziproken Gittervektoren anzupassen. Dieses geschieht in WFMSUB2.f. Diese enthält die Routinen CGBULK und CGSURF. Hier sind die reziproken Gittervektoren für den Bulk und für die Oberfläche festgelegt. Soll die Anzahl der reziproken Gittervektoren geändert werden, so sind die Paramter MAXBLK und MAXSRF (geben den Radius im k-Raum an, aus dem reziproke Vektoren gesucht werden) und NGBULK und NGSURF (Anzahl der reziproken Vektoren im Bulk und in der Oberfläche) anzupassen. Dieses ist in MATCH.f, WFMSUB2.f, WFMSUB3.f und INTEGRATIONNEU.f notwendig. Ändert sich außerdem die Ausdehnung der Brillouinzone in z-Richtung, so ist in der Routine SELECT (WFMSUB1.f) der Parameter KRMAX anzupassen.

Literaturverzeichnis

[1] E. Clementi, C. Roetti; *Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions* Atomic Data and Nuclear Data Tables **14** 177 (1974)

[2] M. Cohen, T. Bergstresser; *Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures* Phys. Rev. **141**, 789 (1966)

[3] J. Dittmer; *Berechnung von Photoemissionsspektren für CdTe(110)* Diplomarbeit, Universität Kiel 1995 http://www.tp.cau.de/theo-physik/schattke

[4] J. Henk, W.Schattke, H.-P. Barnscheidt, C. Janowitz, R. Manzke , M. Skibowski; *Theoretical and experimental studies of the photoemission current from GaAs(110)* Phys. Rev. B **39**, 13286 (1989)

[5] J. Henk, W. Schattke; *A Subroutine Package for Computing Green's Functions of Relaxed Surfaces by the Renormalization method* Comput. Phys. Commun. **77**, 69 (1993)

[6] J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, M. Skibowski; *Surface-barrier and polarization effects in the photoemission from GaAs(110)* Phys. Rev. B **47**, 2251 (1993)

[7] T. Strasser; *Berechnung von Photoemissionsspektren für reine und bedeckte GaAs(001)-Oberflächen)* Diplomarbeit, Universität Kiel (1995) http://www.tp.cau.de/theo-physik/schattke