Elektronen und Phononen mit Quanten-Monte-Carlo

Robert Bahnsen

Seminar der Theoretischen Physik
CAU Kiel 2001

Gliederung:

1. Einführung in Quanten-Monte-Carlo (QMC)
2. Phononen und Elektron-Phonon - Kopplung (GaAs)
3. Oberfläche (GaAs110)

Motivation

Experiment:

- Miniaturisierung der Halbleiterbauelemente
- Nanotechnologie

ab initio Theorie:

- Schrödingergleichung: $\hat{H}\Psi(1\ldots N) = E\,\Psi(1\ldots N)$
- Hartree-Fock, Configuration Interaction:
  $\hat{H}$ exakt, Ψ als Summe von Determinanten
- Dichtefunktionaltheorie (DFT):
  $\hat{H}$ im Prinzip exakt, aber Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[n]$ unbekannt (LDA, GGA)
- Selbstenergie: GW (Störungsrechnung für $\hat{H}$)
- QMC: Referenzmethode für Atome und Festkörper

Die QMC-Methode

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \int \frac{|\Psi|^2}{\int |\Psi|^2 \, d\vec{Y}'} \frac{H\Psi}{\Psi} \, d\vec{Y}$$

Random walk / Metropolis-Algorithmus:

$$\begin{aligned}
\vec{Y}_i{}' &= \vec{Y}_i + \delta \vec{Y}_i \text{ (Zufall)}, \quad \vec{Y} := (\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \\
q &= \min \left(\frac{|\Psi(\vec{Y}_i{}')|^2}{|\Psi(\vec{Y}_i)|^2}, 1 \right), \quad \xi \in [0; 1] \\
q &\geq \xi : \quad \vec{Y}_{i+1} = \vec{Y}_i{}', \quad q < \xi : \quad \vec{Y}_{i+1} = \vec{Y}_i
\end{aligned}$$

$$E = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} \frac{H(\vec{Y}_i)\Psi(\vec{Y}_i)}{\Psi(\vec{Y}_i)}, \qquad \sigma(E) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sqrt{\text{Var}\left(\frac{H\Psi}{\Psi}\right)}$$

Statistischer Mittelwert und Varianz: rein statistischer Fehler

Variationsansatz für Ψ $\rightarrow$ $E_0 \leq \min_{\lambda} \frac{\langle \Psi_\lambda | H | \Psi_\lambda \rangle}{\langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle}$ (Ritz)

Randbedingungen der Integration:

+ Normierbarkeit bei atomaren Systemen: $\int_{-\infty}^{\infty} d^3r$
+ 3D-Periodizität für Festkörper: $\int_{\Omega} d^3r$
+ 2D-Periodizität für Oberflächen: $\int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{\Omega_s} d^2r_{\|}$

QMC für Festkörper

- Simulationszelle Ω mit endlich vielen Teilchen
- Born-Oppenheimer - Näherung: $\hat{H} = \hat{H}(\{\vec{R}\})$
- nichtlokales Pseudopotential (Ga, As: Z=3, 5)
- Hamilton-Operator mit direkter Elektron-Elektron-Wechselwirkung:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{pp} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ee}$$

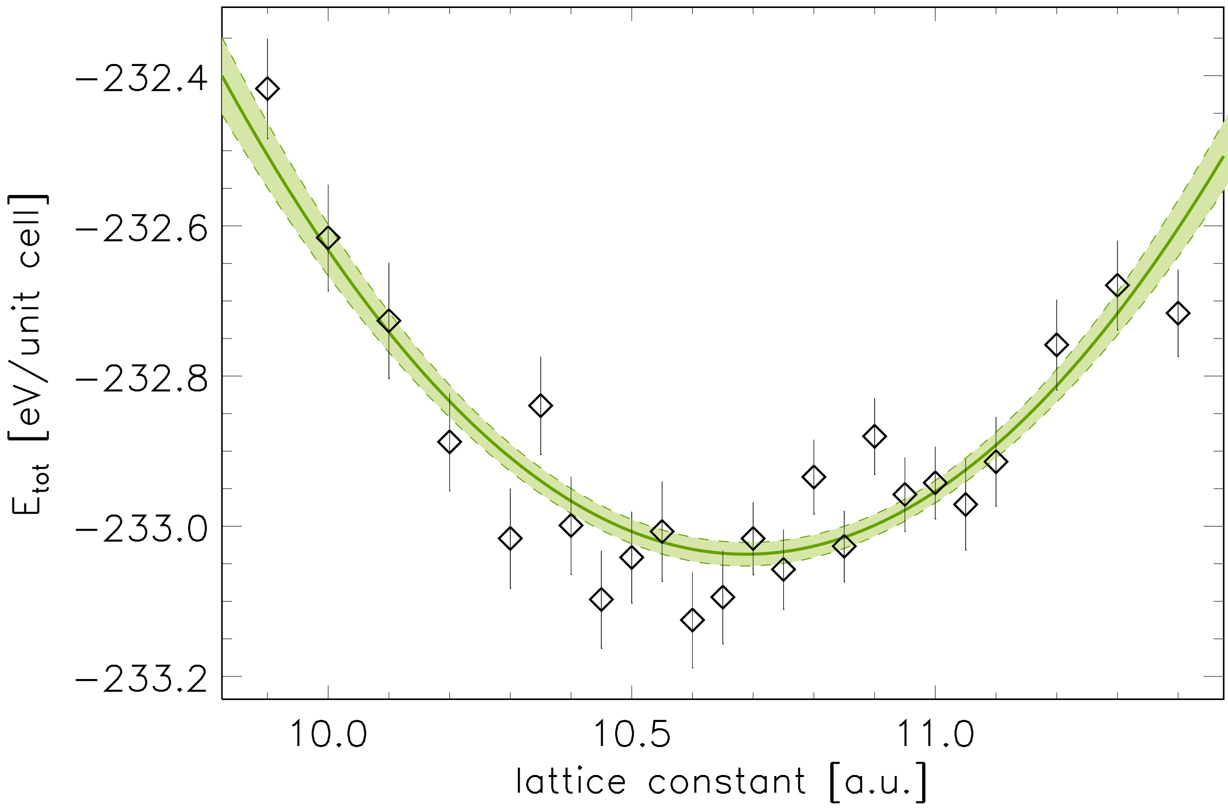
- Ewaldmethode mit homogenem Jellium zur Berechnung der Gittersummen $\sum_{\vec{R}_\nu} \dfrac{1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_\nu|}$
- Wellenfunktion: Slater-Jastrow-Ansatz $\Psi = \Psi_S \times \Psi_J$

$$\Psi(1 \ldots N) = \det(\phi_i(\vec{r}_j)) \times \exp\left[-\sum_{i,j} u(\vec{r}_{ij,\sigma_{ij}})\right]$$

- ϕ_i: lokalisierte Hybridorbitale, doppelt besetzt

Grundzustand von GaAs

Gesamtenergie gegen Gitterkonstante



	E_{atom} eV/uc	E_{tot} eV/uc	E_{bind} eV/uc	a_0 Bohr	B kbar
Experiment	−226.773	−233.43	−6.67	10.6831	756
	±0.030	±0.12	±0.09	±0.0001	±4
VMC nloc	−228.134	−233.04	−4.90	10.689	786
	±0.008	±0.08	±0.20	±0.080	±100
VMC loc	−226.56	−235.10	−8.54	10.13	673
	±0.01	±0.04	±0.05	±0.04	±50
LDA Ortiz (1992)			−8.16	10.41	
LDA Causà (1994)			−7.13	10.90	710
GGA BP Ortiz (1992)			−6.45	10.70	
GGA BP Causà (1994)			−5.76	10.92	680
INC Paulus (1996)			−6.20	10.67	770

Eckstein et al., PRB **54**, 5512 (1996)

2. Teil
Phononen und Elektron-Phonon - Kopplung

$$E(\lambda;\vec{R}\,) := \frac{\langle\Psi_\lambda|\hat{H}(\vec{R}\,)|\Psi_\lambda\rangle}{\langle\Psi_\lambda|\Psi_\lambda\rangle}$$

Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ und Gleichgewichtslage $\{\vec{R}^0\}$ des Kerngitters:

$$E_0^* := \min_{\lambda,R} E(\lambda;\vec{R}\,) =: E(\lambda=0;\vec{R}=\vec{R}^0)$$

Phononen:

$$\vec{R}_{\xi,\alpha} = \vec{R}^0_\alpha + u\,\vec{e}_{\xi,\alpha}$$

ξ: Phononenzweig

α: Kernindex

Angeregte Zustände:

$$|\Psi_\lambda\rangle := \hat{c}^\dagger_\lambda \hat{c}_i|\Psi_0\rangle \qquad \langle\vec{r}\,|\hat{c}^\dagger_i\rangle = \phi_i(\vec{r}\,)$$

$$\delta E_\lambda(\vec{R}\,) := E(\lambda;\vec{R}\,) - \min_\lambda E(\lambda;\vec{R}\,)$$

Optisches Deformationspotential:

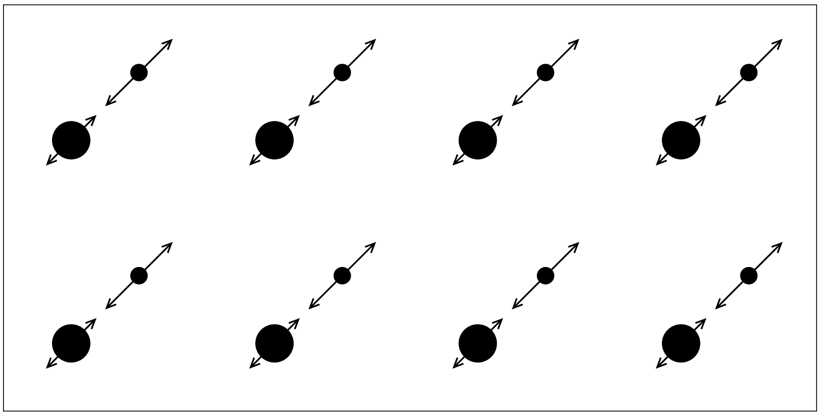
$$d_{\lambda,\xi} := \frac{d}{du}\delta E_\lambda(\vec{R}_0 + u\vec{e}_\xi)|_{u=0}$$

Frozen Phonon - Methode

Phononen:

- Kerngitter als System gekoppelter Oszillatoren
- Zerlegung in Normalschwingungen (Phononenzweige)
- Phononen als Quanten dieser Schwingungen

Optische Phononen im Grenzfall langer Wellenlänge:

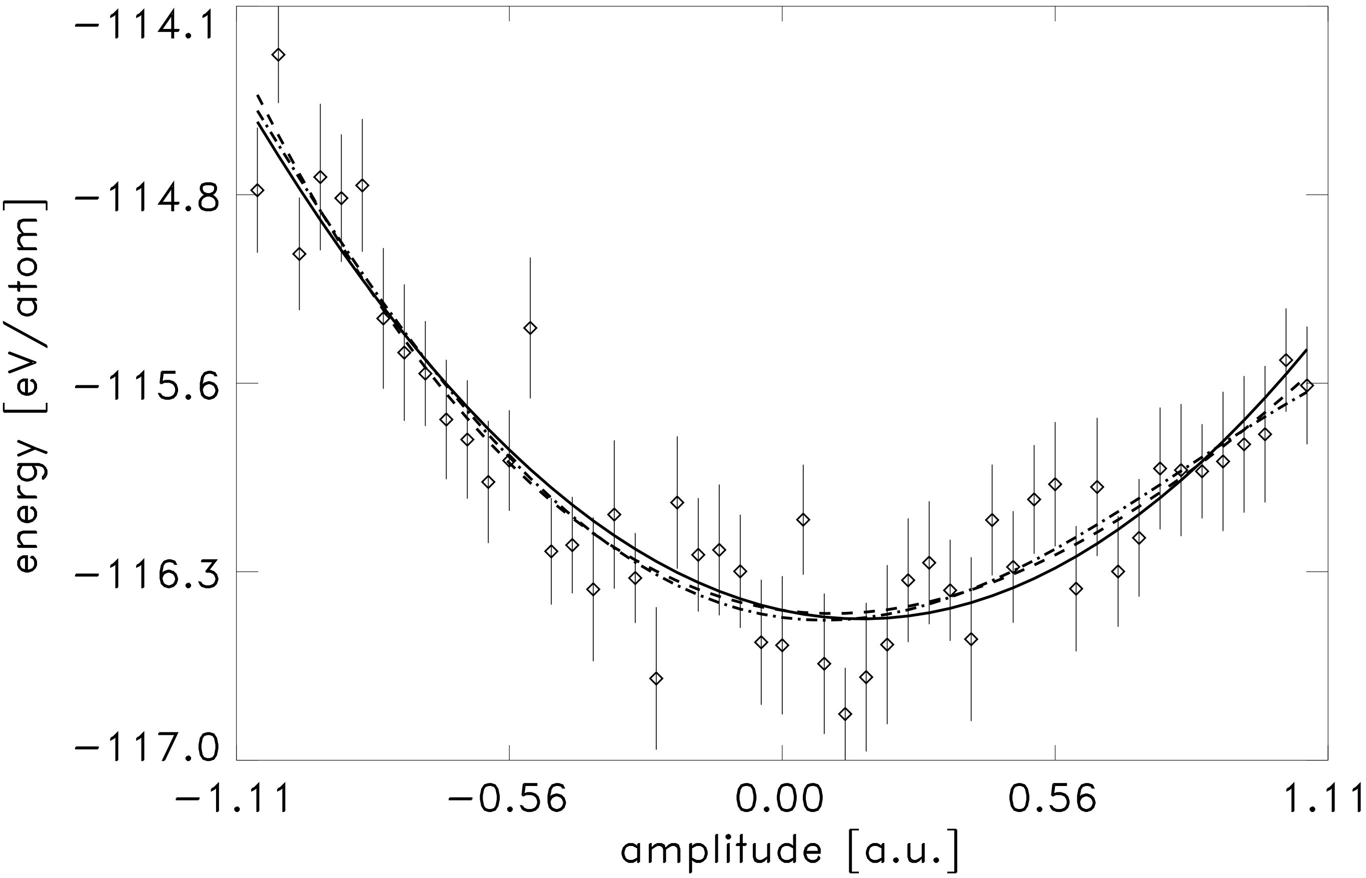


Gegenläufige Verschiebung der Untergitter, identisch in allen Einheitszellen

Taylorentwicklung in der Auslenkung u:

$$
\begin{aligned}
E(u) &= E_0^* + \frac{1}{2} D u^2 + \ldots \\
\omega^2 &= D/M, \quad M = \sqrt{M_{As} \cdot M_{Ga}}
\end{aligned}
$$

Optisches Phonon in GaAs



$u \in [u_-; u_+]$

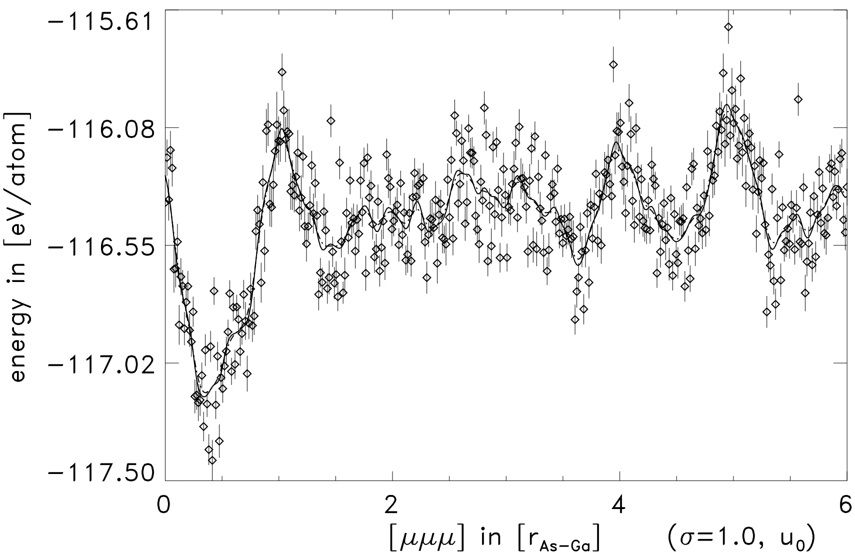
Fit	E_{min} [eV/Atom]	u_{min} [a.u.]	D [eV/a$_B^2$]	ω [meV]
harm.	-116,45	0,17	5,00(06)	32,2(02)
anharm.(3.)	-116,43	0,09	5,00(36)	32,2(12)
anharm.(4.)	-116,46	0,09	5,93(71)	35,0(21)

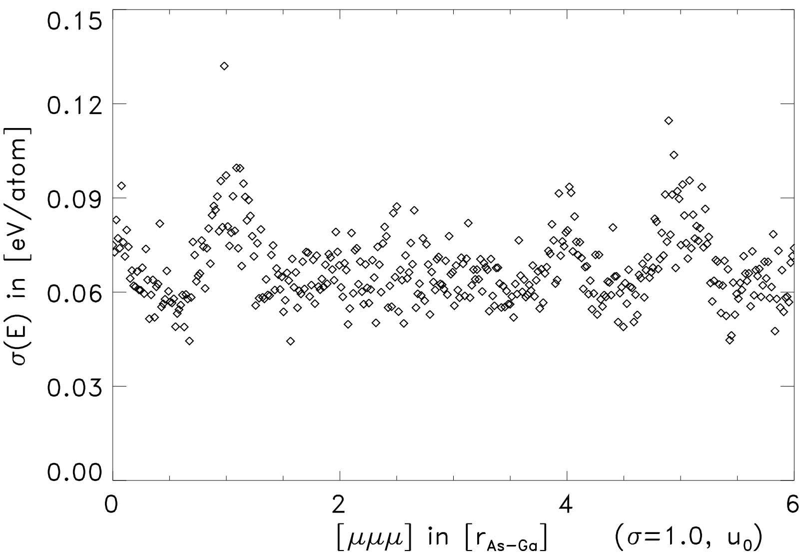
$\omega_{TO} = 33.6$ meV

Angeregte Zustände mit QMC

$$\Psi_{\mu\sigma} \text{ mit Gaußorbital } \phi_{\mu\sigma} = \left(\sqrt{2\pi\sigma^2}\right)^{-3} \exp\left[-\frac{(\vec{r}-\vec{\mu})^2}{2\sigma^2}\right]$$

Variation von $\vec{\mu}$ entlang [111]





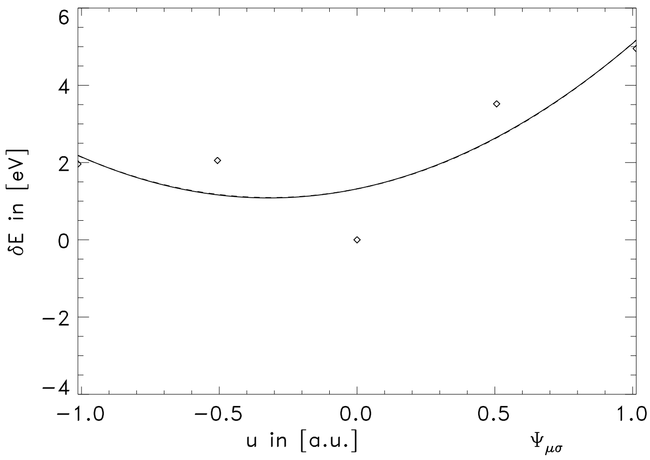
$E_0^* = -117,31$ eV/Atom

$\rightarrow$ $\delta E = 5,7$ eV/Elektron $\quad (\vec{\mu} = 0{,}41\ \vec{r}_{As-Ga}, \sigma_0 = 1{,}0)$

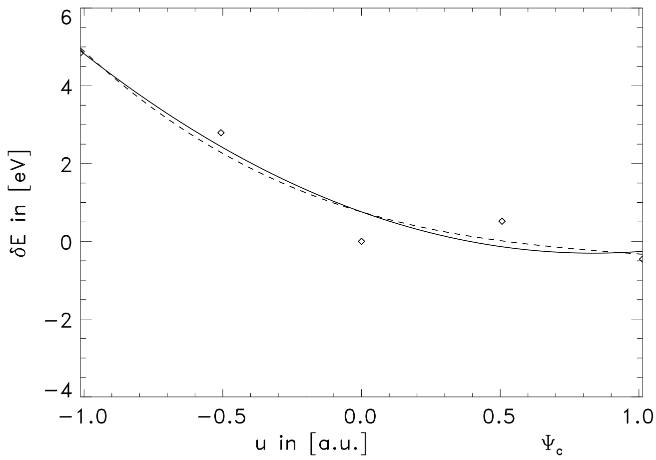
Optisches Deformationspotential

Änderung der Anregungsenergie in Abhängigkeit der Gitterauslenkung

$\Psi_{\mu\sigma}$ mit $\vec{\mu} = 0,41\ \vec{r}_{As-Ga}$



Ψ_c mit $\phi_c = const$



Deformationspotential: Ableitung als Differenzenquotient

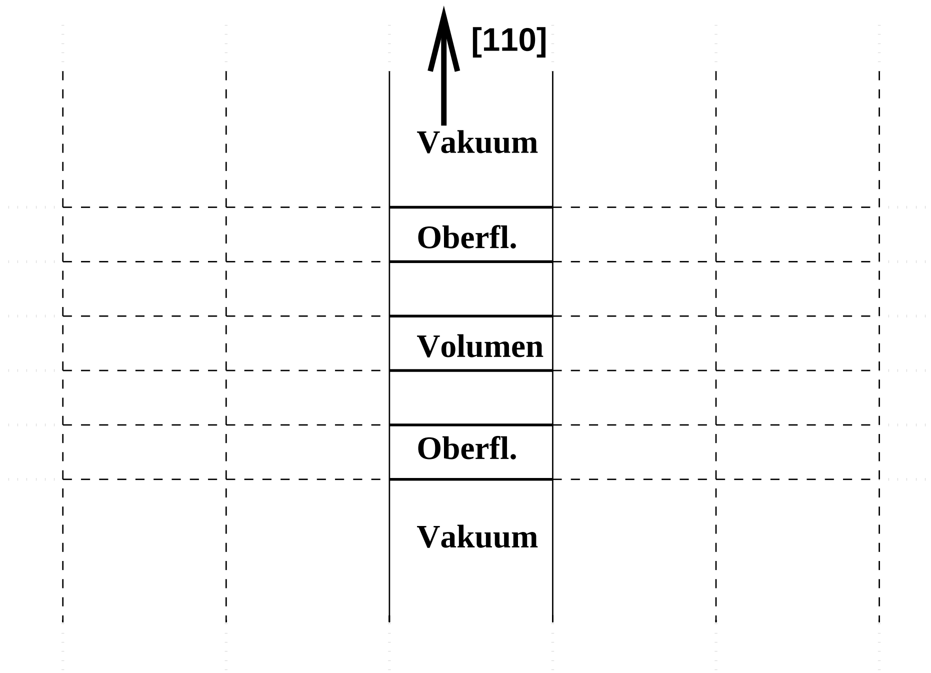
$$d_{\lambda,\xi} = \lim_{u\to 0} \frac{1}{u} \Big([E(\lambda; \vec{R}_0 + u\vec{e}_\xi) - E(\lambda = 0; \vec{R}_0 + u\vec{e}_\xi)] - [E(\lambda; \vec{R}_0) - E(\lambda = 0; \vec{R}_0)] \Big)$$

Ergebnis:

Ψ_λ	$\Psi_{\mu\sigma}$	Ψ_c	Ψ_G
$d_{\lambda,O}\,[eV/a_B]$	1,45(02)	-2,33(21)	-5,1(16)

3. Teil
QMC für Oberflächen

- Modell: dünne Schicht



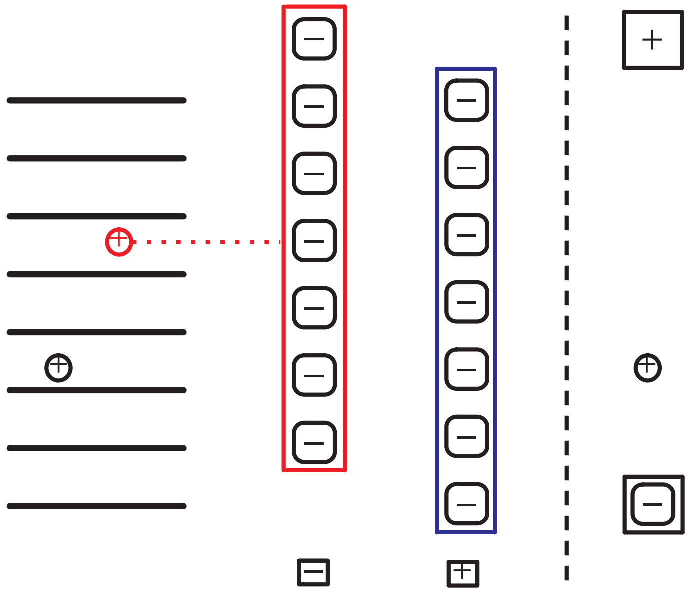
- Hamilton-Operator, Jellium, 2D-Ewald
- Finite size - Verhalten:
  Energie pro Atom in Abhängigkeit der Schichtdicke
- Wellenfunktion, Confinement
- Ergebnisse für GaAs(110)

Hamilton-Operator

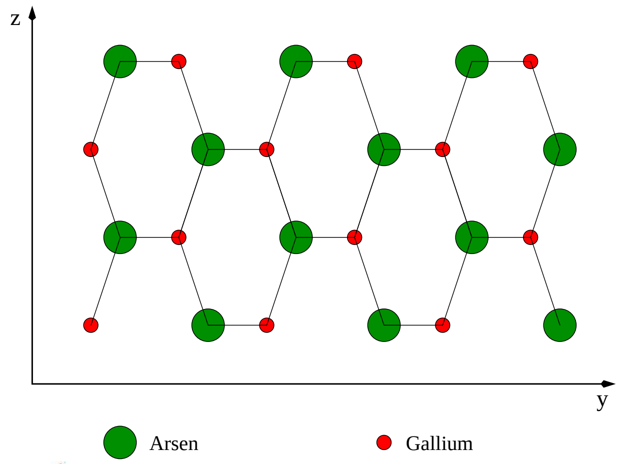
Schichtenaufgelöste 2D-Gittersummen

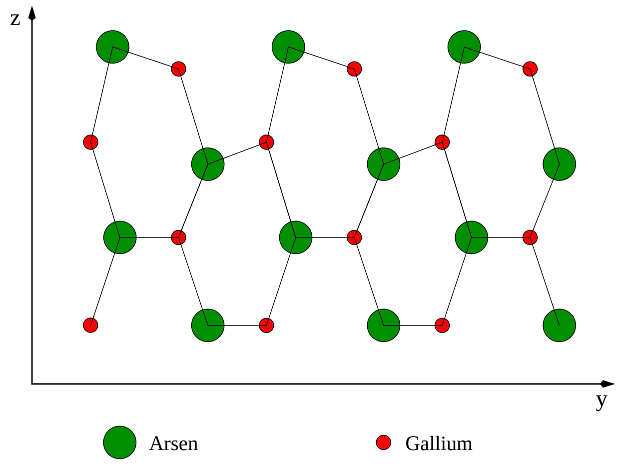
$$\sum_{\vec{R}_{||}^{\nu}} \frac{1}{|\vec{r}_\gamma - \vec{r}_{\gamma'} - \vec{R}_{||}^{\nu}|} + J = \frac{1}{|\vec{r}_{\gamma\gamma'}|} + v^s(\vec{r}_{\gamma\gamma'}) + \varphi^J(z_\gamma, z_{\gamma'})$$

J: Ortsfestes Jellium, v^s: 2D-Ewaldpotential, φ^J: Dipolbeitrag

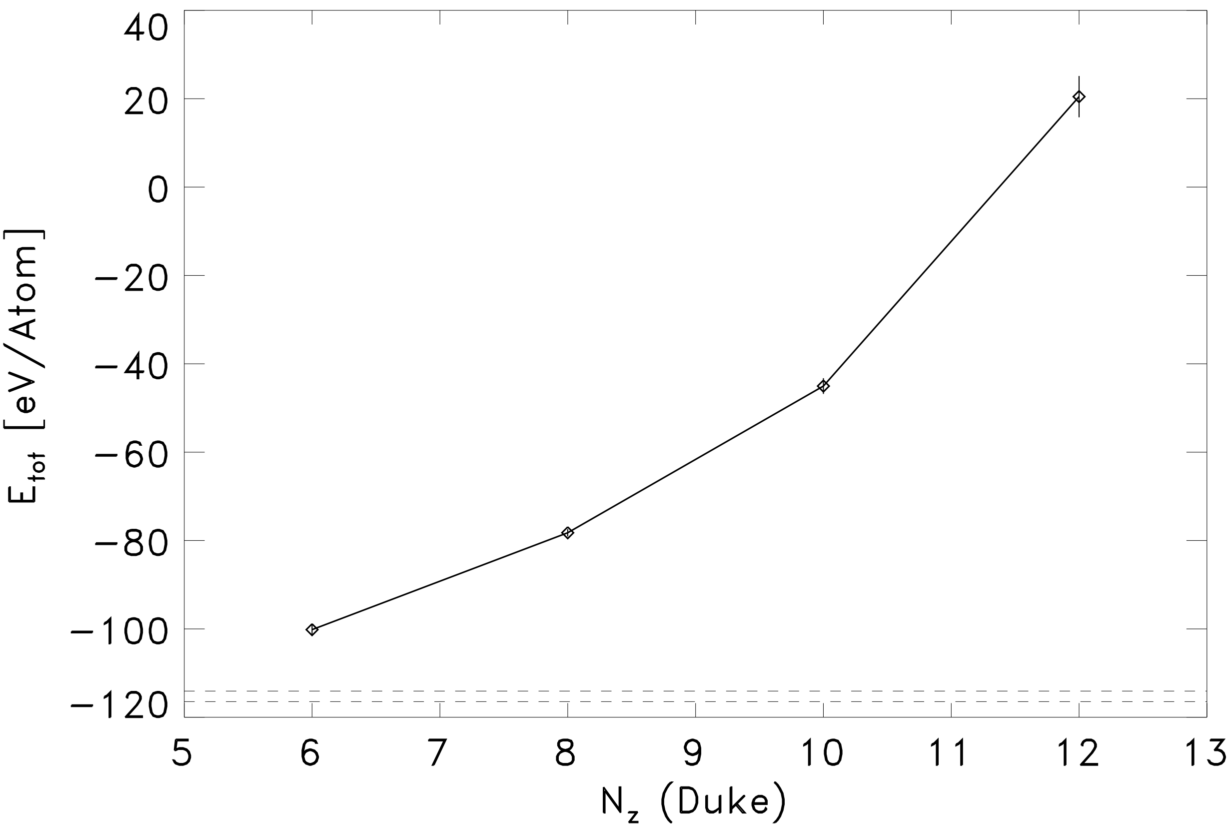


Geometrie: Ideal vs. Duke

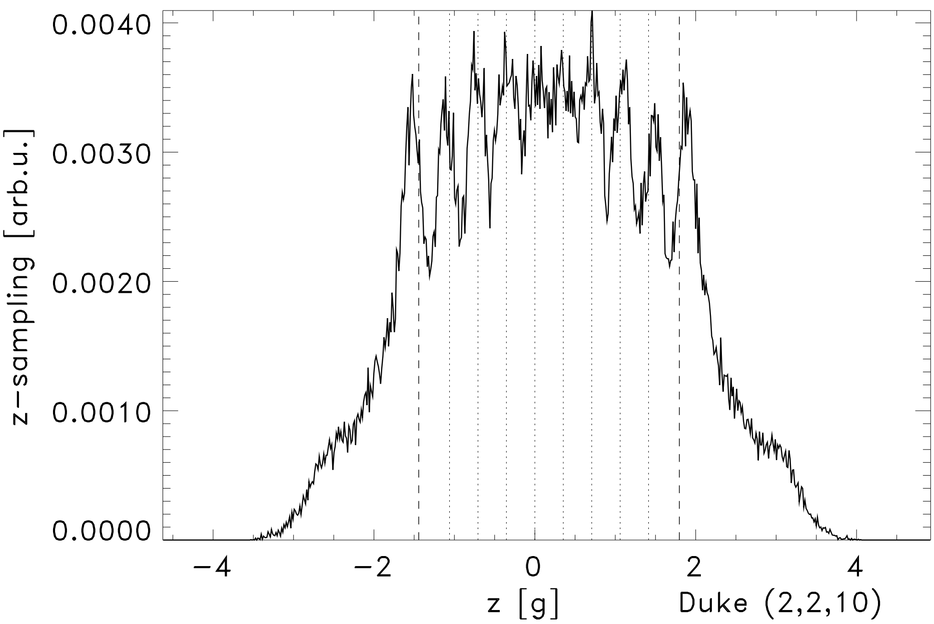




Finite size I



z-Dichte:

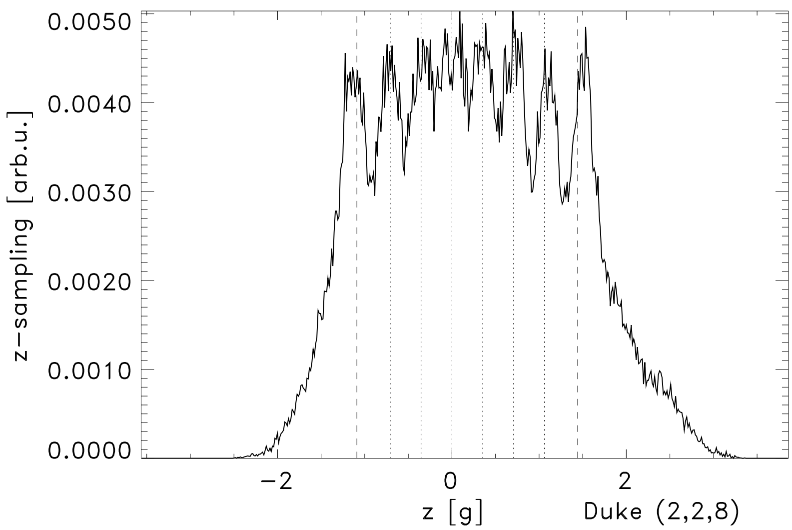


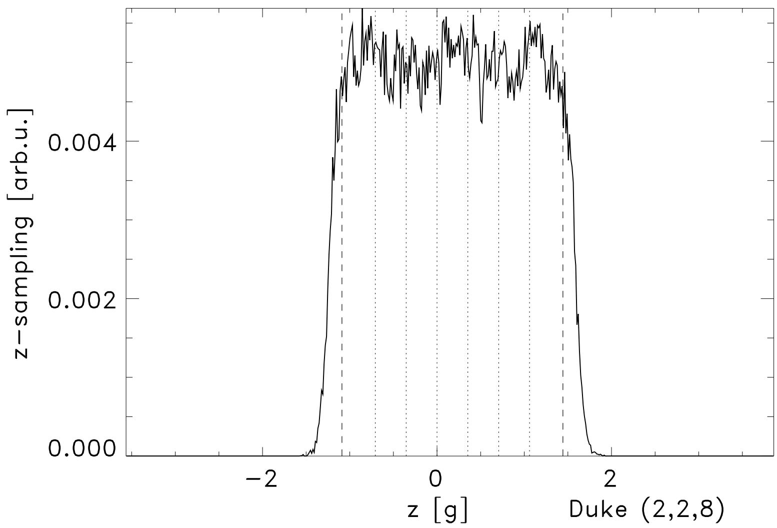
Confinement: Ansatz

$$\Psi_J(\{\vec{r}_{ij},\sigma_{ij}\},\{z_i\}) = \exp\,[\,-\sum_{i<j} u(\vec{r}_{ij},\sigma_{ij}) - \sum_i v_{cf}(z_i)]$$

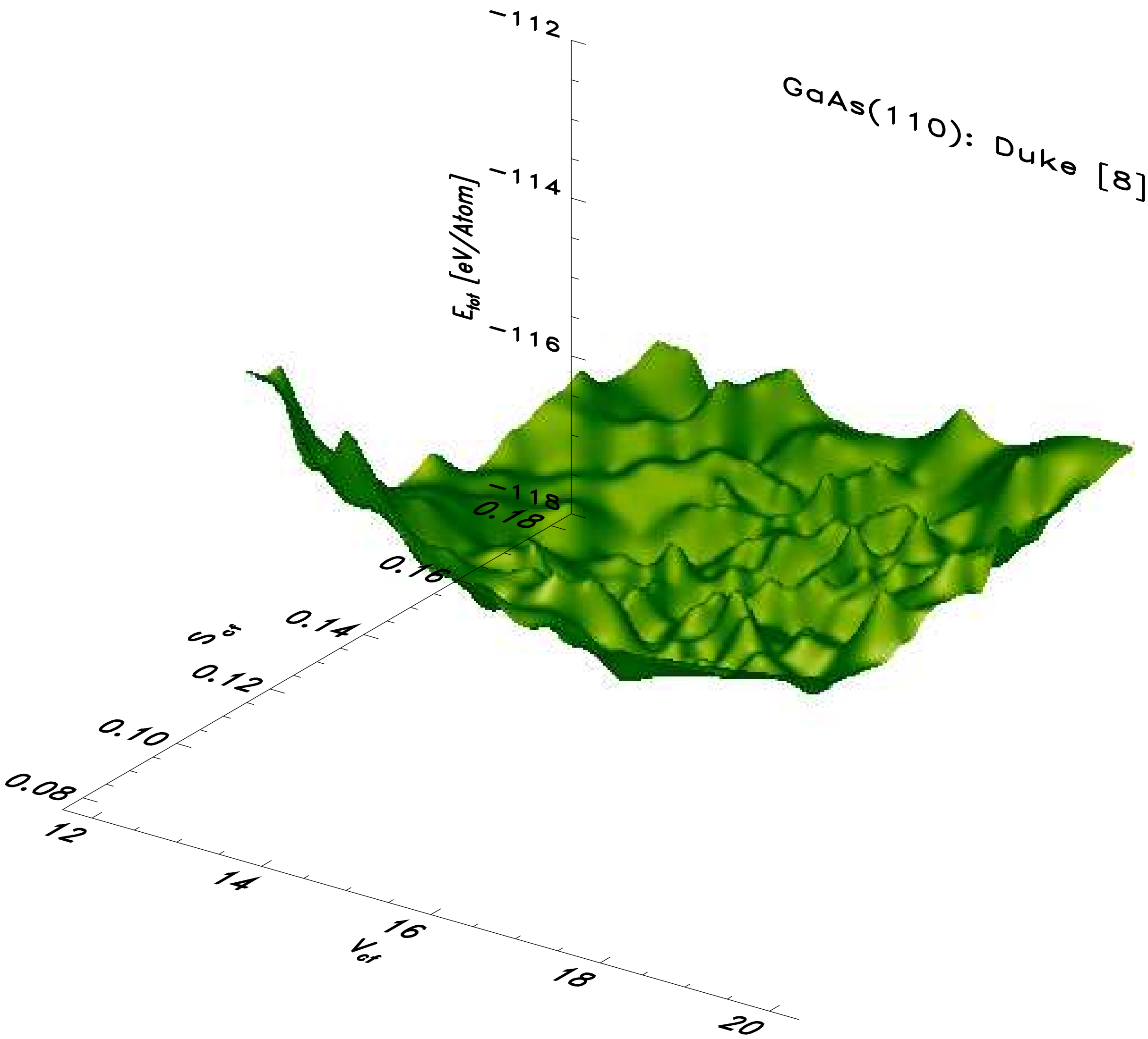
$$v_{cf}(z) = \epsilon\,\frac{1}{2}\,V_{cf}\,[\tanh\{S_{cf}(z - z_\epsilon + \epsilon\,L_{cf})\} + \epsilon] \quad \epsilon = \pm 1$$

Lokalisierung der Elektronendichte:



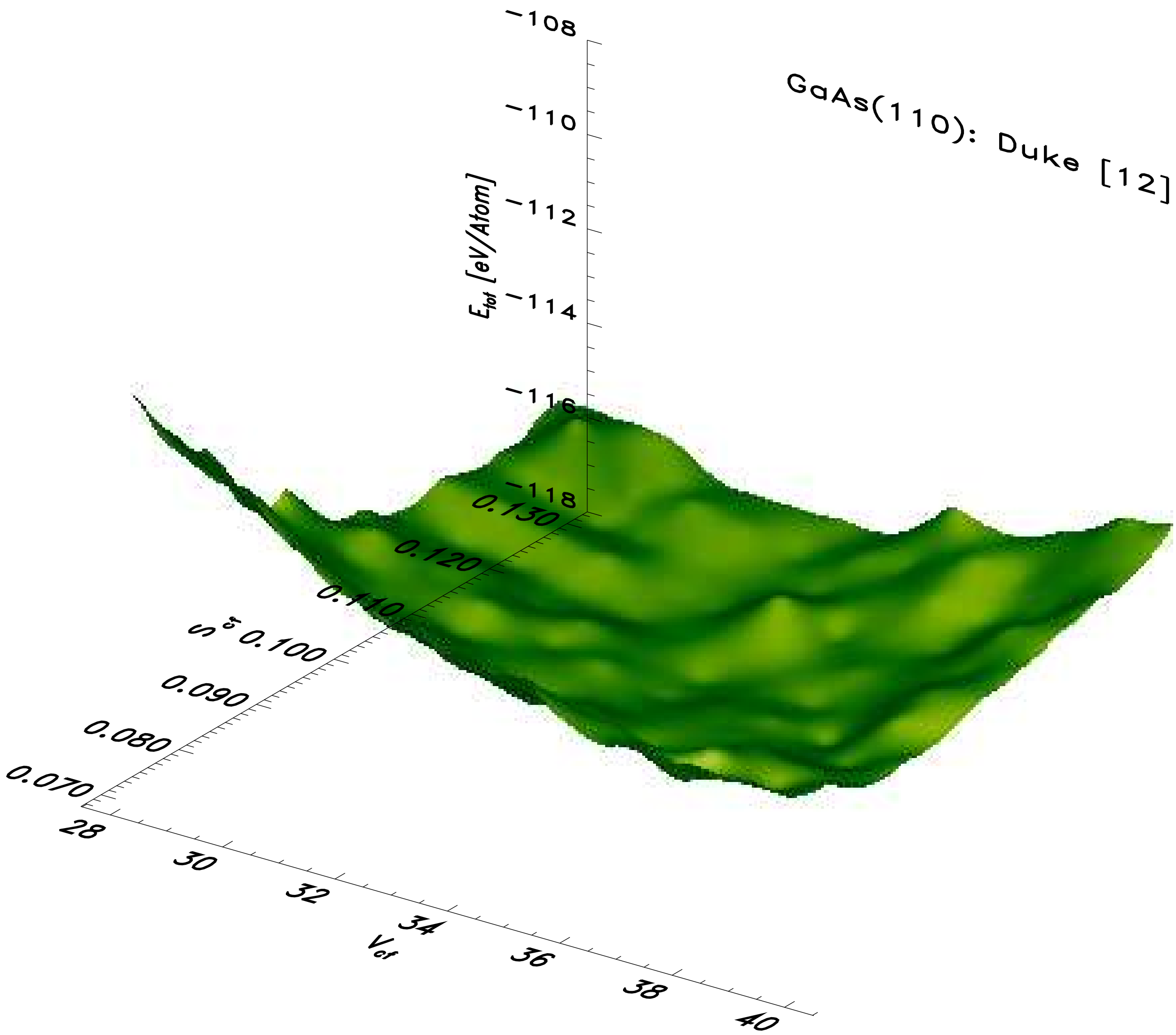


Confinement: Optimierung



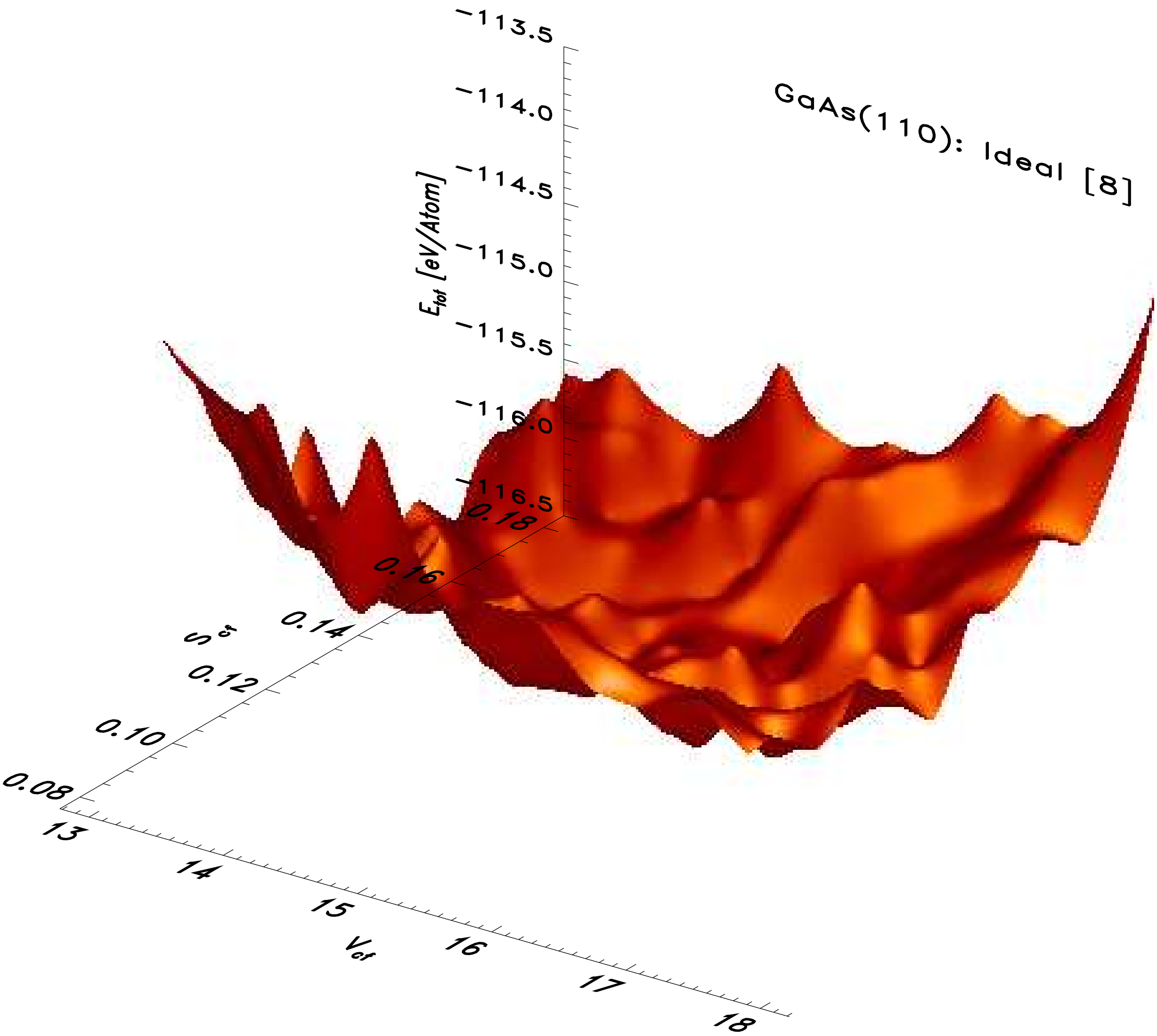
Duke, 256 Elektronen

Confinement: Optimierung



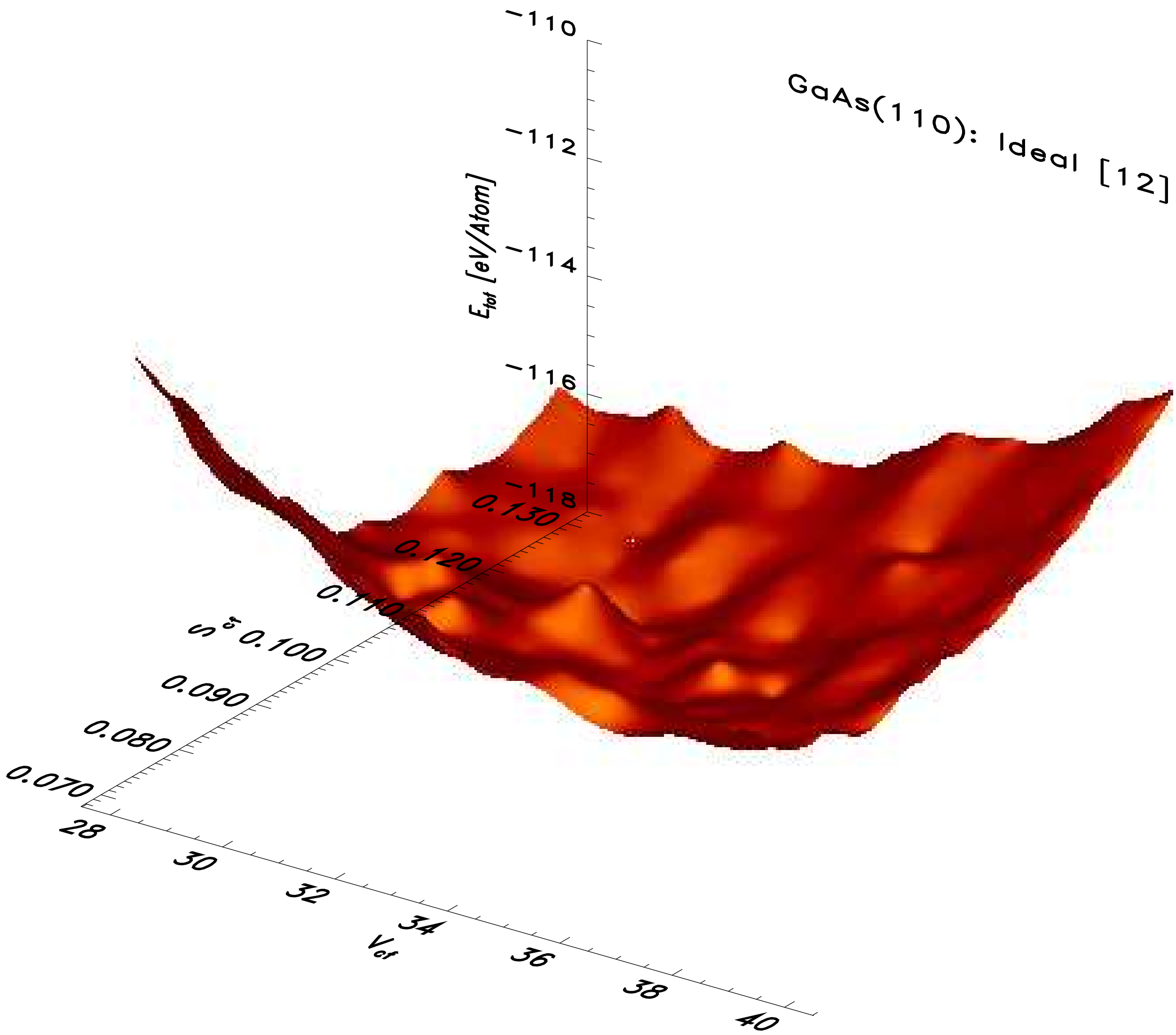
Duke, 384 Elektronen

Confinement: Optimierung



Ideal, 256 Elektronen

Confinement: Optimierung



Ideal, 384 Elektronen

Finite size II
und
Duke vs. Ideal

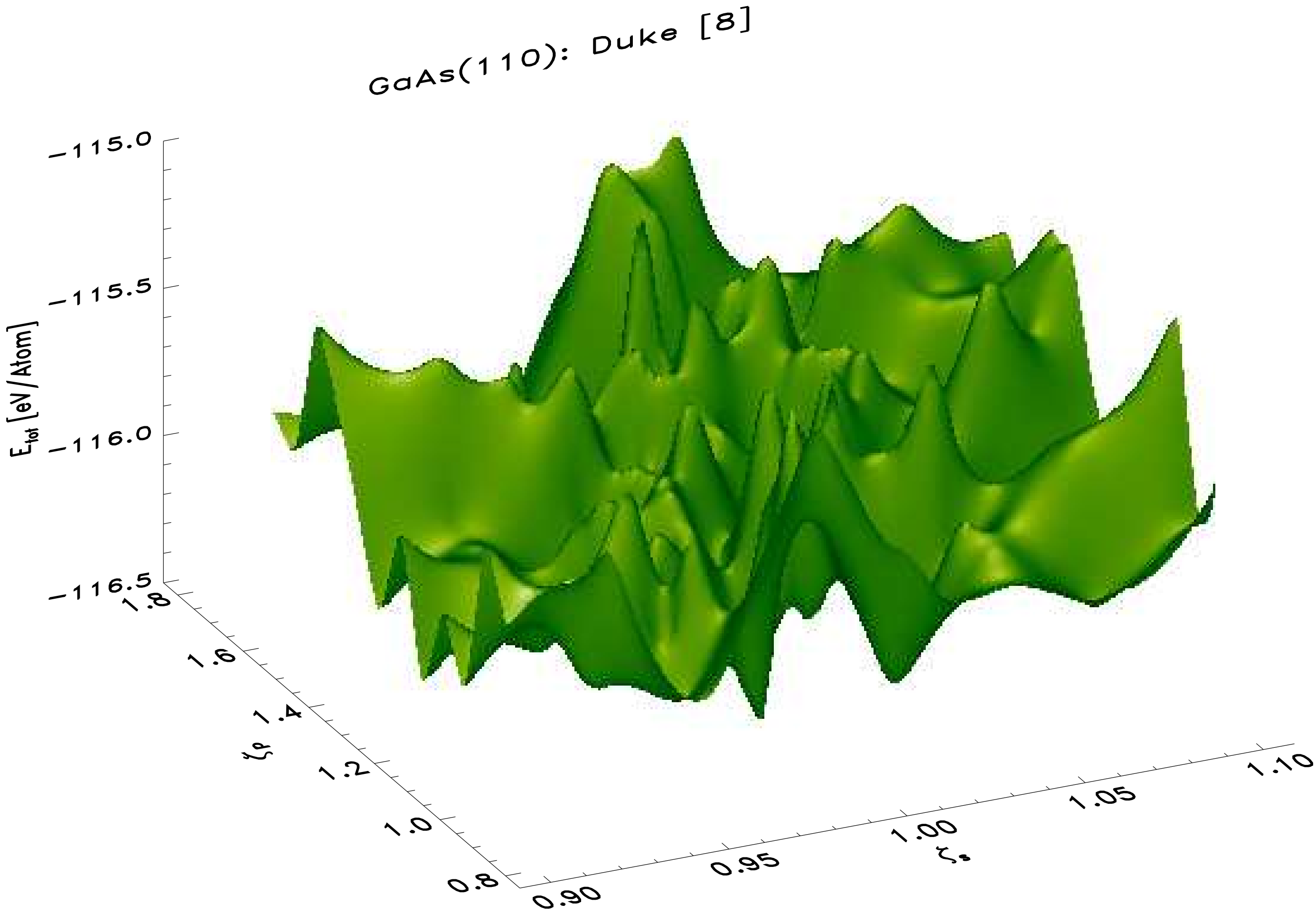
Methode	System	N_z	Energie [eV/Atom]
Exp.	Atom		-113.387
QMC	Atom		-114.067
QMC	Ideal(110)	8	-115.965
QMC	Duke(110)	8	-116.003
QMC	Ideal(110)	12	-116.238
QMC	Duke(110)	12	-116.258
QMC	2D-Volumen		-116.505
QMC	3D-Volumen		-116.520
Exp.	Volumen		-116.715

Statistischer Fehler: < 0.03 eV/Atom

- Oberflächen zwischen Atom und Volumen
- Korrektes Finite size - Verhalten in beiden Geometrien
- Duke-Modell $\leq$ Ideale Oberfläche

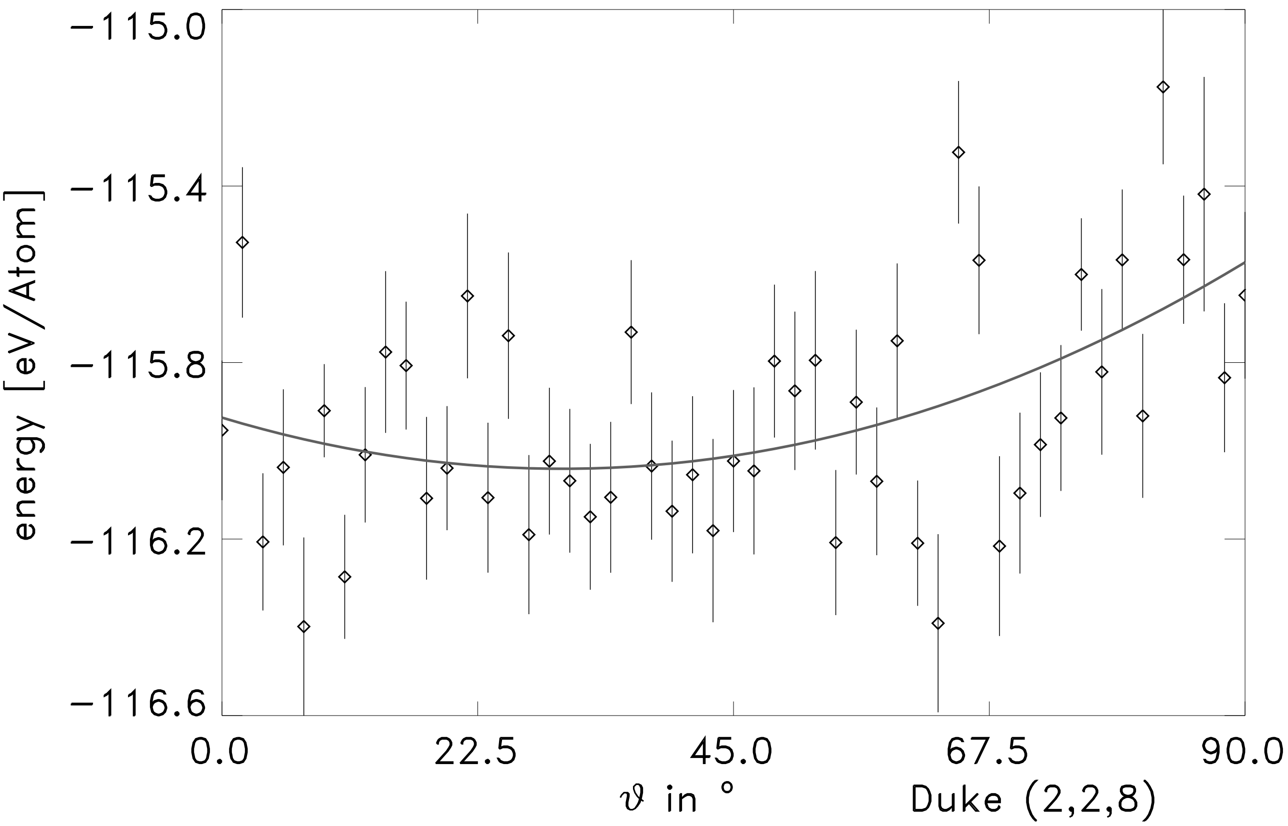
Orbitalparameter

Dangling bond - Zustand: Kontraktion des s- und p-Anteils



Orbitalparameter

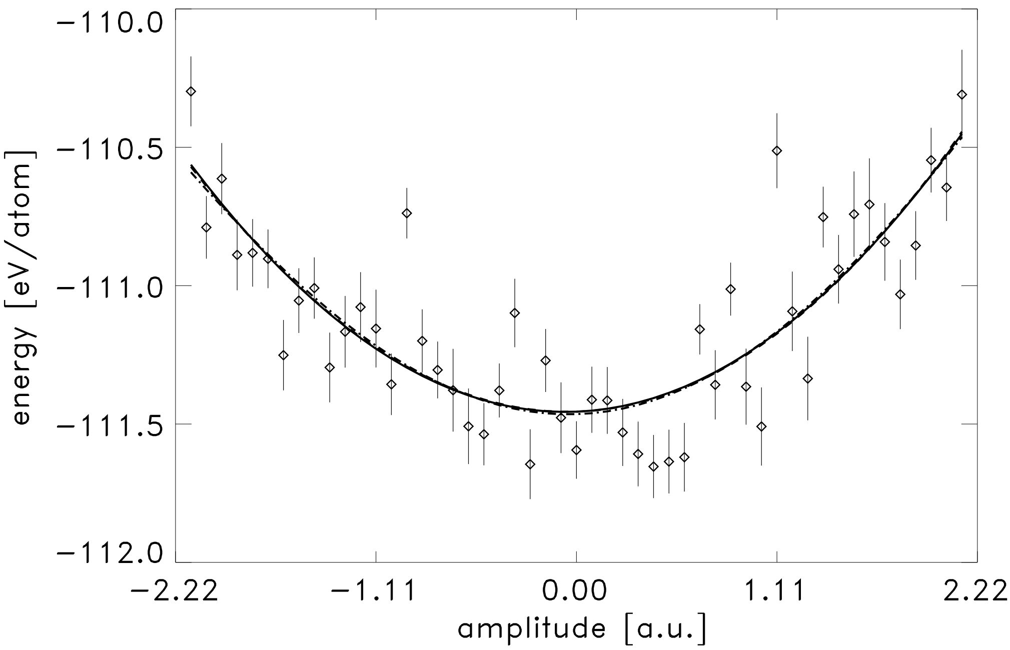
Dangling bond - Zustand: Dangling bond - Winkel ϑ



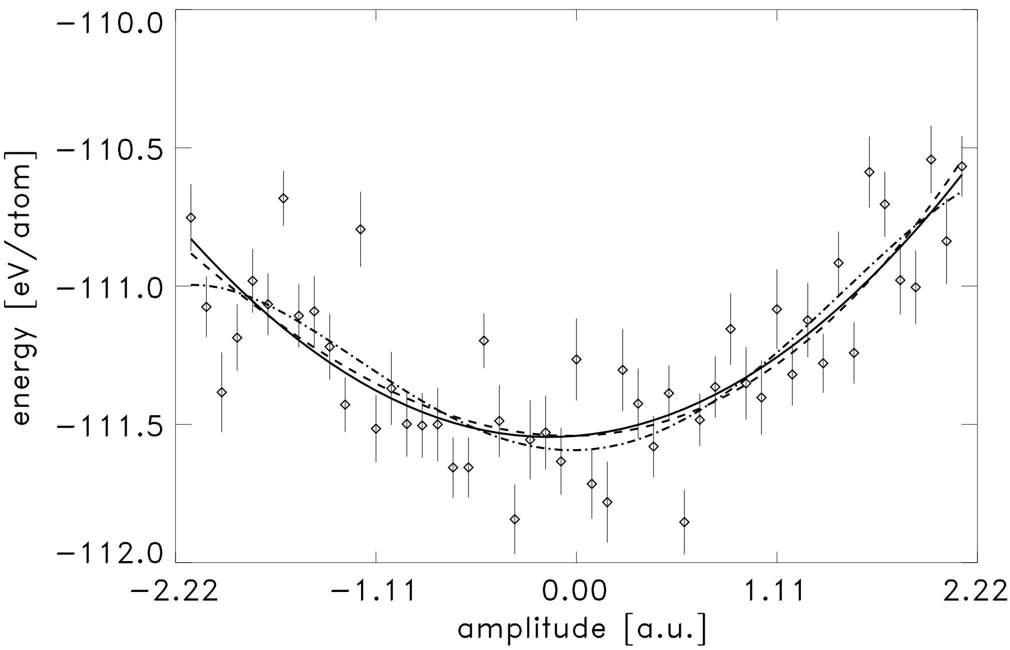
$$E^* = -116.013 \text{ eV/Atom} \quad @ \quad \vartheta = 29.45^o$$

Kernrelaxation

Auslenkung der As-Atome senkrecht zu As-Ga-Ketten ($z = const$)

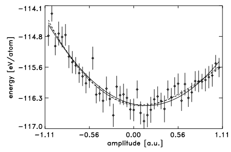


$\uparrow$ Ideal Duke $\downarrow$

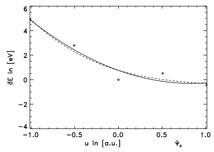


Zusammenfassung

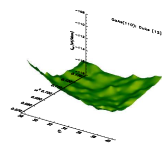
- Optisches Phonon in GaAs



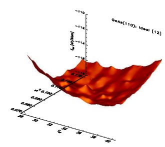
- Angeregte Zustände: erste Versuche



- Elektron-Phonon-Kopplung auflösbar
- Oberflächen: Finite size - Analyse



- Neuer Confinementterm in Ψ



- Vergleich Duke - Ideal

Ausblick

- Molekulardynamik, Kräfte
- Adsorbate
- Austausch-Korrelations-Funktional an der Oberfläche