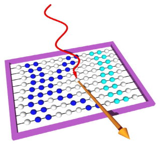
Halbraumverfahren in Photoemissionsrechnungen

S. Brodersen, C. Solterbeck und W. Schattke

Institut für Theoretische Physik und Astrophysik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel



Einleitung

Auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung haben wir ein Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur von Kristalloberflächen entwickelt. Das Programm soll auf die Berechnung der dielektrischen Funktion des Halbraums führen.
Wir zeigen selbstkonsistent berechnete Zustandsdichten sowie Photoemissionsspektren für die relaxierte GaAs(110) und die ideale GaAs(001) Oberfläche.

Unser Programm hat folgende Schwerpunkte:

Halbraum: Da die Oberflächeneffekte -insbesondere die Endzustände der Photoemission - sehr tief in den Kristall reichen, ist die Beschreibung der Oberfläche durch einen Halbraum besser geeignet als eine Slab-Superzellengeometrie.

Full Potential: Durch den Verzicht auf Pseudopotentiale kann auch der kernnahe Bereich beschrieben werden und damit die räumliche Herkunft der Photoelektronen auch für hohe Energien verfolgt werden.

Selbstkonsistenz: In der Selbstkonsistenzschleife lösen wir die Schrödingergleichung und die Poissongleichung. Im Gegensatz zu den empirischen Methoden erhalten wir die Grundzustandsdichte und das Grundzustandspotential.

Numerische Basis: Da die Matrixelemente durch numerische Integration berechnet werden, müssen die Basisfunktionen nicht analytisch gegeben sein. Das erleichtert die Erweiterung auf eine gemischte Basis.

Methode

In der Halbraumgeometrie sind die Einheitszellen unendlich lang, was auf unendlich dimensionale Matrizen führt. Die **Greensche Matrix** kann im Gegensatz zum Eigenwertspektrum berechnet werden. Die Selbstkonsistenzschleife zur Lösung der Kohn-Sham Gleichungen lautet damit:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2}\Delta + V_{Ionen+core\ e^-} + V_H + V_{xc}[\rho] \\ \hat{G}(\omega) &= \left(\omega - \hat{H}\right)^{-1} \\ \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{\pi i}\oint \langle \vec{r}|\hat{G}(\omega)|\vec{r}\rangle d\omega \\ \Delta V_H(\vec{r}) &= -4\pi\rho(\vec{r}) \end{aligned}$$

Die Abbildung auf Matrixgleichungen geschieht derzeit über eine *LCAO*-Basis aus Schichtenblochwellen:

$$\varphi_{\vec{k}_\|,\mu}(\vec{r}) = \frac{1}{N_\|}\sum_{\vec{R}_\|} e^{i\vec{k}_\|\cdot\vec{R}_\|} u_\mu(\vec{r} - \vec{\tau}_\mu - \vec{R}_\|)$$

$u_\mu(\vec{r})$: Atomorbitale mit exponentiellem Abfall.

Alle Rechnungen wurden mit einer Basis aus gestauchten 4s- und 4p-Orbitalen durchgeführt. Zur Berechnung der Ladungsdichte des *frozen cores* wurden die *core*-Orbitale ebenfalls modifiziert.

Details

Greensche Matrix

Durch die Verwendung einer lokalisierten Basis sind die Hamilton- und Überlappmatrix banddiagonal, das die Berechnung der Greenschen Matrix erlaubt:

$$G(\omega,\vec{k}_\|) = \left(\omega S(\vec{k}_\|) - H(\vec{k}_\|)\right)^{-1}$$

$$S = \begin{pmatrix} S^s_{00} & S^s_{01} & 0 & 0 & \dots \\ S^s_{10} & S_{00} & S_{01} & 0 & \dots \\ 0 & S_{10} & S_{00} & S_{01} & \dots \\ 0 & 0 & S_{10} & S_{00} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \qquad G = \begin{pmatrix} G_{00} & G_{01} & G_{02} & G_{03} & \dots \\ G_{10} & G_{11} & G_{12} & G_{13} & \dots \\ G_{20} & G_{21} & G_{22} & G_{23} & \dots \\ G_{30} & G_{31} & G_{32} & G_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Die einzelnen Blöcke der Greenschen Matrix werden iterativ mit einem schnell konvergierenden Renormierungsalgorithmus [1, 2] berechnet.

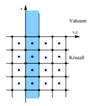


Abb. 1: Einheitszelle des Halbraums

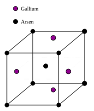


Abb. 2: Einheitszelle des Volumens mit 110 Oberfläche

Numerische Integration

Ortsraum Alle Größen, die im direkten Raum benötigt werden - Basisfunktionen, Potential, Dichte - werden nur an den Integrationsorten, den *Good Lattice Points* tabelliert. Um die starken Fluktuationen in Kernnähe zu unterdrücken, transformieren wir um die Atome auf Kugelkoordinaten. Pro Volumeneinheitszelle sind für GaAs(110) ca. 3500 Integrationspunkte erforderlich.

Reziproker Raum Integrale im **k**-Raum werden durch Summation über ein oder vier *special points* berechnet. Die Unterschiede z.B. in der Zustandsdichte sind vernachlässigbar.

Energie Zur Berechnung der Ladungsdichte wird die Energieintegration auf die komplexe Ebene ausgedehnt, da hier die Greensche Funktion stark gedämpft wird. Die Fermienergie bestimmen wir in jedem Iterationsschritt durch Integration der Zustandsdichte des Volumens.

Hartreepotential

Die Lösung der Poissongleichung wird in einer Superzellengeometrie durchgeführt. Die Fourierintegrale berechnen wir durch Summation über die *Good Lattice Points*. Wegen der beschränkten Reichweite der Basisfunktionen ist die Entkopplung von gegenüberliegenden Oberflächen garantiert. Die Artefakte üblicher *slab* - Rechnungen in einer Basis aus ebenen Wellen können somit nicht auftreten [5].
Ebenfalls implementiert wurde ein Halbraumverfahren, das jedoch mehr Speicher und Rechenzeit erfordert.

Selbstkonsistenzschleife

Die Konvergenzbeschleunigung der Selbstkonsistenzschleife erreichen wir mit dem Anderson-Verfahren [3]. Dieses kombiniert im Gegensatz zum *simple mixing* mehrere Vorgänger der Dichte zu einem optimalen Wert. Nach Abzug der atomaren Dichte erhalten wir ein neutrales System, für das wir die Poissongleichung lösen. Wir iterieren, bis die euklidische Norm aufeinanderfolgender Dichten kleiner als 10^{-6} a.u. ist. Für die GaAs(110) Oberfläche sind dafür ca. 11 Iterationen notwendig. Die (001) Oberfläche verlangt einen höheren Aufwand: Es sind mehr Integrationspunkte sowie ca. 23 Iterationen notwendig.

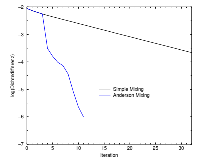


Abb. 3: Konvergenzbeschleunigung mit dem Anderson-Verfahren für die GaAs(110) Oberfläche

Photoemission

Der Photostrom wird im Einstufenmodell [4] nach der Goldenen Regel berechnet:

$$j \sim Im\sum_{\mu,\mu'}\left(M_\mu G_{\mu\,\mu'}(E_{in},\vec{k}_\|)M^*_{\mu'}\right)$$

$$M_\mu(E_{fin},\theta,\phi) = \langle\psi_{fin}(E_{fin},\theta,\phi)|\hat{\mathbf{A}}\cdot\hat{\mathbf{p}}|\varphi_{\vec{k}_\|,\mu}\rangle$$

- θ, ϕ — Austrittswinkel des Photoelektrons
- $\hat{\mathbf{A}}$ — Vektorpotential des einfallenden Lichtes beschreibt Richtung, Frequenz und Polarisation.
- ψ_{fin} — Endzustände sind zeitumgekehrte *LEED*-Zustände, die durch direkte Lösung der Schrödingergleichung in Laue-Darstellung berechnet werden.
- M_μ — Die Matrixelemente berechnen wir durch Integration im Ortsraum.

Resultate

Bandstrukturen

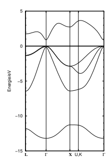


Abb. 4: Bandstruktur GaAs

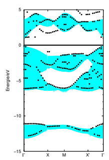


Abb. 5: Oberflächenbandstruktur GaAs (110)

Reichweite der Oberflächeneffekte für GaAs(110)

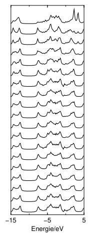


Abb. 6: Lagenaufgelöste Zustandsdichte der obersten 19 Atomlagen bei $\bar{\Gamma}$

Abb. 7: Ladungsdichte

Photoemissionsspektren

Wir haben den Photostrom mit empirischen Anfagszuständen (EHT) und sebstkonsistenten (SC) berechnet:

(110) Oberfläche:

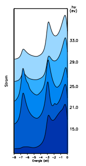


Abb. 8: EHT

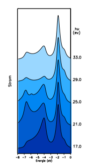


Abb. 9: SC

(001) Oberfläche:

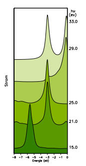


Abb. 10: EHT

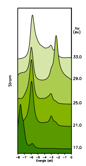


Abb. 11: SC

Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben ein Programm vorgestellt, das mit moderater Computerleistung das Halbraumproblem selbstkonsistent mit singulären Kernpotentialen löst. Die Speicheranforderungen liegen zwischen 60MB für die GaAs(110) Oberfläche und 170MB für GaAs(001), die Rechenzeiten zwischen 100min und 200min auf einer SUN Ultra 10 mit 300MHz.
Der nächste Schritt in Richtung dielektrischer Funktion besteht in der Erweiterung des Basissatzes, um höhere Energiebereiche beschreiben zu können. Wir erhoffen uns damit ebenfalls eine Verbesserung der Qualität der Grundzustandseigenschaften.

Literatur

[1] M.P.L. Sancho, J.M.L. Sancho, L. Rubio, Journal of Physics F, Metal Physics **15**, 851 (1985)

[2] J. Henk, W. Schattke, Computer Physics Comminications **77**, 69 (1993)

[3] D.G. Anderson, J. Assoc. Comput. Mach. **12**, 547 (1964)

[4] P.J. Feibelman, D.E. Eastman, Physical Review B **10**, 4932 (1974)

[5] P. Krüger, J. Pollmann, Physical Review B **38**, 10578 (1988)

URL: http://www.tp.cau.de/schattke/