Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen zur GaAs (110)-Oberfläche

R. Bahnsen, H. Eckstein und W. Schattke,

Institut für Theoretische Physik und Astrophysik,
Christian-Albrechts-Universität Kiel,
Leibnizstr. 15, 24098 Kiel

M. Reigrotzki und R. Redmer

Fachbereich Physik
Universität Rostock
Universitätsplatz 3, 18051 Rostock

Quanten-Monte-Carlo - Simulationen bieten einen direkten Zugang zur Vielteilchentheorie für reale Substanzen. Nachdem die Methode sich bei Atomen und Festkörpern aus mittelschweren Elementen unter Verwendung nichtlokaler ab-initio - Pseudopotentiale bewährt hat, wurde sie am Beispiel der (110)-Oberfläche von GaAs auf Halbleiteroberflächen erweitert. Als Geometrie dient eine dünne Schicht. Der Ansatz für die Wellenfunktion ist vom Slater-Jastrow-Typ, die Einteilchenwellenfunktionen sind parametrisierte LCAO-Orbitale. Erste Ergebnisse zu einem vorgegebenen Oberflächenmodell werden vorgestellt.

Motivation

- Quanten-Monte-Carlo-Simulationen (QMC) haben sich als *ab initio* Methode zur Berechnung des Grundzustandes von Atomen und Festkörpern bewährt. [1–5]

- Bei **VQMC** (Variational quantum Monte Carlo) wird die Gesamtenergie eines Systems von Elektronen im Rahmen eines Variationsverfahrens minimiert.

- Der Hamiltonoperator enthält die volle Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

- Die Vielteilchenwellenfunktion enthält explizit den Interelektronenabstand.

- Die Erfassung von **Korrelationen** beruht somit weder auf Störungstheorie noch auf einem unbekannten Funktional.

- In diesem Beitrag wird die unseres Wissens erstmalige Anwendung von QMC auf eine Festkörperoberfläche dargestellt, die über ein Jelliummodell [6] hinausgeht.

Geometrie

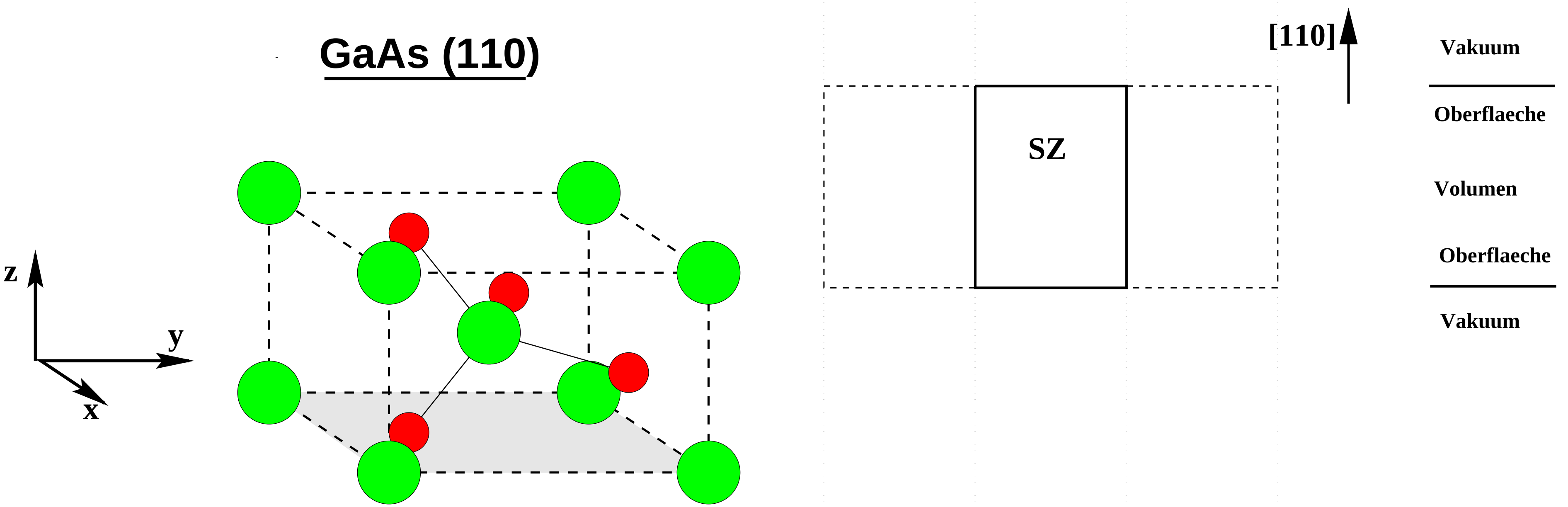

Abbildung 1: Links ist die Geometrie der idealen GaAs (110)-Oberfläche mit den beiden Basisatomen zu sehen. Die Grundfläche der Zelle ist gerade die Oberflächenelementarzelle des Kerngitters. Die **Superzelle** ist aus Vielfachen (NX,NY) dieser Elementarzelle aufgebaut und enthält eine endliche Anzahl (NZ) von Ebenen in der z-Richtung, so daß die Superzelle durch das Tripel (NX,NY,NZ) charakterisiert ist.
Rechts ist eine Projektion der Superzelle auf die yz-Ebene abgebildet. Die Randbedingungen als **dünne Schicht** besagen, daß parallel zur (110)-Ebene periodische Randbedingungen angewandt werden und daß in dazu senkrechter Richtung der Schichtenstapel beidseitig von Vakuum umgeben ist. Die unendliche Ausdehnung der Superzelle in die z-Richtung ist angedeutet.

Integration

Um die Gesamtenergie E eines Systems im Grundzustand zu erhalten, muß der Erwartungswert des Hamiltonoperators $\hat{H}$ berechnet werden. Liegt die Anzahl N der Teilchen im Bereich von 100, so scheiden konventionelle numerische Integrationsverfahren aus. Schreibt man den Erwartungswert von $\hat{H}$ etwas um

$$\frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \int \frac{|\Psi(\vec{Y})|^2}{\int |\Psi(\vec{Y}')|^2 d^{3N}Y'} \frac{\hat{H}(\vec{Y})\Psi(\vec{Y})}{\Psi(\vec{Y})} d^{3N}Y \quad \text{mit} \quad \vec{Y} = (\vec{r}_1\sigma_1, \ldots, \vec{r}_N\sigma_N)\,,$$

so ist der stochastische Erwartungswert der Zufallsgröße $\frac{\hat{H}\Psi}{\Psi}$ unter der Dichte $p := \frac{|\Psi|^2}{\int |\Psi|^2}$ zu berechnen. Nach dem Zentralen Grenzwertsatz der Wahrscheinlichkeitstheorie kann dieser mit beliebiger Genauigkeit durch den Stichprobenmittelwert

$$E \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} \frac{\hat{H}(\vec{Y}_i)\Psi(\vec{Y}_i)}{\Psi(\vec{Y}_i)}$$

approximiert werden, falls die relative Häufigkeit der Integrationsstützstellen gemäß der Dichte p erfolgt. Dieses **Importance Sampling**, das per Metropolis-Algorithmus [7] erzielt wird, sorgt dafür, daß die Laufdauer M des Random Walk handhabbare Werte annimmt. So führt der rein statistische Fehler des Verfahrens

$$\sigma(E) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sqrt{\mathrm{Var}\left(\frac{\hat{H}\Psi}{\Psi}\right)}$$

zu signifikanten Ergebnissen. Im idealen Falle eines Eigenzustandes des Hamiltonoperators verschwindet der Fehler.

Das Integral über die Teilchenkoordinaten erstreckt sich wegen der geforderten Periodizität der Observable in der (110)-Ebene über die Superzelle (s. Abb. 1).

QMC für Festkörper

Folgende Näherungen werden gemacht, um zu traktablen Simulationen für Festkörper zu kommen:

- Born-Oppenheimer: Kerne als Parameter.
- Pseudopotential: Bei größeren Ordnungszahlen wird nur das Verhalten der Valenzelektronen simuliert. Die inneren abgeschlossenen Schalen und der Kern werden durch ein lokales oder nichtlokales, normerhaltendes, atomares ab initio Pseudopotential [8–10] ersetzt.
- Beschränkung auf eine Superzelle (Modell) mit endlich vielen Teilchen

Der **Hamiltonoperator** besteht neben der kinetischen Energie der Elektronen aus den kurzreichweitigen Anteilen des Pseudopotentials und einem langreichweitigen, von den Randbedingungen abhängigen Anteil $\hat{V}_c$ der Coulombladungen aller kopierten Teilchen inklusive der vollen Elektron-Elektron-Wechselwirkung:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{\mathrm{pp}}_{\mathrm{loc}} + \hat{V}^{\mathrm{pp}}_{\mathrm{nloc}} + \hat{V}_c \qquad \text{mit} \qquad \hat{V}_c = \hat{V}_{kk} + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{ee}.$$

Die **Vielteilchenwellenfunktion** ist ein Produkt aus einer antisymmetrischen Slaterdeterminante und einem symmetrischen Jastrowfaktor, dessen Zweck die Einbeziehung von *Korrelationen* ist:

$$\begin{aligned}
\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \ldots, \vec{r}_N\sigma_N) &= \Psi_S(\{\vec{r}_i, \sigma_i\})\, \Psi_J(\{\vec{r}_{ij}, \sigma_{ij}\}) \\
\Psi_S(\{\vec{r}_i, \sigma_i\}) &= \det(\phi_i(\vec{r}_k\sigma_k)) = \mathrm{D}^{\uparrow}\mathrm{D}^{\downarrow} \\
\Psi_J\left(\{\vec{r}_{ij}\sigma_{ij}\}\right) &= \exp\left(-\sum_{i<j} u(\vec{r}_{ij}\sigma_{ij})\right) \qquad \text{mit} \qquad u(r\sigma) = \frac{A}{r}(1 - e^{-r/F(\sigma)})\,.
\end{aligned}$$

QMC für Oberflächen: Potentiale

Das folgende, **zweidimensionale**, beschränkte Ewaldrestpotential ist der zentrale Bestandteil von $\hat{V}_c$, wobei der Index γ sowohl die Indexmenge der Elektronen als auch die der Kerne in der Superzelle durchlaufen kann, $\vec{r}_{\gamma\gamma'}$ bezeichnet dabei den Differenzvektor zweier Teilchen:

$$\mathcal{V}(\vec{r}_{\gamma\gamma'}) := \sum_{\vec{R}_{||}} \Big(\frac{1}{|\vec{r}_{\gamma\gamma'} - \vec{R}_{||}|} + \frac{1}{z_0 \cdot \Omega_0^s} \int_{-\frac{z_0}{2}}^{+\frac{z_0}{2}} \int_{\Omega_0^s} \frac{-1}{|\vec{r}_{\gamma\gamma'} - \vec{R}_{||} - \vec{\mathcal{R}}|} d^2\mathcal{R}_{||} d^1\mathcal{R}_z \Big) - \frac{1}{|\vec{r}_{\gamma\gamma'}|}$$

Zur schnelleren Berechnung wird eine Methode von Lukas [12] auf diesen Fall eines neutralen Ewaldpotentials mit Jellium verallgemeinert. Die Hauptidee ist, den langreichweitigen Anteil des Ewaldrestpotentials in den Impulsraum zu transformieren: $\sum_{\vec{R}_{||}} f(\vec{R}_{||}) \mapsto \sum_{\vec{R}_{||}} g(\vec{R}_{||}, \alpha) + \sum_{\vec{G}_{||}} h(\vec{G}_{||}, \alpha)$. Das relative Gewicht zwischen beiden Summen kann durch den Konvergenzparameter α eingestellt werden, dessen Wahl das Resultat nicht beeinflussen darf. Das Resultat, veranschaulicht in der Abbildung (2), lautet

$$\boxed{\begin{aligned} \mathcal{V}(\vec{r} = (\vec{r}_{||}, z)) \;=\; & \sum_{\vec{R}_{||}} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_{||}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \alpha\, \mathrm{sign}(z) \vec{e}_z - \vec{R}_{||}|} \right) - \frac{1}{|\vec{r}|} + \\ & + \frac{2\pi}{\Omega_0^s} \sum_{\vec{G}_{||} \neq 0} \frac{\exp\left(i\, \vec{G}_{||} \cdot \vec{r}_{||} - |\vec{G}_{||}|(|z| + \alpha) \right)}{|\vec{G}_{||}|} + \\ & + \frac{2\pi}{\Omega_0^s} \begin{cases} -\alpha & : \quad z \notin [-\frac{z_0}{2}, +\frac{z_0}{2}] \\ -\alpha - |z| + \frac{1}{z_0} \left(\left(\frac{z_0}{2}\right)^2 + z^2 \right) & : \quad z \in [-\frac{z_0}{2}, +\frac{z_0}{2}]. \end{cases} \end{aligned}}$$

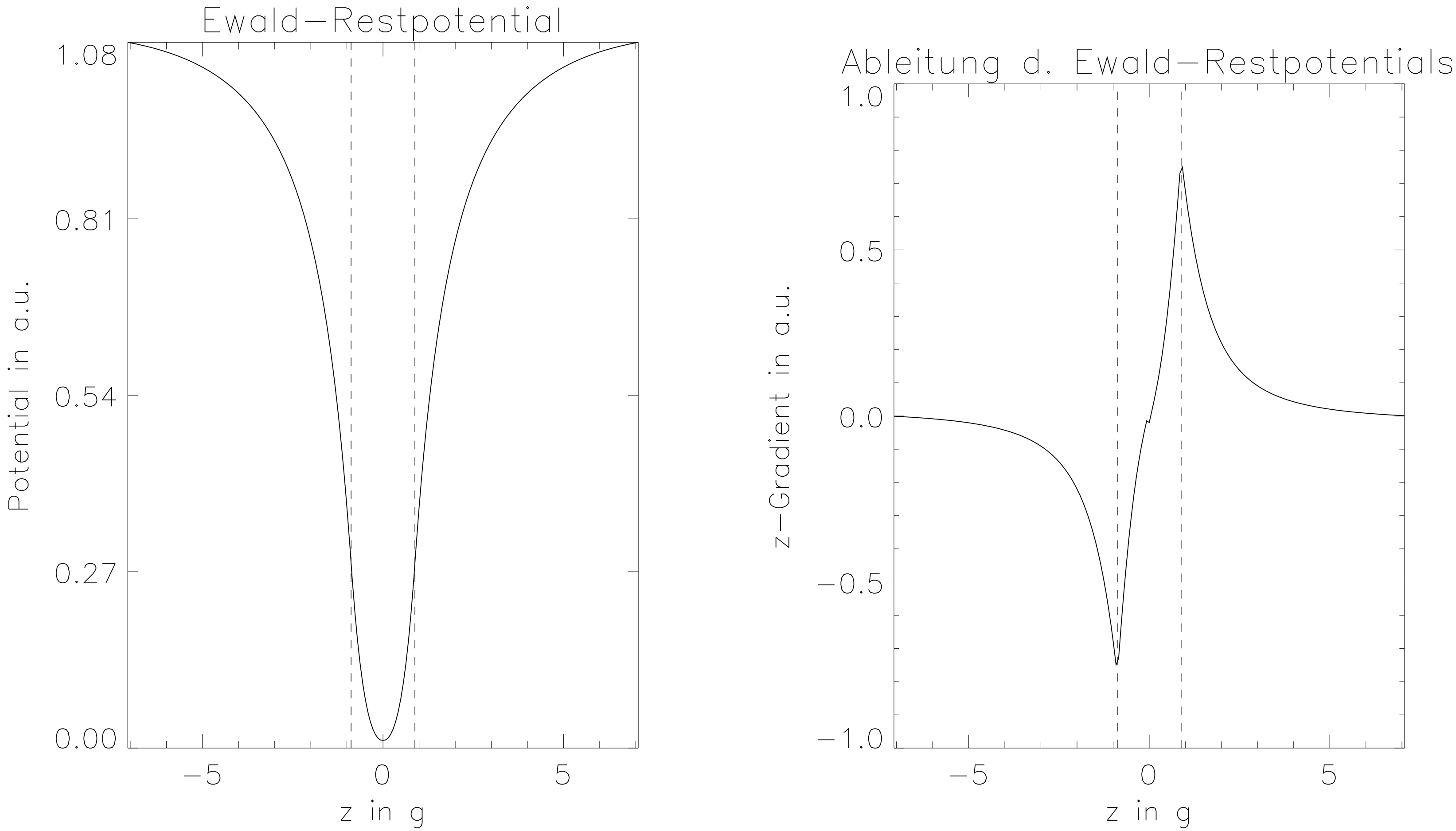

Abbildung 2: Links das Ewaldrestpotential mit der zweidimensionalen Ewaldmethode für das System (225): Aufgetragen ist das Ewaldrestpotential zzgl. einer Konstanten in atomaren Einheiten zur Gitterkonstanten $g = 1$ in Abhängigkeit von z, entlang der Flächennormalen der Gitterebene. Die xy-Koordinaten sind $x = y = 0.1\ g$.
Rechts die Ableitung des Ewaldrestpotentials entlang der gleichen Koordinaten. Der fast lineare Verlauf im Inneren erinnert an den Verlauf der elektrischen Feldstärke in einer homogen geladenen Platte endlicher z-Ausdehnung. Die z-Asymptotik ist die einer neutralen Ladungsverteilung: Die Feldstärke verschwindet für große Abstände.

QMC für Oberflächen: Wellenfunktion

Der Erfolg von QMC als Variationsverfahren hängt entscheidend von der Güte des Ansatzes für die Wellenfunktion ab. Das Auftreten der Oberfläche schlägt sich vorerst in drei Punkten nieder. Man muß (i) die Kernorte festlegen, (ii) neue an der Oberfläche lokalisierte Einteilchenzustände ansetzen und (iii) den Jastrowfaktor ändern. Seine Wirkung besteht darin, Bereiche hoher Elektronendichte zu verschmieren, da er die Annäherung zweier Elektronen unterdrückt. Für die Simulation der Oberfläche ist die auf inner- und intraatomarer Skala erwünschte Wirkung des Jastrowfaktors zu kompensieren, da die Elektronen zu weit ins Vakuum getrieben werden (s. Abb. 3).

Kernorte: Ausgangspunkt ist hier die ideale Oberfläche, zu Relaxation und Rekonstruktion sind erst vorläufige Ergebnisse vorhanden.

Oberflächenzustände: Als Zustände an der Oberfläche haben wir für Arsen einen doppelt besetzten dangling bond angesetzt, für Gallium einen unbesetzten dangling bond. Als zusätzliche Parameter in den Oberflächenzuständen kommen ein Gewichtsfaktor ρ und ein sp-Gewichtungsfaktor σ hinzu:

$$\phi^{\mathrm{Obfl}}(\vec{r}) = \rho \left(\sigma \phi_s^{\mathrm{As}}(\vec{r}/\zeta_s^{\mathrm{As}}) + \sum_i \tau_i \phi_{p_i}^{\mathrm{As}}(\vec{r}/\zeta_p^{\mathrm{As}}) \right)$$

Kompensation des Jastrowfaktors: Als erste, einfachste Maßnahme hat sich die Einführung einer kastenförmigen Funktion $V_{pt}(z)$ in einem dritten Faktor $e^{-V_{pt}(z)}$ an der Wellenfunktion bewährt, der formal dem Jastrowfaktor hinzugerechnet werden kann.

Resultate

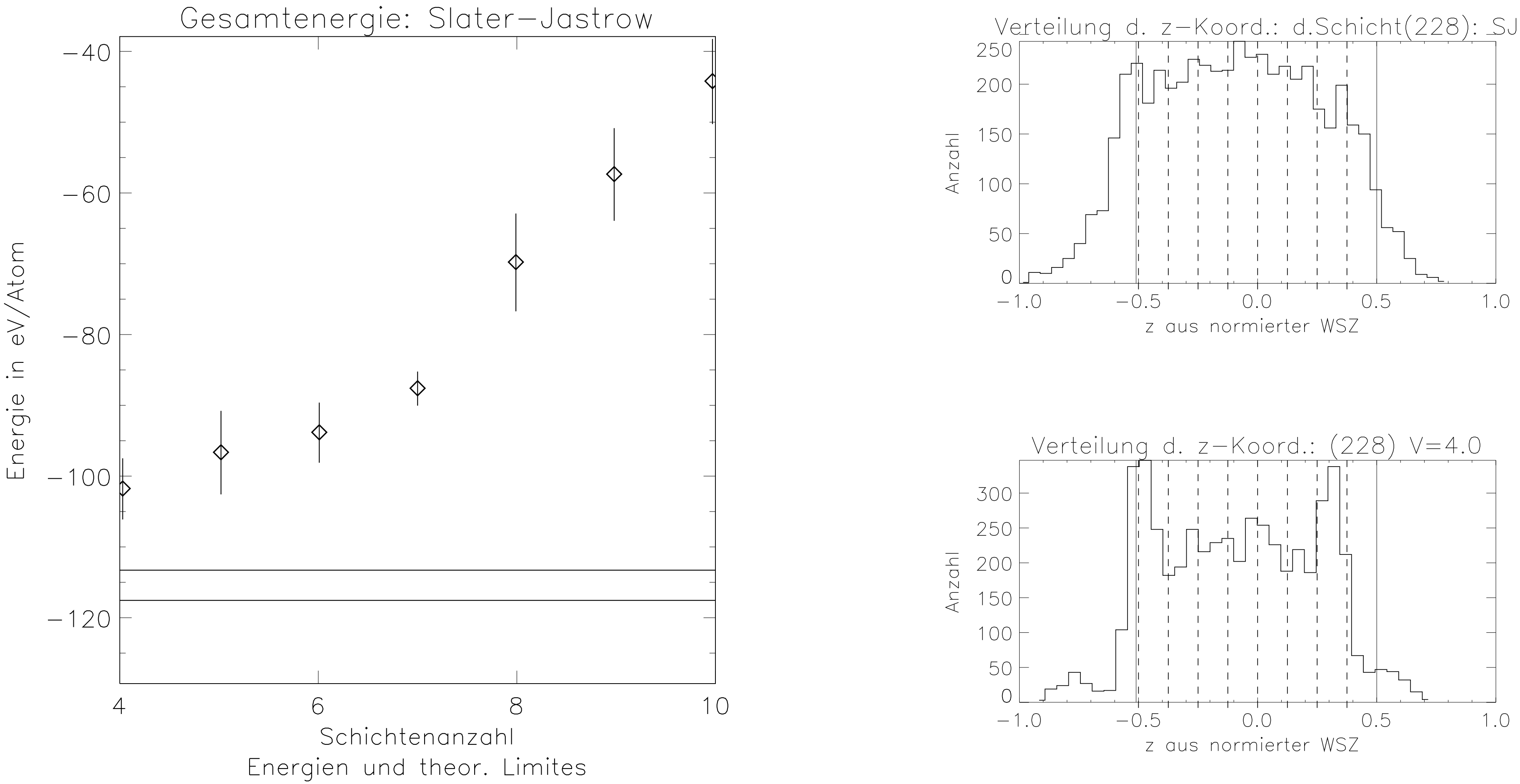

Abbildung 3: Links die Abhängigkeit der Gesamtenergie pro Atom von der Schichtenanzahl ohne Kompensation des Jastrowfaktors: Anstatt sich den eingetragenen Referenzwerten von Atom und Festkörper anzunähern, steigt die Energie mit zunehmender Schichtenanzahl an. Rechts ist die Häufigkeitsverteilung der Elektronen bzgl. z aufgetragen; oben die Verteilung ohne Modifikation des Jastrowfaktors, unten nach Einführung des dritten Faktors an der Wellenfunktion. Die Elektronen bleiben unten mehr auf die energetisch günstigeren Raumbereiche konzentriert.

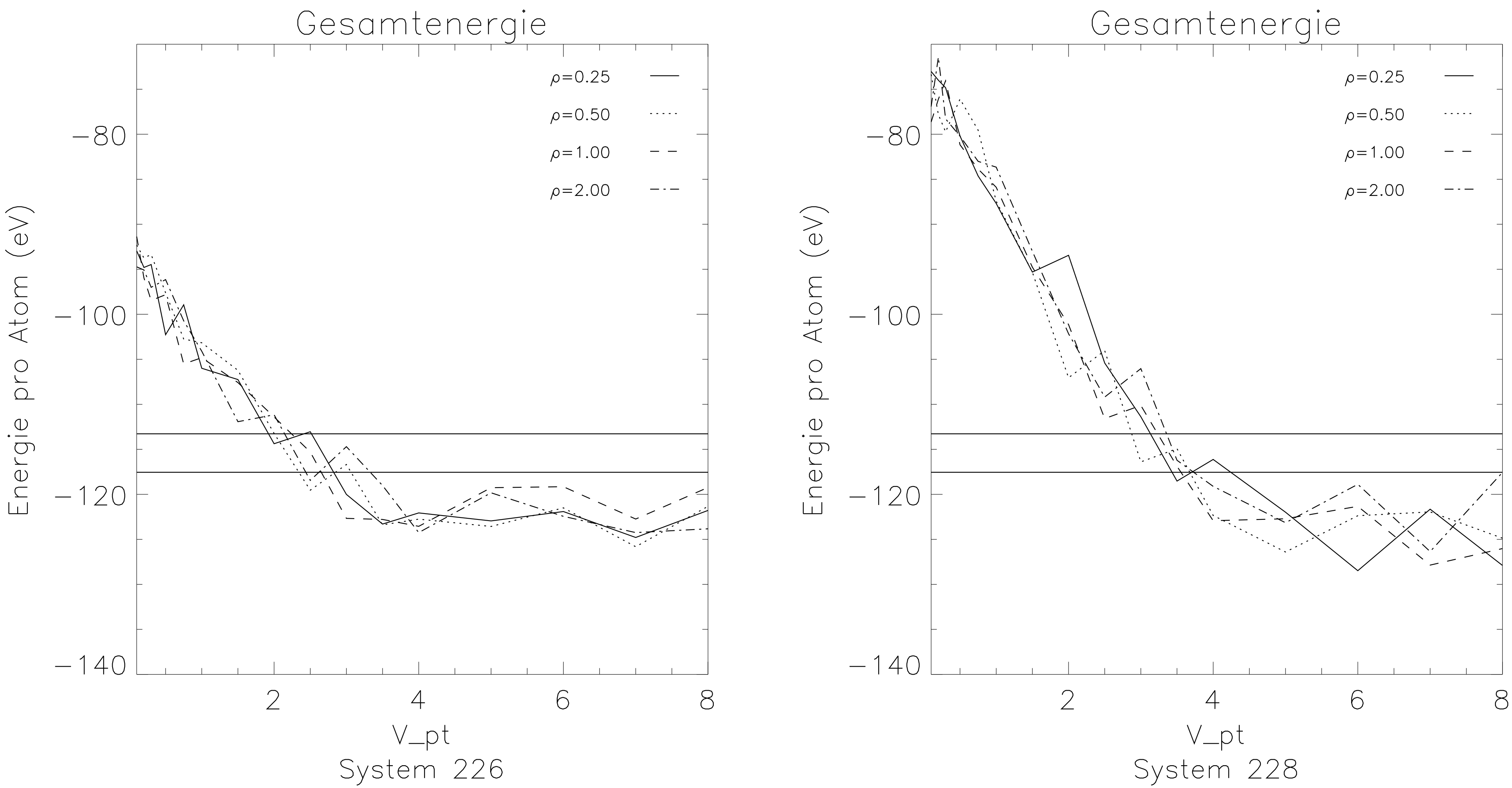

Abbildung 4: Links die Gesamtenergie pro Atom in Abhängigkeit vom Parameter V_{pt} für das System (226) für verschiedene Werte des Parameters ρ mit Kompensation des Jastrowfaktors: Im Vergleich zum unmodifizierten Jastrowfaktor nähert sich die Energie wesentlich näher der angestammten Asymptotik; deren Unterschreitung bedarf weiterer Untersuchung.
Rechts die gleiche Darstellung für das System (228). Der Vergleich der beiden Graphiken zeigt die wesentliche Verringerung der Finite-Size-Effekte zu vorher.

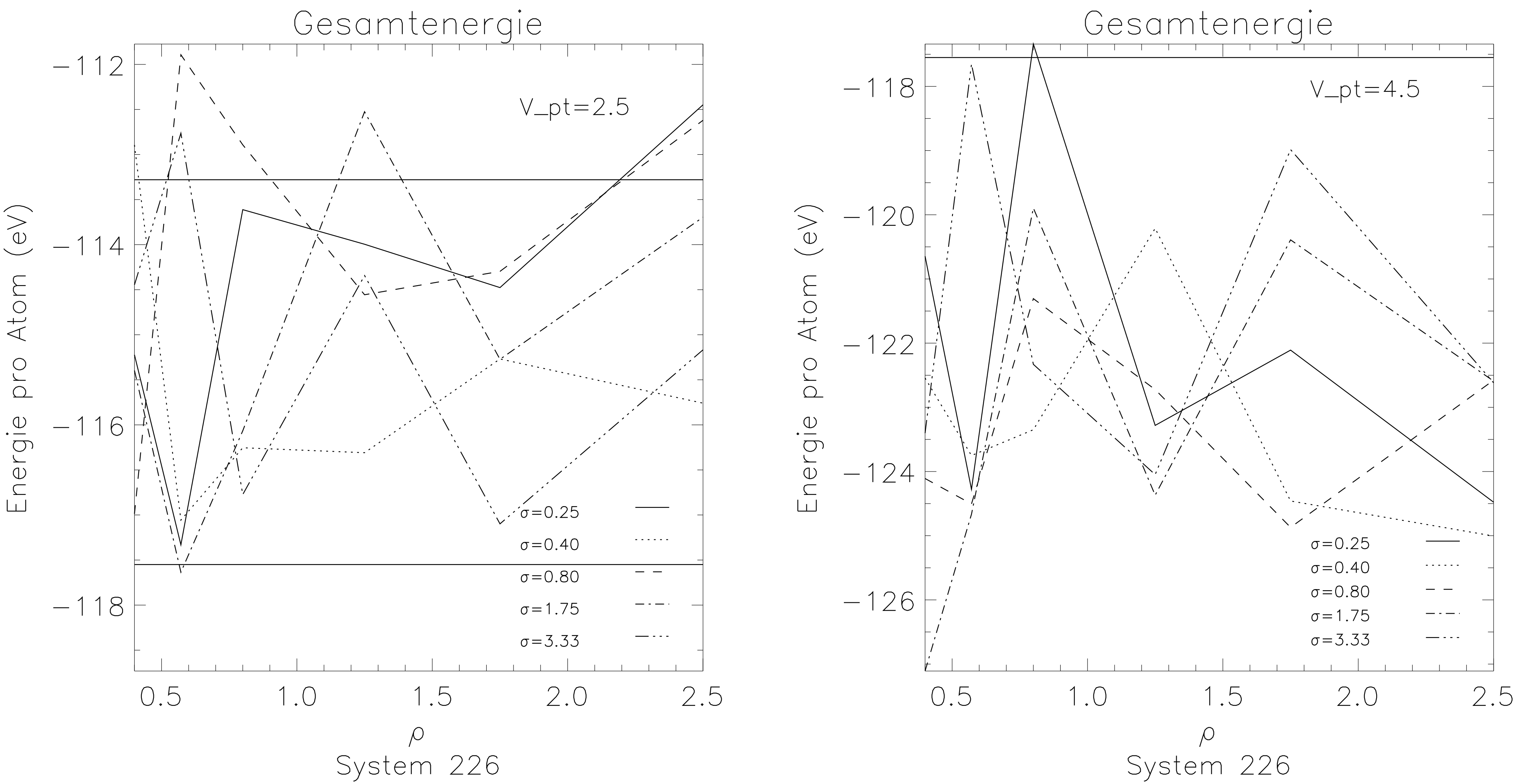

Abbildung 5: Die Gesamtenergie pro Atom in Abhängigkeit der Parameter ρ und σ, links für $V_{pt} = 2.5$, rechts für $V_{pt} = 4.5$: Die Energiebereiche sind jeweils vom Parameter V_{pt} bestimmt. Eine ausgeprägte Abhängigkeit von den bisherigen oberflächenspezifischen Parametern ist nicht zu erkennen. Dies ist ein Hinweis, andere oberflächenspezifische Parameter, insbesondere Stauchparameter einzuführen.

Zusammenfassung

- VQMC als Vielteilchen-Methode zur Beschreibung von realen Substanzen
- Aufstellen eines Modells für eine Festkörperoberfläche samt geeigneter Randbedingungen: dünne Schicht
- Schichtenaufgelöste Formulierung des Hamiltonians
- Erweiterung des Ansatzes für die Wellenfunktion auf die Oberfläche
- Erste Resultate zeigen das Erreichen der richtigen Asymptotik der Energie

Literatur

[1] S. Fahy, X. W. Wang und S. G. Louie
Phys. Rev. Lett. **61** (14), 1631 (1988).

[2] S. Fahy, X. W. Wang und S. G. Louie
Phys. Rev. B **42** (6), 3503 (1990).

[3] L. Mitáš und R. M. Martin
Phys. Rev. Lett. **72** (15), 2438 (1994).

[4] H. Eckstein und W. Schattke
Physica A **216**, 151 (1995).

[5] H. Eckstein, W. Schattke, M. Reigrotzki und R. Redmer
Phys. Rev. B **54** (8), 5512 (1996).

[6] X.-P. Li, R. J. Needs, R. M. Martin und D. M. Ceperley
Phys. Rev. B **45** (11), 6124 (1992).

[7] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller
J. Chem. Phys. **21** (6), 1087 (1953).

[8] D. R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang
Phys. Rev. Lett. **43** (20), 1494 (1979).

[9] D. R. Hamann,
Phys. Rev. B **40** (5), 2980 (1989).

[10] R. Stumpf, X. Gonze und M. Scheffler
Research Report (1992).

[11] P. P. Ewald
Ann. d. Phys. **64**, 253 (1921).

[12] D. Lukas
Dissertation, Universität Kiel (1996).

email: bahnsen@tp.cau.de
http://www.tp.cau.de/schattke/