

Ab-initio-Methoden zur Berechnung der
elektronischen Anregungseigenschaften von
Halbleitern und Isolatoren unter Berücksichtigung von
Vielteilchen-Effekten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Frank Fuchs, geb. Groth

geboren am 08.05.1980 in Jena

Gutachter:

1. Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Dr. Lucia Reining, École Polytechnique Palaiseau, Frankreich
3. Prof. Dr. Dr. h.c. Claudia Ambrosch-Draxl, Universität Leoben, Österreich

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 27.11.2008

Tag der öffentlichen Verteidigung: 11.12.2008

Meiner Familie

Absorb what is useful,
Discard what is not,
Add what is uniquely your own.

Bruce Lee

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Das Vielelektronen-Problem	3
2.1.1	Quantenfeldtheoretische Beschreibung	4
2.1.2	Quasiteilchen-Bild	5
2.2	Methode der Green'schen Funktionen	6
2.2.1	Spektraldarstellungen	8
2.2.2	Hedin's Gleichungssystem	9
2.2.3	Response-Funktionen	13
2.2.4	Erwartungswerte	13
2.2.5	Darstellungen	14
2.2.6	Makroskopische dielektrische Funktion	16
2.3	Approximationen	18
2.3.1	<i>GW</i> -Approximation	18
2.3.2	Quasiteilchen-Approximation	20
2.3.3	Von der Vierpunkt-Polarisation zur makroskopischen DF	23
2.4	Dichtefunktionaltheorie	27
2.4.1	Hohenberg-Kohn-Theoreme	27
2.4.2	(Verallgemeinerter) Kohn-Sham-Ansatz	28
2.4.3	XC-Funktional	30
2.4.4	Verbindungen zur Vielteilchen-Störungstheorie	31
2.4.5	DFT-Bandstrukturen	32
2.5	Implementation	33
3	Methodische Entwicklungen	35
3.1	Einteilchen-Anregungen	35
3.1.1	gKS-Schemata als Ausgangspunkt der G_0W_0	36
3.1.2	HSE03 als Ausgangspunkt partiell selbstkonsistenter GW-Schemata	41
3.1.3	Quasiteilchen-Wellenfunktionen	45
3.1.4	Zusammenfassung	47
3.2	Zweiteilchen-Anregungen: Exzitonen	48
3.2.1	Exzitonisches Eigenwertproblem mit variablen \mathbf{k} -Punkt-Gewichten	49
3.2.2	Optimierte Abtastung des \mathbf{k} -Raumes	53
3.2.3	Iterative Diagonalisierung zur Untersuchung isolierter Exzitonen	55
3.2.4	<i>Ab-initio</i> -Berechnung Wannier-Mott-artiger Exzitonen	58
3.2.5	Zusammenfassung	65
4	Indiumnitrid	67
4.1	Quasiteilchen-Bandstruktur	67
4.1.1	Probleme der theoretischen Beschreibung	67
4.1.2	InN-Bandstruktur	68

4.1.3	Vergleich von Theorie und Experiment	70
4.2	Optische Eigenschaften	74
4.2.1	Exzitonen-Anregungen nahe der Absorptionskante	75
5	Indiumoxid	81
5.1	Grundzustandseigenschaften	81
5.1.1	Strukturen	81
5.2	Anregungseigenschaften	82
5.2.1	Quasiteilchen-Bandstruktur	83
5.2.2	Vergleich von Theorie und Experiment	84
5.2.3	Auswirkungen einer effektiven n-Dotierung	86
5.2.4	Optische Eigenschaften	87
	Zusammenfassung und Ausblick	89
A	Anhang	A-1
A.1	Transformationen, Darstellungen, Identitäten	A-1
A.1.1	Fourier-Transformationen	A-1
A.1.2	Bloch-Darstellung	A-2
A.1.3	Identitäten	A-2
A.1.4	Matsubara-Formalismus	A-2
A.1.5	Spektraldarstellungen	A-4
A.2	Effekte	A-6
A.2.1	p - d -Abstoßung	A-6
A.2.2	Burstein-Moss-Effekt	A-6
A.3	Numerische Details	A-7
A.3.1	Numerische Details der GW -Rechnungen	A-7
A.3.2	Numerische Details der BSE-Rechnungen	A-7
A.3.3	Konvergenzparameter	A-8
	Literatur	91

1 Einleitung

The future is in the hands of those who explore ... and from all the beauty they discover while crossing perpetually receding frontiers, they develop for nature and for humankind an infinite love.

Jacques-Yves Cousteau

Das erklärte Ziel der Physik ist die Beschreibung aller reproduzierbar beobachtbaren Eigenschaften und Vorgänge der Natur. Im Rahmen der „klassischen“ Theorien zur Mechanik, der Elektro- und Thermodynamik sind die durch den Menschen im Alltag wahrnehmbaren physikalischen Phänomene weitestgehend vollständig beschrieben. Die technologische Nutzung der mit diesen Theorien dargelegten Prinzipien verändert seit Jahrhunderten den Alltag und die Realität der Menschheit und erweist sich bei näherer Betrachtung als eine, wenn nicht sogar die wesentliche Triebfeder gesellschaftlicher Fortentwicklung. Die Vorstellung, dass die Anfang und Mitte des letzten Jahrhunderts begründeten „nichtklassischen“ Gebiete der Quanten- und Gravitationsphysik einmal vergleichbare Auswirkungen zeigen werden, bedarf keiner nennenswerten Phantasie, zumal quantenphysikalische Effekte schon heute, wenn auch ihrer Natur gemäß wenig offensichtlich, eine enorme Bedeutung im Alltag zahlreicher Menschen besitzen. Durch ihren Einfluss auf Schlüsseltechnologien, wie die vor nahezu exakt 50 Jahren begründete Mikroelektronik, gilt dies insbesondere für die durch quantenmechanische Phänomene bestimmte Festkörperphysik, auf deren Gebiet sich die hier vorgelegte Arbeit bewegt.

Die moderne Festkörpertheorie bedient sich heute vielfach der durch die rasche Fortentwicklung der Mikroelektronik erschlossenen Möglichkeiten und strebt mit Hilfe numerischer Methoden eine akkurate Beschreibung der Eigenschaften „echter“ Materialien an. Dabei besteht der langfristige Anspruch darin, eine für beliebige Materialien vorhersagekräftige Beschreibung ausgehend von den grundlegenden Prinzipien der Quantenmechanik zu liefern, was unter dem Begriff der *ab-initio*-Methoden zusammengefasst wird. Der Vielteilchen-Charakter der betrachteten Systeme wirkt hierbei jedoch als grundlegende Komplikation und verbietet aufgrund des numerischen Aufwands, außer für sehr kleine Systeme (Atome, kleine Moleküle), eine direkte Lösung des Vielteilchen-Problems. Zudem sind die mit der Wechselwirkung vieler Teilchen verbundenen begrifflichen Schwierigkeiten enorm, da sich derartige Phänomene faktisch vollständig der Alltagswahrnehmung entziehen. Dies gilt selbst für eine Vielzahl experimenteller

Beobachtungen an Festkörpern, welche erfolgreich im Bild eines „effektiven“ Teilchens interpretiert werden können. Das von Landau [1] vorgeschlagene Konzept der Quasiteilchen baut hierauf auf und sucht im Kern nicht länger nach einer vollständigen Lösung des Vielteilchen-Problems, sondern vielmehr nach einer effektiven Beschreibung der Anregungseigenschaften des Systems.

Im Rahmen des von Hedin [2, 3] mit Hilfe der Methode der Green’schen Funktionen der Vielteilchen-Störungstheorie abgeleiteten fundamentalen Gleichungssystems gelingt es tatsächlich, das Vielteilchen-Problem auf ein effektives Einteilchen-Problem zu reduzieren. Zusammen mit der ebenfalls von Hedin vorgeschlagenen *GW*-Approximation der Selbstenergie und der Quasiteilchen-Näherung lässt sich daraus ein praktikables Schema zur Berechnung der Anregungseigenschaften von Festkörpern ableiten, dessen Umsetzung aktuelles Forschungsgebiet ist, zu welchem auch diese Arbeit beitragen soll.

Infolge der heute zur Verfügung stehenden Rechenleistung moderner Computer ist es möglich und notwendig, zahlreiche mit Rücksicht auf die numerische Umsetzung vorgeschlagene Näherungen neu zu bewerten und gegebenenfalls zu überdenken, wofür die durch die Verfügbarkeit von All-Elektronen-Implementationen des *GW*-Schemas aufgeworfene Diskussion um den Einfluss der Pseudopotential-Näherung [4–6] ein gutes Beispiel bietet. Die hier vorliegende Arbeit verfolgt ähnliche Ziele und widmet sich zu gleichen Teilen der Entwicklung und Untersuchung von Methoden zur Berechnung der elektronischen Anregungseigenschaften von Halbleitern und Isolatoren sowie der Anwendung eben dieser Methoden auf die aus physikalischer und technologischer Sicht interessanten Materialien InN und In₂O₃.

Nach der Darstellung der theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 konzentriert sich Kapitel 3 auf die methodischen Weiterentwicklungen. Dabei werden in Abschnitt 3.1 zunächst verschiedene, von ihrem Grundtyp her als Approximationen der Selbstenergie motivierbare, Austausch-Korrelations-Funktionale auf ihre Eignung als Alternative zu den üblicherweise als Ausgangspunkt für die Berechnung von Quasiteilchen-Energien verwendeten Funktionalen LDA und GGA untersucht. Die im darauffolgenden Abschnitt 3.2 entwickelten Methoden dienen der Untersuchung von Zweiteilchen-Anregungen, wobei das Hauptaugenmerk auf einer numerisch effizienten Berechnung Wannier-Mott-artiger Exzitonen-Anregungen liegt. In den anschließenden Kapiteln 4 und 5 werden die Materialien InN und In₂O₃, auch unter Rückgriff auf die in Kapitel 3 entwickelten Methoden und im steten Vergleich zum Experiment, untersucht.

2 Grundlagen

Wer hohe Türme bauen will, muß lange
beim Fundament verweilen.

Anton Bruckner

Festkörper sind Vielteilchen-Systeme wechselwirkender Elektronen und Atomkerne, deren grundlegende Beschreibung – aufgrund ihrer Natur – nur durch eine quantenfeldtheoretischen Behandlung gelingen kann. Im Folgenden soll das theoretische und numerische Fundament der vorliegenden Arbeit, bestehend aus Vielteilchen-Störungstheorie (MBPT von *many-body perturbation theory*) und Dichtefunktionaltheorie (DFT), kurz skizziert werden.

2.1 Das Vielelektronen-Problem

Als grundlegende Näherung für die folgenden Ausführungen soll, wie 1927 durch Born und Oppenheimer [7] vorgeschlagen, die Dynamik der Elektronen von der der Atomkerne separiert werden. Als Rechtfertigung hierfür dient das geringe Verhältnis von Elektronen- zu Protonenmasse ($m_0/m_p = 1/1836$), welches zu einer weitgehenden Trennung der für die jeweiligen Anregungen relevanten Energiebereiche führt. Dies ermöglicht die isolierte Behandlung der Elektronen innerhalb des durch die Wechselwirkung mit dem starren Gitter von Atomkernen hervorgerufenen Potentials. Die erreichte Vereinfachung des Vielteilchen-Problems ist erheblich, da nur noch Elektronen – also Teilchen einer Teilchensorte – betrachtet werden müssen. Für sehr niederenergetische elektronische Anregungen mit Energien im Bereich der Phononen-Schwingungen muss diese Näherung jedoch überdacht bzw. korrigiert werden.

Im Folgenden seien Effekte des Spins der Elektronen und Kerne vernachlässigt und die Spinvariablen aller Teilchen unterdrückt. Für die in dieser Arbeit betrachteten diamagnetischen Materialien stellt dies keine wesentliche Einschränkung dar, da aufgrund des vergleichsweise geringen Atomgewichtes der beteiligten chemischen Elemente die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine untergeordnete Rolle spielt. Im Fall verschwindender äußerer elektromagnetischer Felder lässt sich dann der Hamilton-Operator des verbleibenden elektronischen Problems,

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (2.1)$$

in die Bestandteile der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T} , der Elektron-Elektron-Wechsel-

wirkung \hat{U} und der Elektron-Kern-Wechselwirkung \hat{V} aufteilen. Dabei entspricht Letztere der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, vermittelt durch das elektronische Einteilchen-Potential

$$v_{\text{ion}}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_s\}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_s \frac{Z_s e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|}, \quad (2.2)$$

wobei die Kernpositionen durch \mathbf{R}_s und die Kernladungszahlen durch Z_s beschrieben werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet der Erwartungswert der Stromdichte [8], womit die Vernachlässigung des durch die Stromdichte erzeugten Anteils der Elektron-Elektron-Wechselwirkung gerechtfertigt scheint. Damit reduziert sich auch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander auf ihren elektrostatischen Anteil, entsprechend dem Zweiteilchen-Potential

$$v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (2.3)$$

2.1.1 Quantenfeldtheoretische Beschreibung

Ausgehend von den Wechselwirkungen (2.2) und (2.3) kann nun der Hamilton-Operator des elektronischen Problems konstruiert werden. Dies geschieht, aufgrund der großen Teilchenzahlen, sinnvollerweise im Rahmen und nach den Regeln der zweiten Quantisierung [9]. Die Feldoperatoren $\Psi(\mathbf{r})$ und $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ müssen dabei für Fermionen den folgenden Antikommutationsregeln gehorchen:

$$[\Psi(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.4a)$$

$$[\Psi(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}')]_+ = 0, \quad [\Psi^\dagger(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = 0. \quad (2.4b)$$

Wird durch Übergang ins Heisenberg-Bild mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators $U(t - t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$ die Zeitabhängigkeit vollständig von den Zuständen auf die Operatoren verlagert,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \Psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \quad (2.5)$$

so bleiben die Antikommutationsregeln aus (2.4) zumindest für gleichzeitige Feldoperatoren gültig. An die Stelle der Schrödinger-Gleichung für die Zustände tritt die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} A(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A(t) + [A(t), \hat{H}], \quad (2.6)$$

welche die Zeitentwicklung der Operatoren $A(t)$ im Heisenberg-Bild bestimmt. Aufbauend auf den Feldoperatoren lassen sich beliebige Ein- und Zweiteilchen-Operatoren¹,

$$\hat{O}^{(1)}(t) = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) o^{(1)}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.7a)$$

$$\hat{O}^{(2)}(t) = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1, t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2, t) o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_2, t) \Psi(\mathbf{r}_1, t), \quad (2.7b)$$

in den Formalismus der zweiten Quantisierung übertragen, wobei $o^{(1)}(\mathbf{r})$ und $o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ den Operatoren in „erster Quantisierung“ entsprechen. Für die Beiträge zum elektronischen Hamilton-Operator ergibt sich somit aus den in (2.2) und (2.3) definierten Wechselwirkungen:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \Delta \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.8a)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1, t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2, t) v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_2, t) \Psi(\mathbf{r}_1, t), \quad (2.8b)$$

$$\hat{V} = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) v_{\text{ion}}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_s\}) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.8c)$$

Dabei kann der letzte Term (2.8c) auch alternativ durch Zusammenfassung der Feldoperatoren zum Operator der Elektronendichte $n(\mathbf{r}, t) = \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)$ umformuliert werden. Die bislang ausgeschriebene parametrische Abhängigkeit des ionischen Potentials von den Kernkoordinaten \mathbf{R}_s soll im Folgenden nicht länger mitgeschrieben werden.

Da explizit zeitabhängige Wechselwirkungen ausgeschlossen wurden, ist der Hamilton-Operator selbst zeitunabhängig und gegenüber dem Schrödinger-Bild unverändert. Nach (2.6) ergibt sich daher folgende Bewegungsgleichung für die Feldoperatoren:

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 + v_{\text{ion}}(\mathbf{r}_1) + \int d\mathbf{r}_2 \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2, t) v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_2, t) \right] \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, t) = 0. \quad (2.9)$$

Die im Heisenberg-Bild zeitunabhängigen Zustände rekrutieren sich aus der direkten Summe von N -Teilchen-Hilbert-Räumen \mathcal{H}_N , dem sog. Fock-Raum $\mathcal{H}_F = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N$, dessen Elemente $|N, \alpha\rangle$ sich durch Linearkombination der Basisvektoren

$$|x_1 \dots x_N\rangle = \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \dots \Psi^\dagger(\mathbf{r}_N) |0\rangle \quad (2.10)$$

erzeugen lassen, wobei $|0\rangle$ das Vakuum mit $\Psi(\mathbf{r})|0\rangle = 0$ kennzeichnet.

2.1.2 Quasiteilchen-Bild

Als extrem grundlegend und nützlich erweist sich das auf Landau [1] zurückgehende Konzept der Quasiteilchen (QP, von *quasiparticles*). Als solche werden elementare teilchenartige Anregungen

¹ An dieser Stelle genügt, nach Abschnitt 2.1 Gl. (2.2) und (2.3), die Diskussion von Ein- und Zweiteilchen-Operatoren.

eines Vielteilchen-Systems bezeichnet, welche zumindest für Messungen hinreichend lange Lebensdauern aufweisen und nach Landau [1] gleichzeitig mit den Anregungen eines Systems unabhängiger Teilchen adiabatisch verbunden sein sollen. Letztendlich ist das Quasiteilchen-Konzept Ausdruck der Beobachtung teilchenartiger Anregungen in physikalischen Vielteilchen-Systemen, wofür sich speziell in der Festkörperphysik zahlreiche Beispiele (Phononen, Bloch-Elektronen, Exzitonen) finden. Die theoretische Beschreibung experimentell beobachtbarer Quasiteilchen-Effekte erweist sich als deutlich ergiebiger als die – ohnehin nur eingeschränkt durchführbare – Diskussion echter Vielteilchen-Zustände, da letztere im Limes großer Teilchenzahlen energetisch so dicht liegen, dass sie experimentell kaum isoliert präparier- und messbar sind. Es entstehen i.A. also unweigerlich Anregungen mit endlichen Lebensdauern², welche unter den oben genannten Umständen als Quasiteilchen aufgefasst werden können.

Idealerweise besäßen Quasiteilchen eine unendliche Lebensdauer, was dem Verschwinden von Wechselwirkungen der Quasiteilchen untereinander gleichbedeutend ist und somit das Vielteilchen-Problem auf entkoppelte Einteilchen-Probleme reduzieren würde. Im Allgemeinen ist solch eine – mit der Lösung des Vielteilchen-Problems identische – Entkopplung nicht erreichbar. Die Wechselwirkungen „guter“ Quasiteilchen untereinander sollten jedoch vergleichsweise schwach sein,³ wodurch sie als Störungen eines nicht wechselwirkenden Systems betrachtet und behandelt werden können.

Es stellt sich die berechtigte Frage, wie man „gute“ Quasiteilchen identifizieren kann und sich der durch (2.8a)–(2.8c) definierte Hamilton-Operator in eine entsprechende Darstellung überführen lässt. Eine Methode ist die der kanonischen Transformationen [10], welche für praktische Anwendungen jedoch nur von beschränktem Nutzen ist, da passende Transformationen für jedes System neu gefunden werden müssen [11]. Im Rahmen der im folgenden Abschnitt diskutierten Methode der Green'schen Funktionen äußern sich Quasiteilchen-Anregungen als Peak in der noch zu definierenden Spektralfunktion der Green'schen Funktionen, was das Auffinden und die Diskussion einer Quasiteilchen-Näherung erheblich vereinfacht bzw. überhaupt erst ermöglicht.

2.2 Methode der Green'schen Funktionen

Die Methode der Green'schen Funktionen ermöglicht eine formale Weiterbehandlung des Vielteilchen-Problems, wobei die verwendeten Green-Funktionen nur eher entfernt mit denen aus der Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen verwandt sind. In der Literatur [3, 8, 11] existieren verschiedene Zugänge, welche sich z.B. bzgl. einer möglichen Temperaturabhängigkeit unterscheiden. Für die folgenden Betrachtungen wird i.A. eine endliche Temperatur $T > 0$ K angenommen. Damit seien zunächst der Elektronen- ($G^>$) und Lochpropagator ($G^<$) wie folgt

² Die beschränkte Lebensdauer der teilchenartigen Anregungen kann als Folge der auseinander laufenden Phasen der an der Anregung beteiligten Vielteilchen-Zustände verstanden werden [9].

³ Dies ist gleichbedeutend mit der Forderung nach „hinreichend“ langen Lebensdauern.

definiert:

$$G^>(11') := \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi(1) \Psi^\dagger(1') \rangle, \quad (2.11a)$$

$$G^<(11') := \frac{-1}{i\hbar} \langle \Psi^\dagger(1') \Psi(1) \rangle, \quad (2.11b)$$

$$\text{mit } 1 := (\mathbf{r}_1, t_1). \quad (2.11c)$$

Hierbei ist die Erwartungswertbildung $\langle \cdot \rangle$ als thermodynamischer Mittelwert der Quantenstatistik mit Hilfe des statistischen Operators der großkanonischen Gesamtheit ρ folgendermaßen definiert:

$$\langle \hat{O} \rangle := \text{Tr}(\rho \hat{O}) := \sum_m \rho_m \langle m | \hat{O} | m \rangle \quad \text{mit} \quad \rho = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{\text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})})}, \quad (2.12)$$

wobei die Spurbildung (Tr) über ein vollständiges System von gemeinsamen Eigenzuständen⁴ bzgl. \hat{H} und des Operators der Teilchenzahl \hat{N} zu erfolgen hat. Die Temperaturabhängigkeit versteckt sich dabei im Faktor $\beta = (kT)^{-1}$, wohingegen die Abhängigkeit vom chemischen Potential μ der Elektronen, welches deren Austausch zwischen System und Umgebung bestimmt, offensichtlich ist. Der kürzeren Schreibweise halber werden im Folgenden Orts- und Zeitkoordinate meist wie schon in (2.11a) und (2.11b) entsprechend der Definition (2.11c) zusammengefasst. Insbesondere wird diese Schreibweise auch für Integrationsvariablen verwendet, wobei die auftretenden Integrale dann als Doppelintegrale über Ort und Zeit zu verstehen sind.⁵ Im Limes $T \rightarrow 0$ ist nur der Grundzustand $|\psi_0\rangle$ thermisch besetzt, so dass in der Erwartungswertbildung nur noch dieser zu berücksichtigen ist,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle \hat{O} \rangle = \langle \psi_0 | \hat{O} | \psi_0 \rangle. \quad (2.13)$$

Der Grenzwert ermöglicht auch eine einfache Interpretation des in (2.11a) definierten Elektronen-Propagators als Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, nach Erzeugung eines Elektrons bei \mathbf{r}'_1 zur Zeit t'_1 ein Elektron zur Zeit t_1 am Ort \mathbf{r}_1 wiederzufinden. Da \hat{H} zeitunabhängig ist, kann auch $G^{</>}(11')$, wie alle anderen Eigenschaften des durch \hat{H} beschriebenen Systems, nur von der Zeitdifferenz $\tau := t_1 - t'_1$ abhängen. Man kann also o.B.d.A. $t'_1 = 0$ wählen.

⁴ Die benannten Zustände erfüllen automatisch $\rho|m\rangle = \rho_m|m\rangle$, sind also auch Eigenzustände zu ρ . Im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit sind dabei auch variierende Teilchenzahlen erlaubt.

⁵ Das Gebiet der räumlichen Integration erstreckt sich dabei, falls nicht anders angezeigt, über das Kristallvolumen Ω gleichbedeutend dem Volumen der großkanonischen Gesamtheit.

2.2.1 Spektraldarstellungen

Die einfache Zeitabhängigkeit der Propagatoren ermöglicht den Übergang zu frequenzabhängigen Propagatoren mittels Fourier-Transformation (vgl. A.1.1),

$$G^{</>}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau G^{</>}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \tau) e^{i\omega\tau}. \quad (2.14)$$

Definiert man nun zunächst für $T = 0$ K die zeitgeordnete oder kausale Green-Funktion,

$$G(11') := \Theta(t_1 - t'_1)G^>(11') + \Theta(t'_1 - t_1)G^<(11'), \quad (2.15)$$

so lässt sich für deren Fourier-Transformierte zumindest für $T = 0$ K eine Spektraldarstellung der Form

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \omega) = \int_{\mathcal{C}} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \omega')}{\omega - \omega'} \quad (2.16)$$

$$\text{mit } A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \omega) := i[G^>(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \omega) - G^<(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \omega)] \quad (2.17)$$

gewinnen, wobei der Pfad \mathcal{C} dem in Abb. 2.1 mit $G^{\mathcal{C}}$ gekennzeichneten entspricht. Die Funktion $A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \omega)$ wird Spektralfunktion genannt.

Für endliche Temperaturen $T > 0$ K findet sich zunächst keine (2.16) vergleichbare Darstellung, man erhält stattdessen (A.22c). Definiert man hingegen, wie von Matsubara [12] vorgeschlagen, die Green-Funktion an imaginären Zeiten,

$$G(11') := \Theta(i[t_1 - t'_1])G^>(11') + \Theta(i[t'_1 - t_1])G^<(11'), \quad (t - t') \in i\mathbb{R}, \quad (2.18)$$

so lassen sich wesentliche Methoden, wie die Spektraldarstellung und die störungstheoretische Behandlung, vom Fall $T = 0$ K auf endliche Temperaturen übertragen (vgl. A.1.4). Für die in (2.18) definierte Matsubara-Green-Funktion findet man eine als Martin-Schwinger-Relation (vgl. A.1.4) bekannte Quasiperiodizität entlang der imaginären Zeitachse,

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, t_1 - t'_1) = -e^{\beta\mu} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, t_1 - t'_1 - i\hbar\beta). \quad (2.19)$$

Diese ermöglicht eine Fourier-Reihen-Entwicklung mit nur an den (fermionischen) Matsubara-Frequenzen (vgl. Abb. 2.1),

$$\hbar z_n = \mu - \frac{(2n+1)\pi}{i\beta}, \quad n \in \mathbb{Z}, \quad (2.20)$$

von Null verschiedenen Koeffizienten, welche dann ebenfalls nach (2.16) (mit $\omega = z_n$) spektral

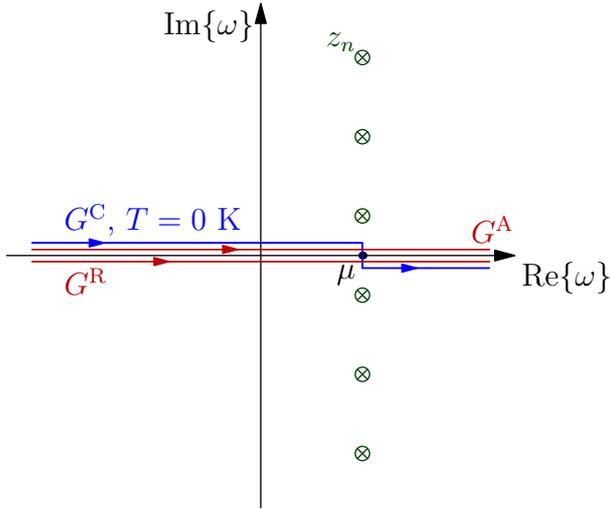


Abbildung 2.1: Integrationspfade der Spektraldarstellung (2.17) in der komplexen Frequenzebene: G^C – Pfad der kausalen Green-Funktion bei $T = 0$ K (blau). $G^{A/R}$ – Pfad der avancierten (2.22) und retardierten (2.21) Green-Funktion (rot). z_n – Fermionische Matsubara-Frequenzen (grün) zum chemischen Potential μ .

darstellbar sind. Ihre Spektraldarstellung kann als Grundlage einer analytischen Fortsetzung der Green-Funktion von den Matsubara-Frequenzen in die komplexe ω -Ebene dienen, wodurch sich beispielsweise die Fourier-Transformierten der reell-zeitigen retardierten (R) und avancierten (A) Green-Funktionen (vgl. Abb. 2.1),

$$G^R(11') = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t_1 - t_1') \langle [\Psi(1), \Psi^\dagger(1')]_+ \rangle = \Theta(t_1 - t_1') [G^>(11') - G^<(11')], \quad (2.21)$$

$$G^A(11') = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t_1' - t_1) \langle [\Psi(1), \Psi^\dagger(1')]_+ \rangle = \Theta(t_1' - t_1) [G^>(11') - G^<(11')], \quad (2.22)$$

gewinnen lassen.

Die Spektralfunktion (2.17) ist also die zentrale Größe, welche die Darstellung aller relevanten Green-Funktionen ermöglicht. Die Wahl einer speziellen Green-Funktion wird dabei über den Integrationspfad \mathcal{C} der Spektraldarstellung (2.16) getroffen, was der Festlegung zeitlicher Randbedingungen entspricht [11]. Die Spektralfunktion ist hermitesch und lässt sich wie folgt auch mit Hilfe der retardierten und avancierten Green-Funktionen darstellen (vgl. A.1.5):

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = i[G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)]. \quad (2.23)$$

2.2.2 Hedins Gleichungssystem

Im vorausgehenden Abschnitt wurden verschiedene Einteilchen-Green-Funktionen definiert und auf eine gemeinsame Größe, die Spektralfunktion, zurückgeführt. Dabei ist noch nicht klar, wie die Green-Funktionen oder die Spektralfunktion berechnet oder wenigstens sinnvoll genähert werden können. Als Grundlage hierfür wird sich das von Hedin [2, 3] abgeleitete fundamentale Gleichungssystem erweisen, welches im Folgenden ohne detaillierte Herleitung besprochen werden soll.

Bewegungsgleichung der Green-Funktion

Eine Möglichkeit, sich der Berechnung der Green-Funktion zu nähern, liegt in der Untersuchung ihrer Bewegungsgleichung, welche sich aus der Bewegungsgleichung der Feldoperatoren (2.9) und der Definition der Green-Funktion ergibt:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 - v_{\text{ion}}(\mathbf{r}_1) \right] G(1\ 1') + i\hbar \int d2 v(1-2)G(1\ 2, 1'\ 2') = \delta(1-1'). \quad (2.24)$$

Dabei wurde das Coulomb-Potential um eine formale Zeitabhängigkeit erweitert,

$$v(1-2) := v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2), \quad (2.25)$$

und der aus dem letzten Term der Bewegungsgleichung des Feldoperators (2.9) resultierende Ausdruck mit Hilfe der Zweiteilchen-Green-Funktion

$$G(1\ 2, 1'\ 2') := \frac{1}{(i\hbar)^2} \langle T \Psi(1)\Psi(2)\Psi^\dagger(2')\Psi^\dagger(1') \rangle \quad (2.26)$$

dargestellt.⁶ Dieser Umschrift dient auch die in (2.24) ausgeführte infinitesimale Verschiebung des Zeitargumentes $2^+ = (\mathbf{r}_2, t_2 - i0^+)$, welche die aus (2.9) entstehende Ordnung der Feldoperatoren ebenso wie die Wohldefiniertheit des Zeitordnungsoperators sichert.

Bei nicht verschwindender Wechselwirkung v wird die Bewegungsgleichung der Einteilchen-Green-Funktion durch die Zweiteilchen-Green-Funktion bestimmt. Diese ist selbst jedoch ebenfalls unbekannt und wird in ihrer zeitlichen Entwicklung wiederum durch eine Dreiteilchen-Green-Funktion bestimmt. Aufgrund der Fortsetzung dieser Hierarchie findet man kein endliches System sondern nur eine unendliche Kette gekoppelter Bewegungsgleichungen für die Green-Funktionen aufsteigender Ordnung bzw. Teilchenzahl, welche für praktische Anwendungen durch sinnvolle Approximationen entkoppelt werden muss [9].

Definition der Selbstenergie

Die Bewegungsgleichung der Green-Funktion kann zunächst formal durch die Definition der Selbstenergie $\tilde{\Sigma}$ als Resultat der Umformung des Anteils der Elektron-Elektron-Wechselwirkung

⁶ Der Operator T in (2.26) bezeichnet den Zeitordnungsoperator, welcher die Feldoperatoren von rechts nach links hinsichtlich aufsteigender Zeitargumente (bei imaginären Zeiten im Matsubara-Formalismus nach $i \cdot t$) ordnet und bei jeder dazu notwendigen Vertauschung zweier Operatoren das Vorzeichen umkehrt. Die Gleichungen (2.15) und (2.18) demonstrieren die Anwendung von T explizit für die zweizeitige Green-Funktion im Fall reeller und imaginärer Zeiten.

mittels der inversen Green-Funktion G^{-1} weiterentwickelt werden:

$$\int d2 \tilde{\Sigma}(12)G(21') = -i\hbar \int d2 v(1-2)G(12,1'2^+), \quad (2.27)$$

$$\tilde{\Sigma}(12) = -i\hbar \int d(34) v(1-3)G(13,43^+)G^{-1}(42) \quad (2.28)$$

$$\text{mit } \delta(1-1') = \int d2 G(12)G^{-1}(21'). \quad (2.29)$$

Wird ferner von der Selbstenergie der klassische Beitrag der Hartree-Wechselwirkung,

$$\Sigma_{\text{H}}(12) := -i\hbar \delta(1-2) \int d3 v(1-3)G(33^+) = \delta(1-2)v_{\text{H}}(\mathbf{r}_1) \quad (2.30a)$$

$$\text{mit } v_{\text{H}}(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)n(\mathbf{r}_3), \quad (2.30b)$$

gemäß $\tilde{\Sigma}(12) = \Sigma(12) + \Sigma_{\text{H}}(12)$ abgespalten, so ergibt sich aus (2.24) das folgende effektive Einteilchen-Problem:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 - v_{\text{ion}}(\mathbf{r}_1) - v_{\text{H}}(\mathbf{r}_1) \right] G(11') - \int d2 \Sigma(12)G(21') = \delta(1-1'). \quad (2.31)$$

Die durch Abspaltung des Hartree-Anteils definierte Selbstenergie $\Sigma(12)$ beschreibt die Effekte von Austausch und Korrelation (XC) und wird daher als XC-Selbstenergie⁷ bezeichnet. Nach (2.28) handelt es sich bei der XC-Selbstenergie um einen nicht explizit bekannten, i.A. nicht reellen, räumlich und zeitlich nicht lokalen Integraloperator. Die Selbstenergie ist zudem, aufgrund ihrer Definition über die inverse Green-Funktion, selbst von der Green-Funktion – also der Lösung von (2.31) – abhängig.

Dyson-Gleichung

Vernachlässigt man den Term der Selbstenergie in (2.31) oder ersetzt ihn durch eine geeignete Näherung in Form eines XC-Potentials⁸ v_{XC} , so erhält man eine geschlossene Bewegungsgleichung für ein System unabhängiger Teilchen, beschrieben durch die Green-Funktion G^0 ,

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 - v_{\text{ion}}(\mathbf{r}_1) - v_{\text{H}}(\mathbf{r}_1) \right] G^0(11') - \int d2 v_{\text{XC}}(12)G^0(21') = \delta(1-1'). \quad (2.32)$$

Durch Vergleich von (2.32) und (2.31) ergibt sich eine Dyson-Gleichung für die Green-Funktion,

$$G(11') = G^0(11') + \int d(23) G^0(12) [\Sigma(23) - v_{\text{XC}}(23)] G(31'), \quad (2.33)$$

⁷ Im Folgenden werden die Begriffe Selbstenergie und XC-Selbstenergie synonym gebraucht.

⁸ Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf statische Näherungen, also $v_{\text{XC}}(12) = v_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2)$. Dies ist üblich, aber nicht zwingend notwendig. Für Betrachtungen zum Einschluss dynamischer Effekte in v_{XC} sei auf [13–15] verwiesen.

welche die Green-Funktionen des Systems unabhängiger Teilchen G^0 und des voll wechselwirkenden Systems G in Beziehung setzt.⁹

Fundamentales Gleichungssystem und Bethe-Salpeter-Gleichung

Für sich genommen reicht die Dyson-Gleichung natürlich nicht aus, um die Einteilchen-Green-Funktion zu bestimmen, da die Selbstenergie unbekannt ist. Hedin [3] gelang es jedoch im Rahmen linearer Response-Theorie ein System fünf gekoppelter Gleichungen abzuleiten, welches G im Prinzip vollständig bestimmt. Detaillierte Ableitungen, auch unter Einbeziehung endlicher Temperaturen und des Spins, finden sich beispielsweise in [2, 8, 16]. Hier sollen nur die Resultate angegeben werden. Es gilt:

$$\Sigma(11') = -i\hbar \int d(23) G(12)W(31^+) \Gamma(21', 3), \quad (2.34a)$$

$$G(11') = G^0(11') + \int d(23) G^0(12) [\Sigma(23) - v_{\text{XC}}(23)] G(31'), \quad (2.34b)$$

$$\Gamma(11', 2) = -\delta(1-1')\delta(1-2) - i\hbar \int d(3456) \Xi(11', 43)G(35)G(64)\Gamma(56, 2), \quad (2.34c)$$

$$P(12) = i\hbar \int d(34) G(13)G(41^+) \Gamma(34, 2), \quad (2.34d)$$

$$W(12) = v(1-2) + \int d(34) v(1-3)P(34)W(42). \quad (2.34e)$$

Dabei wurden vier neue Größen, nämlich das abgeschirmte Coulomb-Potential W , die Vertex-Funktion Γ , die Elektron-Loch-Wechselwirkung Ξ (siehe Gl. (2.37)) sowie die Polarisationsfunktion P eingeführt. Letztere kann gemäß

$$P(12) = P(11^+, 22^+) \quad (2.35)$$

als Grenzfall einer Vierpunkt-Polarisation aufgefasst werden, für welche man folgende Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) findet:

$$P(11', 22') = -i\hbar G(12')G(21') - i\hbar \int d(3456) G(13)G(41')\Xi(34, 65)P(56, 22'). \quad (2.36)$$

Die hier erneut im Integralkern auftretende Elektron-Loch-Wechselwirkung ergibt sich als Funktionalableitung der Selbstenergie nach der Green-Funktion,

$$\Xi(12, 34) := -\frac{1}{i\hbar} \frac{\delta \Sigma(12)}{\delta G(43)}. \quad (2.37)$$

Für verschwindende Elektron-Loch-Wechselwirkung $\Xi = 0$ ergibt sich aus der Bethe-Salpeter-Gleichung (2.36) die Entkopplung der Polarisationsfunktion in zwei die Einteilchen-Green-Funk-

⁹ Es sei hervorgehoben, dass v_{H} in beiden Fällen über die elektronische Dichte des vollständig wechselwirkenden Systems (2.30b) definiert ist und somit in (2.31) und (2.32) übereinstimmt.

tionen, $P^0(1\ 1', 2\ 2') = -i\hbar G(1\ 2')G(2\ 1')$, was dem später besprochenen Grenzfall unabhängiger Teilchen entspricht.

2.2.3 Response-Funktionen

Die für die Ableitung des fundamentalen Gleichungssystems (2.34) definierte Polarisationsfunktion ist als Response-Funktion [3, 8, 17] aufgrund ihrer Verbindung zu messbaren Größen von besonderem Interesse. Insbesondere besteht zur mikroskopischen dielektrischen Funktion¹⁰ (DF) folgende Verbindung:

$$\varepsilon(1\ 2) = \delta(1 - 2) - \int d3 v(1 - 3)P(3\ 2). \quad (2.38)$$

Letztere ist selbst keine Response-Funktion, wohl aber ihre Inverse ε^{-1} , welche eine alternative Darstellung des abgeschirmten Coulomb-Potentials ermöglicht

$$W(1\ 2) = \int d3 v(1 - 3)\varepsilon^{-1}(2\ 3). \quad (2.39)$$

2.2.4 Erwartungswerte

Ein Vorteil des Formalismus der Green'schen Funktionen offenbart sich bei der Berechnung von Erwartungswerten. So ergibt sich für den Erwartungswert eines beliebigen Einteilchen-Operators der Form (2.7a)

$$\langle \hat{O}(t) \rangle = \int d\mathbf{r} o^{(1)}(\mathbf{r}) \langle \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = -i\hbar \int d\mathbf{r}_1 o^{(1)}(\mathbf{r}_1) G(1\ 1^+). \quad (2.40)$$

Angewendet auf den Hamilton-Operator (2.1) ergibt sich für die innere Energie die Galitskii-Migdal-Formel [18],

$$U(T, \Omega) = \langle \hat{H} \rangle = -\frac{i\hbar}{2} \int d\mathbf{r}_1 \lim_{1' \rightarrow 1^+} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + h(\mathbf{r}_1) \right) G(1\ 1'), \quad (2.41)$$

wobei $h(\mathbf{r}) = -\hbar^2/(2m_0)\Delta + v_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ dem Hamilton-Operator eines Elektrons im äußeren Potential der Ionen entspricht. Aufbauend auf dem Formalismus der Green'schen Funktionen bietet die Galitskii-Migdal-Formel also einen Zugang zur Untersuchung der Grundzustandseigenschaften von Vielelektronen-Systemen [19–22].^{11,12}

Es ist bemerkenswert, dass die Green-Funktion eines Systems offenbar mehr Information

¹⁰ Die mikroskopische dielektrische Funktion bestimmt auch die dem Experiment eigentlich zugängliche makroskopische dielektrische Funktion (vgl. Abschnitt 2.2.6).

¹¹ Einen numerisch deutlich effektiveren Zugang zu den Grundzustandseigenschaften eines Vielelektronen-Systems bietet die in Abschnitt 2.4 besprochene Dichtefunktionaltheorie, welche jedoch auch nur zusammen mit weitergehenden Näherungen nutzbar wird.

¹² Im Prinzip kann auf Basis von (2.41) auch die Zustandssumme des Vielelektronen-Systems berechnet werden, woraus alle weiteren thermodynamischen Eigenschaften des Systems bestimmt werden können [11]. Praktische Anwendungen sind dem Autor jedoch nicht bekannt.

enthält als typischerweise durch die Erwartungswertbildung abgefragt wird, was sich in (2.40) und (2.41) in Form des Grenzwerts $1' \rightarrow 1^+$ äußert.

2.2.5 Darstellungen

Dass der Übergang zu anderen Darstellungen mitunter zu neuen physikalischen Einsichten führt, ist eine Binsenweisheit der theoretischen Physik. Das Auffinden der den verschiedenen Green-Funktionen zugrunde liegenden Spektralfunktion in Abschnitt 2.2.1 als Ergebnis des Übergangs zwischen Zeit- und Frequenzraum kann hierfür als konkretes Beispiel dienen. An dieser Stelle sollen daher kurz weitere Darstellungen der in den vorausgehenden Abschnitten diskutierten Zwei- und Vierpunkt-Größen angegeben werden. Für die Transformation der Ortskoordinaten bieten sich zwei wesentliche Ansatzpunkte: Erstens die in Anhang A.1.1 beschriebene Fourier-Transformation vom Orts- in den Impulsraum,

$$\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \int d\tau \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{i\omega\tau} \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) e^{i[(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r} - (\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}']} \quad (2.42)$$

$$= \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - 2 \frac{e^2}{\epsilon_0 |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.43)$$

hier ausgeschrieben für die frequenzabhängige¹³ dielektrische Funktion und die nach (2.38) mit ihr verbundene Polarisation. Der zweite Ansatz bedient sich eines bzgl. der Ortskoordinaten vollständigen Orthonormalsystems von Einteilchen-Wellenfunktionen $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$, welche kanonisch durch Bloch-Wellen mit $\lambda = n\mathbf{k}$ gegeben sind (vgl. A.1.2), wobei hier und fortan \mathbf{q} und \mathbf{k} Wellenvektoren innerhalb der ersten Brillouin-Zone sowie \mathbf{G} die Vektoren des reziproken Gitters [23, 24] bezeichnen sollen. Für die Green-Funktion ergibt sich in der Darstellung durch Einteilchen-Wellenfunktionen

$$G_{\lambda\lambda'}(z_n) := \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_\lambda^*(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z_n) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}'), \quad (2.44)$$

was im Fall unabhängiger Teilchen zu $G_{\lambda\lambda'}^0(z_n) = \delta_{\lambda\lambda'} (\hbar z_n - \varepsilon_\lambda)^{-1}$ führt, falls die Einteilchen-Wellenfunktionen als Lösungen der aus (2.32) folgenden homogenen Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 + v_{\text{ion}}(\mathbf{r}_1) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}_1) \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}_1) + \int d\mathbf{r}_2 v_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_\lambda(\mathbf{r}_2) = \varepsilon_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}_1) \quad (2.45)$$

mit den Eigenwerten ε_λ gewählt wurden.

Für die Vierpunkt-Polarisation P ist die Definition

$$P_{\lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_1'}(\zeta_n) := \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_1' d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_2' \varphi_{\lambda_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\lambda_1'}(\mathbf{r}_1') \varphi_{\lambda_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\lambda_2'}(\mathbf{r}_2') P(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2 \mathbf{r}_2'; \zeta_n) \quad (2.46)$$

¹³ Die an dieser Stelle durchgeführte Transformation zwischen Zeit- und Frequenzraum ist symbolisch im Sinne von (A.1) (für $T = 0$ K) oder (A.20) ($T > 0$ K) zu verstehen, wobei für die hier transformierte dielektrische Funktion die bosonischen Matsubara-Frequenzen ζ_n (A.21) zu verwenden sind.

sinnvoll, um den Anschluss an die Darstellung (2.44) der Green-Funktion im Grenzfall unabhängiger Teilchen, also $P(11', 22') = -i\hbar G(12')G(21')$ nach (2.36) sowie den Übergang zur Zweipunkt-Polarisation (2.35) zu gewährleisten. Die in (2.46) auftretende Polarisation ist nur von einer bosonischen Matsubara-Frequenz ζ_n (vgl. A.1.4, Gl. (A.21)) abhängig, was zunächst auch sinnvoll erscheint, da die Polarisationsfunktion die dielektrische Funktion bestimmt, welche selbst nur von einer Frequenz abhängt. Dies gilt jedoch nur für den in (2.35) ausgedruckten Zweipunkt-Grenzfall der Vierpunkt-Polarisation, für welchen im Rahmen der hier beschriebenen Vielteilchen-Störungstheorie keine geschlossene Gleichung existiert und dessen Bestimmung somit stattdessen die Lösung der BSE (2.36) erfordert.¹⁴ In Letzterer kann jedoch zumindest der Limes $t_2' \rightarrow t_2^+$ ausgeführt werden, was die ursprüngliche Abhängigkeit des Problems von vier Zeiten¹⁵ auf zwei Zeitdifferenzen reduziert. Entsprechend kann der Übergang in den Frequenzraum wie folgt definiert werden [29, 30]:

$$P(\mathbf{r}_1 t_1 \mathbf{r}'_1 t'_1, \mathbf{r}_2 t_2 \mathbf{r}'_2 t_2^+) = \frac{1}{(i\hbar\beta)^2} \sum_{n,l} e^{-iz_n(t_1-t'_1)} e^{-i\zeta_l(t_1-t_2)} P(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{r}'_2; z_n, \zeta_l). \quad (2.47)$$

Im für die Bestimmung der dielektrischen Funktion interessanten Grenzfall $t_1' = t_1^+$ ergibt sich nun zwanglos die Definition der in (2.46) verwendeten einfrequenten Polarisationsfunktion,

$$P(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{r}'_2; \zeta_l) := \sum_n P(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{r}'_2; z_n, \zeta_l). \quad (2.48)$$

Bloch-Integrale

Die Zweipunkt-Polarisation im zeitlichen Frequenzraum lässt sich aus (2.48) durch Kontraktion der Orte \mathbf{r}_1 mit \mathbf{r}'_1 und \mathbf{r}_2 mit \mathbf{r}'_2 gewinnen. Damit ergibt sich für die Polarisation im reziproken Raum folgender Ausdruck:

$$P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \zeta_n) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\lambda_1 \lambda'_1 \lambda_2 \lambda'_2} B_{\lambda'_1}^{\lambda_1*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\lambda_2}^{\lambda'_2}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') P_{\lambda_2 \lambda'_2}^{\lambda_1 \lambda'_1}(\zeta_n), \quad (2.49)$$

¹⁴ Im Kontext der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) findet sich dagegen eine Dyson-Gleichung für die Zweipunkt-Polarisation, welche außerdem mit der Bethe-Salpeter-Gleichung (2.36) verknüpft werden kann [25–28]. Der dadurch erschlossene alternative Zugang zur Berechnung der Zweipunkt-Polarisation wird in dieser Arbeit jedoch nicht verfolgt.

¹⁵ Die Vierpunkt-Polarisation hängt i.A. von vier Zeiten ab. Dies entspricht drei Zeitdifferenzen, da eine der Zeiten stets auf Null gesetzt werden kann, falls der Hamilton-Operator des Systems selbst zeitunabhängig ist.

welcher mit (2.43) direkt auf die mikroskopische dielektrische Funktion führt. Dabei bilden die Bloch-Integrale (mit $\lambda = n\mathbf{k}$)

$$B_{\lambda_1}^{\lambda_1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) := B_{n'\mathbf{k}'}^n(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \varphi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad (2.50a)$$

$$= \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}'} \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}) =: \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}'} \tilde{B}_{n'\mathbf{k}'}^n(\mathbf{G}), \quad (2.50b)$$

die Koeffizienten der Transformation zwischen Bloch- und Fourier-Darstellung. Die in (2.50b) ausgeführte Darstellung ergibt sich aus der speziellen Struktur der Blochzustände (A.7) als Produkt einer Phase und des gitterperiodischen Anteils $u_{n\mathbf{k}}$, welche die Reduktion des Integrationsgebietes auf das Volumen der Elementarzelle Ω_0 erlaubt.

2.2.6 Makroskopische dielektrische Funktion

Nach Gleichung (2.38) bietet die diskutierte Methode der Green'schen Funktionen einen fundamentalen Zugang zur dielektrischen Response ε^{-1} eines Vielelektronen-Systems. Der klassischen Elektrodynamik zufolge sollten damit auch die linearen optischen Eigenschaften des Systems bestimmt sein. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Licht bzw. elektromagnetische Strahlung bis zu Photon-Energien weit über den sichtbaren Bereich (ca. 1.6...3 eV) hinaus – im Vergleich zu den mikroskopischen Strukturen kondensierter Materie¹⁶ – sehr große Wellenlängen aufweist. Die experimentell zugänglichen optischen Eigenschaften werden daher nicht durch die mikroskopische, sondern vielmehr durch die makroskopische dielektrische Funktion $\varepsilon_M(\omega)$ bestimmt [31].

Lokalfeldeffekte

Unter dem Begriff der Lokalfeldeffekte wird der Einfluss der wahren mikroskopischen Struktur eines Festkörpers auf die dielektrische Response bezüglich einer makroskopischen Anregung zusammengefasst. Ihre Vernachlässigung (durch Setzen von $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$ und $\mathbf{q} = 0$) bei der Bestimmung der dielektrischen Funktion in (2.43) ignoriert die Ausbildung mikroskopisch variierender Felder als Reaktion auf eine makroskopische Anregung.

Bethe-Salpeter-Gleichung der makroskopischen Polarisation

Nach Adler [32] und Wiser [33] ergibt sich die makroskopische dielektrische Funktion unter Einbeziehung der Lokalfeldeffekte aus dem Grenzwert

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon_{00}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (2.51)$$

¹⁶ Als charakteristisches Maß hierfür können die Bindungsabstände (ca. 1...3 Å) dienen.

der räumlich und zeitlich Fourier-transformierten mikroskopischen DF (2.43) $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)$.¹⁷ Nach Albrecht [34] lässt sich auch für die makroskopische dielektrische Funktion eine zu (2.38) analoge Darstellung der Form

$$\varepsilon_{\mathbf{M}}(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} [1 - v_0(\mathbf{q})\bar{P}_{00}(\mathbf{q}, \omega)] \quad (2.52)$$

finden. Die dabei auftretende Polarisationsfunktion \bar{P} erfüllt als Zweipunkt-Funktion die Dyson-Gleichung [34]

$$\bar{P}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) + \sum_{\mathbf{G}''} P_{\mathbf{G}\mathbf{G}''}(\mathbf{q}, \omega) \bar{v}_{\mathbf{G}''}(\mathbf{q}) \bar{P}_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.53)$$

mit dem seiner Singularität bei $\mathbf{q} + \mathbf{G} = 0$ beraubten Coulomb-Potential $\bar{v}_{\mathbf{G}''}(\mathbf{q})$ als Kern. Für die Lösung von (2.53) ist offenbar die Kenntnis der mikroskopischen Polarisation P selbst, d.h. nach (2.38) die Lösung der entsprechenden Bethe-Salpeter-Gleichung (2.36), erforderlich. Es erweist sich daher als zweckmäßig durch den Übergang zu Vierpunkt-Funktionen den direkten Anschluss an die BSE der Polarisation (2.36) zu suchen, womit sich auch für die Polarisationsfunktion \bar{P} eine Bethe-Salpeter-Gleichung mit dem Kern $\bar{\Xi} = \Xi + \bar{v}$ ergibt,

$$\begin{aligned} \bar{P}(11', 22') = & P^0(11', 22') + \\ & \int d(3456) P^0(11', 34) [\Xi(43, 65) + \delta(3-4)\bar{v}(4-5)\delta(5-6)] \bar{P}(56, 22'). \end{aligned} \quad (2.54)$$

Optischer Limes

Der vorausgehenden Diskussion zufolge ist für die Bestimmung der optischen Eigenschaften in (2.52) der Grenzwert $\mathbf{q} \rightarrow 0$ auszuführen, was wegen der $|\mathbf{q}|^{-2}$ -Singularität des Coulomb-Potentials besondere Aufmerksamkeit erfordert.¹⁸ Als nach (2.49) und (2.52), neben dem Coulomb-Potential, einzige von \mathbf{q} abhängige Größen müssen die zwei Bloch-Integrale diese Singularität kompensieren. Es erscheint daher sinnvoll, jeweils ein Bloch-Integral mit $|\mathbf{q}|^{-1}$ zu einem optischen Übergangsmatrixelement zusammenzufassen,

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|} B_{n'\mathbf{k}'}^n(\mathbf{q}) =: \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tilde{M}_{nn'\mathbf{k}}^{\hat{\mathbf{q}}}, \quad (2.55)$$

wobei die Erhaltung des Quasi-Impulses aus Gl. (2.50) ausgenutzt wurde.

Für räumlich lokale Einteilchen-Potentiale¹⁹ können die Übergangsmatrixelemente im Rah-

¹⁷ Der Vektor $\hat{\mathbf{q}}$ bezeichnet dabei den Einheitsvektor in \mathbf{q} -Richtung.

¹⁸ Eine vergleichbare Situation tritt auch für den sog. Kopf der mikroskopischen DF $\varepsilon_{00}(\mathbf{q}, \omega)$ auf.

¹⁹ Hiermit ist das nach (2.45) mit den Einteilchen-Wellenfunktionen verbundene Einteilchen-Potential gemeint.

men der transversalen Approximation [35, 36],

$$\tilde{M}_{nn'\mathbf{k}}^{\hat{\mathbf{q}}} = \frac{\hbar}{m_0} \frac{\langle n\mathbf{k} | \hat{\mathbf{q}} | n'\mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{n'\mathbf{k}}}, \quad (2.56)$$

ausgewertet werden. Für räumlich nichtlokale Potentiale muss (2.56) dagegen entweder korrigiert oder alternativ der vollständige, auch als longitudinal bezeichnete, Ausdruck (2.55) ausgewertet werden [37].

2.3 Approximationen

Das fundamentale Gleichungssystem (2.34) bestimmt im Prinzip alle darin auftretenden Größen vollständig. Eine geschlossene Lösung ist jedoch aufgrund der vielfältigen Selbstkonsistenz-Bedingungen in (2.34a)–(2.34e) in der Praxis nicht erreichbar. Durchläuft man den in Abb. 2.2 dargestellten Selbstkonsistenz-Zyklus iterativ, so ergeben sich abhängig von der Zahl der Durchläufe unterschiedliche Approximationen für die Selbstenergie, die Green-Funktion, die Vertex-Funktion, die Polarisati-on und das abgeschirmte Potential.

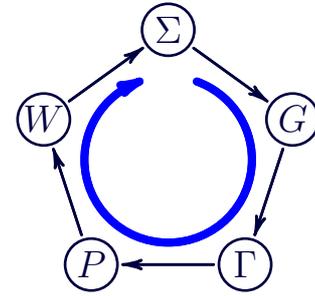


Abbildung 2.2: Selbstkonsistenz-Zyklus zur Bestimmung der Green-Funktion.

2.3.1 GW-Approximation

Die von Hedin [2, 3] vorgeschlagene GW-Approximation (GWA) für die Selbstenergie,

$$\Sigma(11') = i\hbar G(11')W(1'1^+), \quad (2.57)$$

kann als Ergebnis eines einmaligen Durchlaufs des Zyklus in Abb. 2.2, beginnend mit $\Sigma = v_{\text{XC}} = 0$, begriffen werden. Somit entspricht nach (2.34b) die Green-Funktion der in Hartree- bzw. *Random-Phase-Approximation* (RPA) $G = G_{\text{H}}$. Mit der Elektron-Loch-Wechselwirkung Ξ verschwinden auch die Vertex-Korrekturen, so dass nur der „nackte“ Vertex

$$\Gamma(11', 2) = -\delta(1 - 1')\delta(1 - 2) \quad (2.58)$$

übrig bleibt. Damit ergeben sich die RPA-Polarisation und das RPA-abgeschirmte Coulomb-Potential zu

$$P(12) = -i\hbar G(12^+)G(21^+), \quad (2.59)$$

$$W(12) = v(1 - 2) - i\hbar \int d(34) v(1 - 3)G(34^+)G(43^+)W(42), \quad (2.60)$$

was die namensgebende Form der Selbstenergie (2.57) als Produkt aus G und W nach sich zieht. Formal kann der Iterationszyklus beliebig weitergeführt werden [38], wobei die auftretenden Vertex-Korrekturen jedoch sehr schnell äußerst kompliziert und numerisch unhandlich werden.

Startpunkte

Als problematisch erweist sich der Startpunkt der Iteration. Formal entspricht dieser der Hartree-Approximation, allerdings ist dabei die Hartree-Selbstenergie nach (2.30b) über die unbekannte Elektronendichte des vollständig wechselwirkenden Systems definiert. Das Ergebnis einer selbstkonsistenten Lösung der Hartree-Gleichung [9] reproduziert diese Dichte i.A. nicht einmal annähernd und erweist sich schon deshalb in der Praxis als ungeeigneter Ausgangspunkt. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (vgl. Kap. 2.4) erhält man dagegen über den Kohn-Sham-Formalismus [39] Zugriff auf die Grundzustandsdichte des wechselwirkenden Systems, was die Verwendung des Kohn-Sham-Systems unabhängiger Teilchen als Startpunkt nahelegt. Dies entspricht der Wahl $\Sigma = v_{\text{XC}}$, also $G = G_{\text{KS}}^0$ ²⁰ als Ausgangspunkt der beschriebenen Iteration. Aufgrund der nicht verschwindenden Elektron-Loch-Wechselwirkung ergeben sich nun allerdings nach (2.34c) Vertex-Korrekturen, welche formal sowohl im abgeschirmten Coulomb-Potential als auch in der Selbstenergie berücksichtigt werden sollten. In der Literatur werden entsprechende Rechnungen, bei welchen die Vertex-Korrekturen sowohl in W als auch in Σ bedacht werden, mit *GWT* bezeichnet.²¹ Ausgehend von lokalen Approximationen für das XC-Potential ergeben sich durch Berücksichtigung der Vertex-Korrekturen im Rahmen von *GWT*-Rechnungen gegenüber den *GW*-Resultaten jedoch nur geringfügige Änderungen der Bandlücken [40–43].

Konsequenzen für die Polarisation

Durch Bestimmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung der BSE (2.36) mit Hilfe der *GW*-Approximation der Selbstenergie lassen sich über die Näherung unabhängiger Teilchen hinausgehende Effekte in der Polarisationsfunktion beschreiben [17, 44, 45]. Für die Elektron-Loch-Wechselwirkung ergibt sich:

$$\Xi(12, 34) = -\frac{1}{i\hbar} \frac{\delta\Sigma(12)}{\delta G(43)} = -\delta(1-4)\delta(2-3)W(21^+) - G(12) \frac{\delta W(21^+)}{\delta G(43)}. \quad (2.61)$$

Der zweite Term erweist sich [16, 46, 47] als proportional zu W^2 . Aufgrund seines im Vergleich zum linearen Term geringen Beitrages wird er üblicherweise vernachlässigt, was die BSE für die

²⁰ G_{KS}^0 möge dabei die Green-Funktion unabhängiger Kohn-Sham-Teilchen kennzeichnen (vgl. Abschnitt 2.4.2).

²¹ Die *GW*-Approximation der Selbstenergie vernachlässigt die Vertexkorrekturen. Mit der Bezeichnung *GW* verbindet man daher heute eher die Näherung (2.58) an den Vertex und nicht den Ausgangspunkt der Hartree-Approximation.

Polarisation,

$$P(11', 22') = -i\hbar G(12')G(21') + i\hbar \int d(34) G(13)G(41')W(34^+)P(34, 22'), \quad (2.62)$$

erheblich vereinfacht.

Mit der Näherung kann nun auch der Kern der BSE für die Polarisationsfunktion der makroskopischen dielektrischen Funktion konkretisiert werden. Es ergibt sich

$$\bar{\Xi}(12, 34) = -\delta(1-4)\delta(2-3)W(21^+) + \delta(1-2)\delta(3-4)\bar{v}(1-3), \quad (2.63)$$

wobei sich die Wirkung von W und \bar{v} aufgrund der verschiedenen kontrahierten Indizes offensichtlich unterscheidet.

2.3.2 Quasiteilchen-Approximation

Die bisherigen Ausführungen konzentrierten sich auf die Green-Funktion des wechselwirkenden Systems, deren Pole längs der reellen Achse im Frequenzraum den exakten Anregungsenergien des Vielteilchen-Systems entsprechen [3]. Im Limes unendlich großer Teilchenzahl liegen diese Pole dicht und formen sog. *branch cuts*, also Unstetigkeitslinien, deren Sprung nach (A.28) die Spektralfunktion definiert. Nach der in Abschnitt 2.1.2 geführten Diskussion ist jedoch nicht das Studium dieser Eigenwerte und der damit verbundenen Vielteilchen-Zustände von Interesse, sondern vielmehr – falls möglich – eine effektive Beschreibung im Bild der Quasiteilchen. Hierfür bietet es sich an, in die Bloch-Darstellung (2.44) zu wechseln, wobei die Einteilchen-Zustände so gewählt seien, dass $G_{\lambda\lambda'}^0(z_n)$ diagonal in λ und λ' ist. Mit der zu (2.44) analogen Darstellung der Selbstenergie folgt für die Dyson-Gleichung

$$G_{\lambda\lambda'}(z_n) = G_{\lambda\lambda}^0(z_n) \left[\delta_{\lambda\lambda'} + \sum_{\mu} \delta\Sigma_{\lambda\mu}(z_n)G_{\mu\lambda'}(z_n) \right] \text{ mit } \delta\Sigma_{\lambda\lambda'}(z_n) := [\Sigma(z_n) - v_{\text{XC}}]_{\lambda\lambda'}, \quad (2.64)$$

wobei die zeitliche Homogenität der Selbstenergie zur Faktorisierung der Dyson-Gleichung im Frequenzraum führt.

Sind die Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie klein²² ($|\delta\Sigma_{\lambda\lambda'}(z)| \ll |\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda'}|$, siehe auch [8]), so ergibt sich durch erneute Anwendung der Dyson-Gleichung und Ausnutzung der Bezie-

²² Hierfür kann man die Freiheit bei der Wahl von v_{XC} und damit der Einteilchen-Zustände ausnutzen. Dies wird zwar i.A. nicht ausreichen um $G_{\lambda\lambda'}(z_n)$ exakt für alle Frequenzen zu diagonalisieren (vgl. A.1.5), allerdings ist nach (2.67) die Diagonalgestalt nur in einem beschränkten Energiebereich um die Quasiteilchen-Energie (2.66), in welchem sich das spektrale Gewicht des Quasiteilchens lokalisiert, notwendig.

hung (2.23) zwischen Spektral- und Green-Funktion

$$A_{\lambda\lambda'}(\omega) \approx \delta_{\lambda\lambda'} \frac{2|\operatorname{Im} \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)|}{(\hbar\omega - \varepsilon_\lambda - \operatorname{Re} \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega))^2 + (\operatorname{Im} \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega))^2}. \quad (2.65)$$

Bei der hierbei auftretenden Selbstenergie handelt es sich eigentlich um die retardierte oder avancierten Selbstenergie (vgl. A.1.5), was sich jedoch nur in $\operatorname{Im} \delta\Sigma$ bemerkbar macht und hier der Einfachheit halber unterdrückt werden soll. Offensichtlich kann sich in der Spektralfunktion (2.65) ein Peak an der Quasiteilchen-Energie $\hbar\omega = \varepsilon_\lambda + \operatorname{Re} \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)$ ausbilden, falls der Imaginärteil der Selbstenergie selbst klein bleibt. Nimmt man weiterhin an, dass der Imaginärteil der Selbstenergie in der Umgebung des Peaks nur schwach mit ω variiert, so kann die Spektralfunktion um die Quasiteilchen-Energie herum entwickelt werden. Es ergibt sich:

$$E_\lambda^{\text{QP}} := \varepsilon_\lambda + \operatorname{Re} \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(E_\lambda^{\text{QP}}/\hbar), \quad (2.66)$$

$$A_{\lambda\lambda}(\omega) \approx A_\lambda^{\text{QP}}(\omega) := Z_\lambda \frac{2Z_\lambda |\operatorname{Im} \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(E_\lambda^{\text{QP}}/\hbar)|}{\left(\hbar\omega - E_\lambda^{\text{QP}}\right)^2 + \left(Z_\lambda \operatorname{Im} \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(E_\lambda^{\text{QP}}/\hbar)\right)^2} \quad (2.67)$$

$$\text{mit } Z_\lambda = \left(1 - \frac{\partial \operatorname{Re} \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)}{\partial \hbar\omega} \Big|_{\hbar\omega = E_\lambda^{\text{QP}}}\right)^{-1}. \quad (2.68)$$

Dabei ermöglicht der Umstand, dass v_{XC} typischerweise reell und nicht frequenzabhängig ist, in Gl. (2.67) und (2.68) die Ersetzung von $\delta\Sigma$ durch Σ . Die Quasiteilchen-Approximation kann also auch als Näherung an die Spektralfunktion verstanden werden, bei welcher ein möglicher Peak der Spektralfunktion durch eine Lorentz-Kurve des spektralen Gewichts Z_λ und der (vollen) Halbwertsbreite $2Z_\lambda \operatorname{Im} \delta\Sigma$ an der Quasiteilchen-Energie E_λ^{QP} ersetzt wird. Für die Quasiteilchen-Green-Funktion ergibt sich aus (2.67)

$$G^{\text{QP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \sum_\lambda Z_\lambda \frac{\varphi_\lambda(\mathbf{r})\varphi_\lambda^*(\mathbf{r}')}{\hbar z - \tilde{E}_\lambda^{\text{QP}}} \quad (2.69)$$

mit den i.A. komplexen Quasiteilchen-Polen $\tilde{E}_\lambda^{\text{QP}} = E_\lambda^{\text{QP}} + iZ_\lambda \operatorname{Im} \Sigma_{\lambda\lambda}(E_\lambda^{\text{QP}}/\hbar)$.

Es lässt sich zeigen [3, 8], dass der Imaginärteil der Quasiteilchen-Pol-Energie bzw. die Breite des Quasiteilchen-Peaks der Spektralfunktion die Lebensdauer der Quasiteilchen bestimmt. In der Näherung (2.67) einer Lorentz-förmigen Spektralfunktion verläuft der Zerfall exponentiell mit der Zeitkonstanten $\tau_0^{-1} = Z_\lambda \operatorname{Im} \delta\Sigma/h$.

Satelliten-Strukturen [3] werden durch die Quasiteilchen-Approximation vernachlässigt. Um dennoch die Erfüllung der Summenregel (A.30) für die Spektralfunktion zu gewährleisten, wird meist, wie auch im Folgenden, die Renormierung ($Z_\lambda = 1$ in (2.67) und (2.69)) vernachlässigt. Gleiches gilt für Effekte der endlichen Lebensdauer, welche ebenfalls vernachlässigt werden sollen.

Eine (2.69) analoge Darstellung hätte auch direkt aus der Spektraldarstellung der Green'schen Funktion, mit Hilfe der Eigenvektoren²³ und Eigenwerte des homogenen Äquivalentes der Bewegungsgleichung für G (2.31), gewonnen werden können [48]. Durch Entwicklung der Green-Funktion um die Quasiteilchen-Energie herum ergibt sich dann (2.69), wobei die Einteilchen-Zustände durch die beschriebenen Eigenvektoren an der Quasiteilchen-Energie²⁴ zu ersetzen sind. Die eingangs aufgestellte Forderung der zumindest näherungsweise Diagonalität der Green-Funktion in den Einteilchen-Zuständen entspricht also der Forderung nach einer guten Approximation der durch die sog. Quasiteilchen-Gleichung²⁵

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + v_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_{\lambda}^{\text{QP}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}\mathbf{r}', E_{\lambda}^{\text{QP}}/\hbar) \varphi_{\lambda}^{\text{QP}}(\mathbf{r}') = E_{\lambda}^{\text{QP}} \varphi_{\lambda}^{\text{QP}}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

bestimmten Quasiteilchen-Wellenfunktionen $\varphi_{\lambda}^{\text{QP}}$ durch die Einteilchen-Zustände φ_{λ} .

Quasiteilchen-Energien

Im Prinzip sind die Quasiteilchen-Energien durch (2.66) bestimmt. Ihre konkrete Berechnung erfordert jedoch aufgrund der Abhängigkeit der Selbstenergie von den gesuchten Quasiteilchen-Energien eine selbstkonsistente Lösung von (2.66). Hierfür ergibt sich im Rahmen des Newton-Raphson-Verfahrens das folgende iterative Schema:

$$E_{\lambda}^{\text{QP},N+1} = E_{\lambda}^{\text{QP},N} + Z_{\lambda}^N \text{Re} \left[\langle \lambda | T + v_{\text{H}} + v_{\text{ion}} + \Sigma(E_{\lambda}^{\text{QP},N}/\hbar) | \lambda \rangle - E_{\lambda}^{\text{QP},N} \right] \quad (2.71)$$

$$\text{mit } Z_{\lambda}^N := \left(1 - \frac{\partial \Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)}{\partial \hbar\omega} \Big|_{\hbar\omega=E_{\lambda}^{\text{QP},N}} \right)^{-1} \quad \text{und} \quad E_{\lambda}^{\text{QP},0} \equiv \varepsilon_{\lambda}. \quad (2.72)$$

In der Praxis beschränkt man sich hierbei meist auf die erste Iteration ($N = 0$), wobei die Selbstenergie ausschließlich durch die Wellenfunktionen $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r})$ und Eigenwerte ε_{λ} des Startpunktes bestimmt wird, was als G_0W_0 -Approximation bezeichnet wird. Bei der Auswertung höherer Iterationen liegt es nahe, neben dem Nachführen der Frequenzabhängigkeit $\omega = E_{\lambda}^{\text{QP},N}/\hbar$ auch eine Anpassung der Selbstenergie durch Iteration der Pole der Green-Funktion (2.69) und des abgeschirmten Potentials W vorzunehmen. Derartige Schemata sind als G_NW_N oder bei Erreichen von Konvergenz als GW bekannt. Weiterhin existieren Ansätze, die Energieabhängigkeiten der Green-Funktion und des abgeschirmten Potentials unterschiedlich zu behandeln. Quasiteilchen-Energien, welche nur durch Iteration der Green-Funktion bei fixiertem Potential W entstehen, werden in diesem Sinne G_NW_0 bzw. GW_0 genannt [17, 49, 50]. Die Differenz $E_{\lambda}^{\text{QP}} - \varepsilon_{\lambda}$ entspricht der Quasiteilchen-Korrektur des Zustands λ – im Englischen *quasiparticle shift*.

Im Rahmen der aufgeführten Schemata bleiben die Wellenfunktionen $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \lambda \rangle$ stets

²³ Aufgrund der Nichthermitizität und der Energieabhängigkeit der Selbstenergie sind die links- und rechtsseitigen Eigenvektoren verschieden und selbst ebenfalls energieabhängig.

²⁴ Sie werden konsequenterweise als Quasiteilchen-Wellenfunktionen bezeichnet.

²⁵ Die Energieabhängigkeit der Selbstenergie ist in der Quasiteilchen-Gleichung fixiert.

unverändert. Ein grundlegend anderes Selbstkonsistenz-Schema, welches auch die Quasiteilchen-Wellenfunktionen im Verlauf der Iteration anpasst, wurde 2004 von Faleev u.a. vorgestellt [51, 52].

2.3.3 Von der Vierpunkt-Polarisation zur makroskopischen dielektrischen Funktion

Statische Näherung

Auch bei Verwendung der *GWA* für den Kern (2.63) der BSE (2.54) reduziert sich die Zahl der Frequenz- bzw. Zeitabhängigkeiten nicht. Damit hängt die Polarisationsfunktion weiterhin von mindestens zwei Zeitdifferenzen bzw. Frequenzen ab (vgl. Abschnitt 2.2.5, (2.47)), was einer effizienten Lösung der BSE im Wege steht. Nähert man das abgeschirmte Potential als statisch,

$$W(12) \approx W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2), \quad (2.73)$$

so lässt sich die BSE auf die analog zu (2.48) definierte einfrequente Variante von \bar{P} reduzieren [8]. Allerdings werden hierbei (2.68) zufolge auch Effekte der endlichen Lebensdauer und Renormierung der Quasiteilchen vernachlässigt. Für die Approximation der über die statische Näherung hinausgehenden dynamische Effekte existieren ebenfalls Vorschläge [29, 30], welche in dieser Arbeit jedoch nicht verfolgt werden. Die statische Approximation sollte für Exziton-Bindungsenergien größer als die Phononen-Energien aufgrund einer Kompensation zwischen dynamischen Quasiteilchen-Effekten und dynamischen Vertex-Korrekturen [53] eine gute Näherung darstellen.

Bloch-Darstellung der Bethe-Salpeter-Gleichung

Für die Polarisationsfunktion der makroskopischen dielektrischen Funktion lässt sich die in Abschnitt 2.2.5 eingeführte Bloch-Darstellung ohne Probleme übernehmen. Damit ergibt sich mit dem statisch genäherten Kern die Bethe-Salpeter-Gleichung

$$\begin{aligned} \bar{P}_{\lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_1'}(\zeta_l) = \frac{1}{\beta} \sum_n \left[G_{\lambda_1 \lambda_2'}(z_n + \zeta_l) G_{\lambda_2 \lambda_1'}(z_n) + \right. \\ \left. \sum_{\lambda_3 \lambda_3' \lambda_4 \lambda_4'} G_{\lambda_1 \lambda_3'}(z_n + \zeta_l) G_{\lambda_3 \lambda_1'}(z_n) \bar{\Xi}_{\lambda_4 \lambda_4'}^{\lambda_3 \lambda_3'} \bar{P}_{\lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_4 \lambda_4'}(\zeta_l) \right] \end{aligned} \quad (2.74)$$

für \bar{P} , wobei die Matrixelemente der Elektron-Loch-Wechselwirkung $\bar{\Xi}$ entsprechend der allgemeinen Definition für Vierpunkt-Funktionen (2.46) zu bilden sind. Auch für die Green-Funktion sollten Lebensdauer- und Renormierungseffekte vernachlässigt werden [51, 53], womit (2.74) durch Einsetzen des (2.69) entsprechende Ausdrucks $G_{\lambda_1 \lambda_2'}(z_n) = \delta_{\lambda_1 \lambda_2'} [\hbar z_n - E_\lambda^{\text{QP}}]^{-1}$ weiter

umgeformt werden kann. Es ergibt sich

$$\bar{P}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'}(\zeta_l) = \frac{1}{\beta} \sum_n \frac{1}{\hbar z_n + \hbar \zeta_l - E_{\lambda_1}^{\text{QP}}} \frac{1}{\hbar z_n - E_{\lambda_1'}^{\text{QP}}} \left[\delta_{\lambda_1\lambda_2'} \delta_{\lambda_2\lambda_1'} + \sum_{\lambda_3\lambda_3'} \bar{\Xi}_{\lambda_3\lambda_3'}^{\lambda_1\lambda_1'} \bar{P}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_3\lambda_3'}(\zeta_l) \right]. \quad (2.75)$$

Hierbei kann die Summe über die Matsubara-Frequenzen z_n mit Hilfe der Identität

$$\frac{1}{\beta} \sum_n \left[\frac{1}{\hbar z_n + \hbar \zeta_l - E_{\lambda_1}^{\text{QP}}} \frac{1}{\hbar z_n - E_{\lambda_1'}^{\text{QP}}} \right] = \frac{f(E_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(E_{\lambda_1'}^{\text{QP}})}{E_{\lambda_1}^{\text{QP}} - E_{\lambda_1'}^{\text{QP}} - \hbar \zeta_l} \quad (2.76)$$

ausgeführt werden. Die Differenz der Fermi-Funktionen $f(\hbar\omega) = (e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} + 1)^{-1}$ spiegelt dabei das Pauli-Prinzip wider und sorgt für das Verschwinden der Polarisation

$$\bar{P}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'}(\zeta_l) = \frac{f(E_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(E_{\lambda_1'}^{\text{QP}})}{E_{\lambda_1}^{\text{QP}} - E_{\lambda_1'}^{\text{QP}} - \hbar \zeta_l} \left[\delta_{\lambda_1\lambda_2'} \delta_{\lambda_2\lambda_1'} + \sum_{\lambda_3\lambda_3'} \bar{\Xi}_{\lambda_3\lambda_3'}^{\lambda_1\lambda_1'} \bar{P}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_3\lambda_3'}(\zeta_l) \right] \quad (2.77)$$

bei gleicher Besetzung der Zustände λ_1 und λ_1' . Mit der Definition des Operators,

$$\bar{H}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'} := \mathbb{1}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'} (E_{\lambda_1}^{\text{QP}} - E_{\lambda_1'}^{\text{QP}}) - \bar{\Xi}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'} [f(E_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(E_{\lambda_1'}^{\text{QP}})], \quad (2.78)$$

und der der Identität $\mathbb{1}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'} = \delta_{\lambda_1\lambda_2} \delta_{\lambda_1'\lambda_2'}$ ergibt sich die folgende verallgemeinerte Matrixbeziehung für die Polarisation²⁶

$$\sum_{\lambda_3\lambda_3'} \left[\bar{H}_{\lambda_3\lambda_3'}^{\lambda_1\lambda_1'} - \hbar \zeta_l \mathbb{1}_{\lambda_3\lambda_3'}^{\lambda_1\lambda_1'} \right] \bar{P}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_3\lambda_3'}(\zeta_l) = \left[f(E_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(E_{\lambda_1'}^{\text{QP}}) \right] \mathbb{1}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'}, \quad (2.79)$$

deren Invertierung auf \bar{P} führt.

Exzitonischer Hamilton-Operator

Im optischen Limes sind für die dielektrische Funktion nach (2.55) nur Polarisationsmatrixelemente $\bar{P}_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'}$ mit $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_1'$ und $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_2'$ interessant. Man kann also die Betrachtungen auf den Unterraum der vertikalen Übergänge reduzieren. Im Limes $T \rightarrow 0$ K kann zudem der Übergang der Fermi-Funktion zur Theta-Funktion

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\hbar\omega) = \Theta(\mu - \hbar\omega) \quad (2.80)$$

ausgenutzt werden, um die Bänder anhand ihrer Besetzungszahlen Eins oder Null in Valenz- und Leitungsbänder c zu unterteilen, was mindestens für Halbleiter und Isolatoren ohne

²⁶ Die Matrixmultiplikation ist dabei durch $\sum_{\lambda_2\lambda_2'} A_{\lambda_2\lambda_2'}^{\lambda_1\lambda_1'} B_{\lambda_3\lambda_3'}^{\lambda_2\lambda_2'} = C_{\lambda_3\lambda_3'}^{\lambda_1\lambda_1'}$ definiert. Mit der gewählten Definition von \bar{H} und $\mathbb{1}$ ist \bar{P} keine Matrix im entsprechenden Kalkül. Um \bar{P} in eine solche zu übersetzen, müssen, wie aus (2.79) ersichtlich, die unteren Indizes vertauscht werden.

Probleme möglich ist. Die Indexpaare von Matrizen wie $\bar{H}_{\lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_1'}$ entsprechen daher ausgeschrieben den Kombinationen

$$\{\lambda_1 \lambda_1'\} \rightarrow \{vv, cc, vc, cv; \mathbf{k}\} \text{ und } \{\lambda_2 \lambda_2'\} \rightarrow \{v'v', c'c', v'c', c'v'; \mathbf{k}'\}. \quad (2.81)$$

Für die folgenden Betrachtungen kann das Problem weiter auf den Unterraum ungleicher Besetzungszahlen $f(E_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(E_{\lambda_1'}^{\text{QP}}) \neq 0$ und $f(E_{\lambda_2}^{\text{QP}}) - f(E_{\lambda_2'}^{\text{QP}}) \neq 0$, also Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsbändern $v^{(\prime)} \leftrightarrow c^{(\prime)}$, reduziert werden, da sonst die Polarisation identisch verschwindet.²⁷ Im verbleibenden Unterraum besitzt der in (2.78) definierte Operator \bar{H} die Struktur

$$\bar{H}_{\lambda_2 \lambda_2'}^{\lambda_1 \lambda_1'} = \left(\begin{array}{c|cc} \downarrow \{\lambda_1 \lambda_1'\} \\ \rightarrow \{\lambda_2 \lambda_2'\} & & \\ \hline cv\mathbf{k} & {}^r \bar{H}_{c'v'\mathbf{k}'}^{cv\mathbf{k}} & \bar{\Xi}_{c'v'\mathbf{k}'}^{cv\mathbf{k}} \\ v\mathbf{k} & -[\bar{\Xi}_{c'v'\mathbf{k}'}^{cv\mathbf{k}}]^* & {}^a \bar{H}_{v'c'\mathbf{k}'}^{v\mathbf{k}} \end{array} \right), \quad (2.82)$$

wobei die nach (2.46) und (2.61) in *GWA* gegebene Symmetrie $\bar{\Xi}_{c'v'\mathbf{k}'}^{cv\mathbf{k}*} = \bar{\Xi}_{v'c'\mathbf{k}'}^{v\mathbf{k}}$ der Kopp-
lungsterme ausgenutzt wurde. Der als resonant bezeichnete Teil hat die Form

$${}^r \bar{H}_{c'v'\mathbf{k}'}^{cv\mathbf{k}} := \delta_{cc'} \delta_{vv'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (E_{c\mathbf{k}}^{\text{QP}} - E_{v\mathbf{k}}^{\text{QP}}) + \bar{\Xi}_{v'c'\mathbf{k}'}^{v\mathbf{k}} = -[{}^a \bar{H}_{v'c'\mathbf{k}'}^{v\mathbf{k}}]^* \quad (2.83)$$

und ist, aufgrund der im Rahmen der *GWA* gegebenen Hermitizität von $\bar{\Xi}$ im Unterraum $\{cv\mathbf{k}\}$, selbst hermitesch, was sich nach (2.83) auch auf den antiresonanten Teil überträgt.

Transformation auf ein Eigenwertproblem

Insgesamt ist \bar{H} in der Form (2.82) offensichtlich nicht hermitesch. Es lässt sich jedoch unter der Annahme, dass ${}^r \bar{H}$ positiv definit ist, zeigen, dass \bar{H} nur reelle Eigenwerte besitzt [8]. Mit den Lösungen der Eigenwertgleichung^{28,29}

$$\sum_{n_2 n_2' \mathbf{k}_2} \bar{H}_{n_2 n_2' \mathbf{k}_2}^{n_1 n_1' \mathbf{k}_1} \Phi_{n_2 n_2' \mathbf{k}_2}^\Lambda = E^\Lambda \Phi_{n_1 n_1' \mathbf{k}_1}^\Lambda \quad (2.84)$$

lässt sich nun der Operator \bar{H} spektral darstellen,

$$\bar{H}_{n_2 n_2' \mathbf{k}_2}^{n_1 n_1' \mathbf{k}_1} = \sum_{\Lambda \Lambda'} E^\Lambda \Phi_{n_1 n_1' \mathbf{k}_1}^\Lambda S_{\Lambda \Lambda'}^{-1} \Phi_{n_2 n_2' \mathbf{k}_2}^{\Lambda'*} \text{ mit } S_{\Lambda \Lambda'} = \sum_{n_1 n_1' \mathbf{k}_1} \Phi_{n_1 n_1' \mathbf{k}_1}^\Lambda \Phi_{n_1 n_1' \mathbf{k}_1}^{\Lambda'*}, \quad (2.85)$$

²⁷ Dies wurde für die oberen Indizes schon bei Gl. (2.77) angemerkt und folgt für die unteren Indizes aus der analogen Gleichung, entsprechend der alternativen Form $\bar{P} = P^0 + \bar{P} \bar{\Xi} P^0$ der BSE.

²⁸ Die Bandindizes n_1, n_1' und n_2, n_2' laufen über alle Bänder.

²⁹ Eigentlich müsste aufgrund der Nichthermitizität von \bar{H} an dieser Stelle zwischen links- und rechtsseitigen Eigenvektoren unterschieden werden. Die Konjugation der Eigenvektoren in (2.84)-(2.86) soll in diesem Sinne verstanden werden.

womit auch die Beziehung (2.79) invertiert und somit die Polarisation

$$\bar{P}_{n_2 n_2 \mathbf{k}_2}^{n_1 n_1 \mathbf{k}_1}(\zeta_l) = \left[f(E_{n_1 \mathbf{k}_1}^{\text{QP}}) - f(E_{n_1' \mathbf{k}_1}^{\text{QP}}) \right] \sum_{\Lambda \Lambda'} \frac{\Phi_{n_1 n_1' \mathbf{k}_1}^{\Lambda} S_{\Lambda \Lambda'}^{-1} \Phi_{n_2 n_2' \mathbf{k}_2}^{\Lambda' *}}{E^{\Lambda} - \hbar \zeta_l} \quad (2.86)$$

dargestellt werden kann.

Das Problem kann durch Vernachlässigung der Kopplungsterme $\bar{\Xi}_{c'v'\mathbf{k}'}^{c,v,\mathbf{k}}$ weiter vereinfacht werden. \bar{H} reduziert sich damit auf seinen hermiteschen Anteil, womit die Eigenvektoren orthonormal (also $S_{\Lambda \Lambda'} = \delta_{\Lambda \Lambda'}$) gewählt werden können. Durch Ausnutzen der Beziehung (2.83) zwischen dem antiresonanten und resonanten Anteil von \bar{H} kann das Problem zudem auf die Behandlung des resonanten Beitrages reduziert werden, da die Eigenvektoren des resonanten und antiresonanten Anteils in den entkoppelten Unterräumen $\{c\mathbf{k}\}$ und $\{v\mathbf{k}\}$ in einfacher Beziehung zueinander stehen:

$$\Phi_{c\mathbf{k}}^{\Lambda} = \Phi_{v\mathbf{k}}^{\Lambda' *} \text{ und } E^{\Lambda} = -E^{\Lambda'}. \quad (2.87)$$

In der Praxis erweist sich die geschilderte, auch als Tamm-Dancoff-Approximation (TDA) bekannte, Vorgehensweise für anorganische Halbleiter und Isolatoren als hervorragende Näherung [45, 54, 55]. Für organische Materialien wurde erst kürzlich gezeigt, dass die Kopplungsterme mitunter zu nicht vernachlässigbaren Effekten in den optischen Spektren führen, i.A. also die Tamm-Dancoff-Approximation nicht ausreicht [56].

Makroskopische dielektrische Funktion mit Elektron-Loch-Wechselwirkung

Für die makroskopische dielektrische Funktion (2.52) ergibt sich mit den Darstellungen (2.49) und (2.86) der Polarisation in der Tamm-Dancoff-Approximation

$$\epsilon_{\text{M}}(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + 2 \frac{e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{\Lambda}^{E^{\Lambda} > 0} \left| \sum_{c\mathbf{k}} \tilde{M}_{c\mathbf{k}}^{\hat{\mathbf{q}} *} \Phi_{c\mathbf{k}}^{\Lambda} \right|^2 \left\{ \frac{1}{E^{\Lambda} - \hbar(\omega + i\eta)} + \frac{1}{E^{\Lambda} + \hbar(\omega + i\eta)} \right\}. \quad (2.88)$$

Dabei wurde außerdem der Übergang $\zeta_l \rightarrow \omega + i\eta$ vollzogen, womit (2.88) nun der eigentlich relevanten retardierten makroskopischen dielektrischen Funktion entspricht. Der Faktor Zwei trägt dabei dem hier nicht explizit mitgeführten Spin Rechnung.

Dielektrische Funktion unabhängiger Teilchen

Die dielektrische Funktion in der Näherung unabhängiger Quasiteilchen, historisch auch als RPA bezeichnet, kann als Grenzfall verschwindender Elektro-Loch-Wechselwirkung $\bar{\Xi} = 0$ gewonnen werden.³⁰ In diesem Fall besteht der Hamilton-Operator \bar{H} (2.78) ausschließlich aus den durch

³⁰ Lokalfeldeffekte werden dabei ebenfalls vernachlässigt, womit es sich eigentlich um die mikroskopische dielektrische Funktion handelt. Diese wird jedoch häufig, auch unter Verzicht auf die Quasiteilchen-Korrektur der

die Einteilchen-Paar-Energien bestimmten Diagonalelementen, wodurch die Eigenwertgleichung (2.84) mit den Eigenvektoren $\Phi_{c\mathbf{k}}^\Lambda = \delta_{\Lambda,c\mathbf{k}}$ und Eigenwerten $E^\Lambda = E_{c\mathbf{k}}^{\text{QP}} - E_{v\mathbf{k}}^{\text{QP}}$ trivial erfüllt ist. Für die dielektrische Funktion ergibt sich somit

$$\varepsilon^{\text{RPA}}(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + 4 \frac{e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{c\mathbf{k}} |\tilde{M}_{c\mathbf{k}}^{\hat{\mathbf{q}}}|^2 \left\{ \frac{(E_{c\mathbf{k}}^{\text{QP}} - E_{v\mathbf{k}}^{\text{QP}})}{(E_{c\mathbf{k}}^{\text{QP}} - E_{v\mathbf{k}}^{\text{QP}})^2 - \hbar^2(\omega + i\eta)^2} \right\}. \quad (2.89)$$

2.4 Dichtefunktionaltheorie

Wie im vorausgehenden Abschnitt diskutiert, erhält man im Rahmen der Vielteilchen-Störungstheorie über die Green'schen Funktionen einen Zugang zu den grundlegenden Eigenschaften von Festkörpern bzw. allgemeinen Vielelektronen-Systemen. Der Informationsgehalt der Green'schen Funktion ist dabei jedoch für viele Fragestellungen eigentlich zu hoch, was sich z.B. in der Galitskii-Migdal Formel (2.41) für die Gesamtenergie durch den Übergang zur Gleichzeitigkeit und gleichen Orten widerspiegelt. Es liegt daher nahe, für „nur“ auf die Eigenschaften des Grundzustandes abzielende Untersuchungen, nach reduzierten Größen zur Beschreibung zu suchen.

Die im Folgenden kurz beschriebene Dichtefunktionaltheorie³¹ stellt mit den Hohenberg-Kohn-Theoremen [57] einen solchen Zusammenhang zwischen der Gesamtenergie im Grundzustand und der elektronischen Dichte, entsprechend der Spur der gleichzeitigen Einteilchen-Green-Funktion, her. Durch die 1965 von Kohn und Sham [39] vorgeschlagene Abbildung auf ein System unabhängiger Teilchen und der hierfür gefundenen Kohn-Sham-Gleichung ergibt sich zudem ein praktikabler Weg zur Ausnutzung der Hohenberg-Kohn-Theoreme. Zusammen mit der Lokal-Dichte-Approximation [58] oder verallgemeinerten Näherungen für das XC-Potential bildet die Dichtefunktionaltheorie heute das Rückgrat der *computational materials science*.

Gleichzeitig ist die Dichtefunktionaltheorie selbst weiterhin Forschungsobjekt [59], vor allem in Bezug auf Näherungen für das XC-Potential [60–62] und die Erweiterung der beschreibbaren Systeme, z.B. auf Supraleiter [63–65].

2.4.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

1964 formulierten Hohenberg und Kohn [57] sinngemäß die folgenden Aussagen:

Theorem 1. *Für ein inhomogenes Elektronengas sind – falls nicht entartet – der Grundzustand $|\psi_0\rangle$ und dessen Energie E_0 , genau wie das äußere Potential v_{ion} , eindeutige Funktionale der Elektronendichte im Grundzustand n_0 .*

Eigenwerte, als erste Näherung für die makroskopische dielektrische Funktion verwendet. Einer der Gründe hierfür ist der um mehrere Größenordnungen geringere numerische Aufwand bei der Auswertung von (2.88) gegenüber der Lösung des Eigenwertproblems (2.84) zur Berechnung von exzitonen oder Lokalfeldeffekten.

³¹ Für seine Verdienste um die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie wurde Walter Kohn 1998 mit dem Nobel-Preis für Chemie geehrt.

Theorem 2. Das Funktional $E_{\text{HK}}[n] = \langle \psi[n] | \hat{H} | \psi[n] \rangle$ nimmt bei Variation nach der Dichte n sein Minimum an der Grundzustandsdichte n_0 an, d.h. es gilt: $\min_n E_{\text{HK}}[n] = E_{\text{HK}}[n_0] = E_0$.³²

Auf den Beweis der Theoreme soll hier verzichtet werden. Es sei stattdessen auf die Originalarbeit [57] sowie das Buch von Dreizler und Gross [59] verwiesen, welches auch zahlreiche weitergehende Entwicklungen berücksichtigt. Vom Energiefunktional $E_{\text{HK}}[n]$ lässt sich, wie von Hohenberg und Kohn vorgeschlagen, der Anteil der potentiellen Energie abspalten,

$$E_{\text{HK}}[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[n] \rangle + \langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle = F[n] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ion}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (2.90)$$

Mit dieser Zerlegung konzentriert sich die Abhängigkeit von der speziellen Realisierung des Vielelektronen-System ausschließlich im durch das ionische Potential bestimmten zweiten Term von (2.90). Das Funktional $F[n]$ ist dagegen in seiner Dichteabhängigkeit universell. Gute Näherungen für dieses *a priori* unbekanntes Funktional zu finden, erscheint daher als äußerst lukrativ.

2.4.2 (Verallgemeinerter) Kohn-Sham-Ansatz

Ein Ansatz, die Hohenberg-Kohn-Theoreme praktisch nutzbar zu machen, wurde 1965 durch Kohn und Sham vorgestellt. Die Grundidee besteht darin, ein System unabhängiger Teilchen zu betrachten, dessen Gesamtenergie

$$E_s[n] = F_s[n] + \int d\mathbf{r} v_{\text{eff}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) = T_s[n] + U_s[n] + \int d\mathbf{r} v_{\text{eff}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.91)$$

sich analog zu (2.90) ergibt.³³ Dabei bezeichnet $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ein räumlich lokales Effektivpotential, welches so konstruiert werden soll, dass die Grundzustandsdichte der unabhängigen Teilchen mit der des realen, voll wechselwirkenden Systems übereinstimmt. In der Originalarbeit von Kohn und Sham [39] beschränkt sich das Funktional $F_s[n]$ auf die kinetische Energie unabhängiger Teilchen $T_s[n]$, wobei festzustellen ist, dass die Dichteabhängigkeit von T_s selbst dann nur implizit über die Einteilchen-Wellenfunktionen³⁴ bekannt ist. Auf dieser Beobachtung baut der Vorschlag auf, weitere dichte- aber auch orbitalabhängige Wechselwirkungsterme in die Definition von F_s einzubeziehen, wofür der Ausdruck des verallgemeinerten (*generalized*) Kohn-Sham-Schemas (gKS) geprägt wurde [61].

Das in (2.90) definierte Funktional lässt sich durch Abspaltung der kinetischen Energie der

³² Die Minimierung ist im Rahmen der Hohenberg-Kohn-Theoreme eigentlich auf solche Dichten n beschränkt, welche sich als Grundzustand eines beliebigen physikalischen Potentials v_{ion} ergeben. Abschwächungen dieser Bedingung wurden von Levy, Lieb [66, 67] und anderen [59] diskutiert.

³³ Der Index s soll die Größen des Systems unabhängiger Teilchen kennzeichnen.

³⁴ Für das System N unabhängiger Teilchen zerfällt das Vielteilchen-Problem in N Einteilchen-Probleme, womit die Vielteilchen-Wellenfunktion, zumindest für nicht entartete Grundzustände, durch eine einzelne Slater-Determinante dargestellt werden kann.

unabhängigen Teilchen und der Hartree-Energie wie folgt zerlegen:

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{XC}[n] = F_s[n] + E_H[n] + (E_{XC}[n] - U_s[n]). \quad (2.92)$$

Hierdurch ist das unbekannte XC-Funktional E_{XC} bestimmt, welches nach dieser Definition auch die Differenz der kinetischen Energien $T[n] - T_s[n]$ enthält. Fordert man nun übereinstimmende Grundzustandsdichten zwischen dem realen und dem Kohn-Sham-System, so kann das im zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem etablierte Minimalprinzip ausgewertet und daraus folgende Bedingung für das effektive Potential abgeleitet werden,

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_H[n_0](\mathbf{r}) + v_{XC}^R[n_0](\mathbf{r}) + v_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \text{const.} \quad (2.93)$$

Durch Einsetzen des reduzierten XC-Potentials³⁵

$$v_{XC}^R(\mathbf{r}) = \frac{\delta(E_{XC}[n] - U_s[n])}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.94)$$

in die Bewegungsgleichung des Systems unabhängiger Teilchen ergibt sich die (verallgemeinerte) Kohn-Sham-Gleichung,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}^R(\mathbf{r}) + v_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' U_s^{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_\lambda(\mathbf{r}') = \varepsilon_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}), \quad (2.95)$$

welche zumindest formal, abgesehen von der Energieabhängigkeit der Selbstenergie, große Ähnlichkeit zur Quasiteilchen-Gleichung (2.70) aufweist. Für das dem Funktional U_s korrespondierende Potential $U_s^{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist hierbei explizit eine räumliche Nichtlokalität zugelassen. Dabei ist zu beachten, dass abgesehen vom äußeren ionischen Potential alle auftretenden Potentiale i.A. zumindest implizit über die Einteilchen-Wellenfunktionen von der elektronischen Dichte abhängen. Die Kohn-Sham-Gleichung (2.95) muss daher selbstkonsistent gelöst werden, so dass die besetzten Orbitale die in die sie erzeugenden Potentiale eingehende elektronische Dichte $n_0 = \sum_\lambda^{\text{occ.}} |\varphi_\lambda|^2$ reproduzieren.

Prinzipiell können auch Effekte der Spinpolarisation oder Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen der DFT und des Kohn-Sham-Zugangs behandelt werden. Für entsprechende Darstellungen dieser Erweiterungen sei auf [59, 68, 69] verwiesen.

³⁵ Für $U_s = 0$ geht $v_{XC}^R[n](\mathbf{r})$ in das Kohn-Sham-XC-Potential $v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ über. Die Klammerung von E_{XC} und U_s in Gl. (2.92) soll andeuten, dass die Differenz meist gemeinsam als ein Dichtefunktional, z.B. in LDA (siehe Abschnitt 2.4.3), approximiert wird.

Gesamtenergie im Grundzustand

Die Energie des realen Systems im Grundzustand lässt sich mit Hilfe der Bandstruktur-Energie des Kohn-Sham-Systems ausdrücken. Es gilt:

$$E[n] = \sum_{\lambda}^{\text{occ.}} \varepsilon_{\lambda} - E_{\text{H}}[n] + (E_{\text{XC}}[n] - U_{\text{s}}[n]) - \int d\mathbf{r} v_{\text{XC}}^{\text{R}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (2.96)$$

Hierbei gibt (2.96) die exakte Grundzustandsenergie des voll wechselwirkenden Systems wieder, allerdings sind weder für E_{XC} und U_{s} noch v_{XC}^{R} die Dichteabhängigkeiten exakt bekannt.

2.4.3 XC-Funktional

Das XC-Funktional bzw. seine Dichteabhängigkeit ist wie die des Funktionals $F[n]$ unbekannt. Da seine Ableitung aber einen Teil des effektiven Potentials (2.93) und somit die Kohn-Sham-Gleichung (2.95) bestimmt, ist eine möglichst gute Approximation unerlässlich. Als Anhaltspunkte und Wegweiser für die Näherungen können dabei einige für das exakte XC-Funktional ableitbare Relationen dienen, welche an dieser Stelle jedoch nicht diskutiert werden sollen. Detaillierte Ausführungen finden sich unter anderem in [59, 70].

Lokal-Dichte- und Generalisierte-Gradienten-Approximation

Im Rahmen der Lokal-Dichte-Approximation (LDA) wird in jedem Punkt des Raumes die XC-Energiedichte durch die eines homogenen Elektronengases gleicher Teilchendichte n genähert,

$$E_{\text{XC}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) \approx \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})). \quad (2.97)$$

Da auch für das homogene Elektronengas kein analytischer Ausdruck für die XC-Energiedichte $\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}$ bekannt ist, bedient man sich numerisch gewonnener Resultate aus Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen [58], welche für intermediäre Dichten interpoliert (siehe z.B. [71, 72]) werden.

Im Rahmen der Generalisierten-Gradienten-Approximationen (GGA) lassen sich gegenüber der LDA systematische Verbesserungen für die Gesamtenergien und Gitterkonstanten erreichen. Dafür werden neben den lokalen Dichten auch deren Gradienten mit in die Approximation einbezogen. In der Literatur existieren verschiedene Vorschläge für GGAs, aus denen die von Perdew und Wang [73] (PW91) und Perdew, Burke und Ernzerhof [74] (PBE) wegen ihrer Verbreitung hervorzuheben sind.

Hybride Funktionale

Ursprünglich wurde der Begriff des hybriden Funktionals auf dem Gebiet der Quantenchemie für die Mischung von dichteabhängigen XC-Funktionalen mit dem Austausch-Funktional der

Hartree-Fock-Näherung (HF) geprägt [77]. Heute wird der Begriff jedoch meist allgemeiner für die Mischung von orbital- und dichteabhängigen XC-Funktionalen und die damit verbundene Mischung von räumlich lokalen und nichtlokalen XC-Potentialen gebraucht, deren Verwendung im Rahmen des verallgemeinerten Kohn-Sham-Schemas [61] (vgl. Abschnitt 2.4.2) formalisiert wurde. Die in dieser Arbeit untersuchten Funktionale lassen sich durch die in Tabelle 2.1 zusammengefassten Parameter charakterisieren, wobei folgende Aufspaltung der XC-Energie zugrunde gelegt wird:

$$E_{XC} = E_{XC}^{\text{DFT}} + \alpha \left[E_X^{\text{sr}}(\mu) - E_X^{\text{sr,DFT}}(\mu) \right], \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (2.98)$$

Dabei bezeichnet der Index DFT die (quasi)lokale, dichteabhängige Approximation der vollen XC-Energie bzw. des kurzreichweitigen (sr) durch den Kern $K_X^{\text{sr}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \mu)$ bestimmten (abgeschirmten) Austausches,

$$E_X^{\text{sr}}(\mu) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda\lambda'}^{\text{occ.}} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\varphi_\lambda^*(\mathbf{r})\varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r})K_X^{\text{sr}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \mu)\varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}')\varphi_\lambda(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.99)$$

Funktional	α	$K_X^{\text{sr}}(\mathbf{r} , \mu)$	μ [\AA^{-1}]
DFT [72–74]	0.00	-	-
sX [61]	1.00	$\exp(-\mu \mathbf{r})$	1.55
HSE03 [75]	0.25	$\text{erfc}(\mu \mathbf{r})$	0.3
PBE0 [76]	0.25	1	-
HF	1.00	1	-

Tabelle 2.1: Parameter der verwendeten XC-Funktionale. Für Kommentare zur Wahl von μ wird auf Abschnitt 3.1.1 verwiesen.

Neben ihrem eigentlich quantenchemischen Ursprung lassen sich die in Abschnitt 3.1 untersuchten Hybrid-Funktionale sX, HSE03 und PBE0 auch als Approximation der die Quasiteilchengleichung (2.70) bestimmenden Selbstenergie³⁶ interpretieren. Der Mischungskoeffizient α bestimmt dabei zusammen mit dem Integrkern K_X^{sr} eine effektive Abschirmung. In diesem Sinne kann die Lösung der verallgemeinerten Kohn-Sham-Gleichung (2.95) eine selbstkonsistente Lösung

der Quasiteilchen-Gleichung (2.70), wie sie im Rahmen vollständig selbstkonsistenter *GW*-Schemata [51] erreicht wird, approximieren und besitzt somit das Potential, einen guten Ausgangspunkt für die Berechnung von Quasiteilchen-Energien zu bilden. Vergleichbare Ansätze wurden bereits, mit wechselndem Erfolg, ausgehend von direkt aus der *GW*-Selbstenergie abgeleiteten Näherungen gemacht [78, 79].

2.4.4 Verbindungen zur Vielteilchen-Störungstheorie

Die Möglichkeit, das Kohn-Sham-System für das in Abschnitt 2.2.2 nicht näher benannte Referenzsystem unabhängiger Teilchen einzusetzen, ist offensichtlich. Daneben kann mit Hilfe der Vielteilchen-Störungstheorie aber auch ein Ausdruck für das exakte XC-Potential gewonnen werden. Aus der Dyson-Gleichung (2.33) folgt mit der Forderung nach übereinstimmenden

³⁶ Zumindest der statisch abgeschirmte Austausch wird hierbei approximiert.

Grundzustandsdichten $G(1\ 1^+) = G^0(1\ 1^+)$ die Sham-Schlüter-Gleichung [80, 81],

$$0 = \int d(23) G^0(1\ 2) [\Sigma(2\ 3) - v_{\text{XC}}(2\ 3)] G(3\ 1^+). \quad (2.100)$$

In nullter Näherung kann G dabei durch G^0 ersetzt werden, womit der Ausdruck nach v_{XC} aufgelöst werden kann [60].³⁷ Für derart aus GW -Selbstenergien berechnete XC-Potentiale wurde der Begriff *exact-DFT* geprägt, obwohl dem Schema eine approximierete Selbstenergie (GWA) zugrunde liegt.

2.4.5 DFT-Bandstrukturen

Für die korrekte Interpretation der im Rahmen der DFT durch Lösung der (g)KS-Gleichung berechneten Eigenwerte ist es zunächst erst einmal wichtig festzustellen, dass diese keine physikalische Bedeutung als Anregungsenergien eines realen Vielteilchen-Systems haben. Gleichzeitig sind sie jedoch Eigenwerte einer Einteilchen-Schrödinger-Gleichung zu einem Potential, welches alle Symmetrien des betrachteten Systems aufweist, was für kristalline Festkörper zur Ausbildung einer Bandstruktur mit den bekannten Symmetrieeigenschaften [23, 24] führt. Für Halbleiter und Isolatoren lässt sich die Differenz zwischen der Quasiteilchen- und der DFT-Bandlücke³⁸ mit Hilfe der Diskontinuität der Ableitung der XC-Energie ausdrücken [59, 80, 84],

$$E_g^{\text{QP},N} - E_g^{\text{KS},N} = \Delta_{\text{XC}} = \left. \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n} \right|_{N-\delta} = \varepsilon_{\lambda_{N+1}}^{N+1} - \varepsilon_{\lambda_{N+1}}^N, \quad (2.101)$$

wobei der obere Index die Zahl der Elektronen im System, der untere – wie bisher – das Energieniveau kennzeichnen soll. Untersuchungen im Rahmen des *exact-DFT*-Schemas zeigen, dass Δ_{XC} für viele Systeme einen signifikanten Anteil des Gaps ausmacht [60]. Zudem existiert, in Bezug auf die Vorhersagekraft für das Gap, anscheinend nur wenig Verbesserungspotential gegenüber LDA-XC-Funktionalen [85] – zumindest für lokale Einteilchen-Potentiale im Rahmen des ursprünglichen Kohn-Sham-Schemas.³⁹ Im Gegensatz dazu können hybride Funktionale Teile der Diskontinuität auf die gKS-Eigenwerte verlagern und so die gKS-Bandlücke aufweiten [61].⁴⁰

³⁷ Üblicherweise ist das gesuchte XC-Potential räumlich lokal und zeitunabhängig. Seine Bestimmung aus der Sham-Schlüter-Gleichung kann als Spezialfall der *optimized effective potential*-Methode (OEP) interpretiert werden [82, 83].

³⁸ Die Quasiteilchen-Bandlücke eines Systems aus N Elektronen entspricht der Differenz von Ionisierungsenergie $I^N = E_0^{N-1} - E_0^N$ und Elektronenaffinität $A^N = E_0^N - E_0^{N+1}$, d.h. $E_g^{\text{QP},N} = I^N - A^N$, wobei E_0^N der Grundzustandsenergie des N -Elektronen-Systems entspricht.

³⁹ Die dem *exact-DFT*-Schema folgend berechneten Bandlücken unterscheiden sich nur wenig von den LDA-Werten.

⁴⁰ Auch im Rahmen der OEP-Methode, ausgehend vom Hartree-Fock-Funktional oft auch als *exact exchange* (EXX, OEPx) bezeichnet, wird gegenüber der LDA eine Aufweitung des KS-Gaps beobachtet. Als Ursache hierfür wird die Reduktion der Selbstwechselwirkung diskutiert [62, 86–88].

2.5 Implementation

Der überwiegende Teil der Resultate dieser Arbeit wurde mit dem *Vienna Ab-Initio Simulation Package* [89, 90], kurz VASP, in der Version 5.1.39 berechnet. Dieses löst die (verallgemeinerten) Kohn-Sham-Gleichungen im \mathbf{k} -Raum, wobei die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen mit Hilfe der PAW-Methode [91, 92] behandelt wird, welche eine All-Elektronen-Darstellungen (z.B. FLAPW [93–95]) vergleichbare Präzision bietet. Die VASP zugrunde liegende Implementation der *GWA* im Rahmen der PAW-Methode ist in [96–98] im Detail beschrieben.

Die optischen Spektren unter Einschluss von Vielteilchen-Effekten im Rahmen der Bethe-Salpeter-Gleichung wurden mit Hilfe von auf VASP in der Version 4.4 aufbauenden Routinen berechnet, welche am Institut für Festkörpertheorie und -optik der Friedrich-Schiller-Universität Jena in der Arbeitsgruppe um Prof. Bechstedt entwickelt wurden [47, 55, 99–101, 196–198] und gepflegt werden. Die optischen Übergangsmatrixelemente wurden zum Teil in der longitudinalen [36], zum Teil in der transversalen [37] Approximation berechnet, wobei für die betrachteten Materialien kein nennenswerter Einfluss auf die Oszillatorstärken existierte.⁴¹

Die den im Folgenden dargestellten Rechnungen zugrunde liegenden numerischen Details und Konvergenzparameter sind in Anhang A.3 zusammengefasst.

⁴¹ Dies weist darauf hin, dass für die benutzten PAW-Pseudopotentiale die Entwicklung bzgl. der Drehimpuls-Kanäle hinreichend vollständig ist.

3 Methodische Entwicklungen

To boldly go where no one has gone before.

Star Trek

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit geleisteten methodischen Entwicklungen beschrieben werden. Deren Triebfeder waren vor allem die in Kapitel 4 näher beschriebenen Herausforderungen bei der theoretischen Behandlung von Indiumnitrid, dessen elektronische Struktur durch die – für eine große Zahl von Materialien erfolgreichen – Standard-Verfahren nicht zufriedenstellend beschrieben wird.

3.1 Einteilchen-Anregungen

Ein Großteil der praktischen Anwendungen des in Abschnitt 2.3.2, Gl. (2.71) vorgestellten Iterationsverfahrens zur Bestimmung der Quasiteilchen-Energien beschränkt sich auf den ersten Iterationsschritt – G_0W_0 . Die überwiegende Mehrzahl der so berechneten Quasiteilchen-Korrekturen stützt sich dabei auf die Eigenzustände und Eigenwerte der Kohn-Sham-Gleichung (2.95) in ihrer ursprünglichen Form mit einem räumlich lokalen, in LDA oder GGA bestimmten, XC-Potential.

Die ersten Rechnungen dieser Art wurden von Hybertsen und Louie [102–104], allerdings unter Verwendung von Pseudopotentialen und der Plasmon-Pol-Approximation für den dynamischen Anteil der Selbstenergie, durchgeführt. Jüngere Untersuchungen [4–6, 51, 96, 105] zeigen, dass beide Näherungen einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die berechneten Quasiteilchen-Energien haben. Die mitunter proklamierte Genauigkeit der GWA von 0.1 eV [106, 107] für s - p -gebundene Systeme gegenüber dem Experiment ist somit eigentlich nicht gegeben. Realistisch sind für die fundamentalen Gaps eher Fehler im Bereich 10%–15% [17, 97]. Für einige Materialien versagt die populäre Kombination aus LDA bzw. GGA und G_0W_0 jedoch vollständig [199, 200].

Offensichtlich bewirken die Beschränkung auf den ersten Iterationsschritt, sowie die Fixierung der Quasiteilchen-Wellenfunktionen, eine Abhängigkeit der G_0W_0 -Quasiteilchen-Energien vom gewählten Startpunkt wobei die Unterschiede zwischen LDA- und GGA-Startpunkten vergleichsweise gering sind.¹ Die Startpunktabhängigkeit kann durch den Übergang zu sowohl bzgl.

¹ Bei auf experimentelle Werte fixierten Gitterkonstanten scheinen die in GGA berechneten RPA-dielektrischen

der Quasiteilchen-Wellenfunktionen als auch der Eigenwerte selbstkonsistenten GW -Schemata [51, 52] beseitigt werden. Allerdings erscheint hierbei für eine zuverlässige Approximation der experimentellen Bandlücken die Einbeziehung von Vertex-Korrekturen notwendig [98], womit sich ein numerischer Aufwand ergibt, welcher im Alltag nur für relativ einfache Materialien zu bewältigen ist.

Im Folgenden soll daher untersucht werden, ob gegenüber den – sich im Wesentlichen durch ihre numerische Effizienz empfehlenden – Startpunkten LDA und GGA systematisch bessere Ausgangspunkte für das G_0W_0 -Schema existieren. Vergleichbar motivierte Studien von mittels der OEP-Methode bestimmten Startpunkten wurden in etwa gleichzeitig mit der hier dargelegten Arbeit von anderen Gruppen durchgeführt [88, 108]. Im Mittelpunkt der folgenden Diskussion stehen die in Abschnitt 2.4.2 vorgestellten verallgemeinerten Kohn-Sham-Schemata. Hierfür werden zunächst für wenige Materialien die Auswirkungen der in Tab. 2.1 aufgeführten gKS-Schemata auf die Kohn-Sham- und Quasiteilchen-Bandstruktur untersucht. In Abschnitt 3.1.2 konzentrieren sich die Betrachtungen auf das hybride HSE03-Funktional [75]. Hierfür werden die Bandlücken und d -Band-Bindungsenergien für 15 Materialien mit den GW -Schemata G_0W_0 , GW_0 und GW berechnet und mit publizierten Ergebnissen ausgehend von einem quasilokalen Startpunkt [97] verglichen.²

3.1.1 gKS-Schemata als Ausgangspunkt der G_0W_0

Für den Vergleich der in Tabelle 2.1 aufgeführten Funktionale werden im Folgenden die Bandlücken und d -Band-Positionen der Materialien Silizium (Si), Zinkoxid (ZnO) und Indiumnitrid (InN, vgl. Kap. 4) in Diamant- bzw. Zinkblende-Struktur (*zb* von *zinc blende*)³ betrachtet. Die Auswahl beschränkt sich somit zunächst auf hauptsächlich s - p -gebundene Halbleiter. Silizium dient dabei als Beispiel für einen indirekten Halbleiter mit, als Ergebnis zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen, sehr gut erforschten Eigenschaften. Mit InN und ZnO werden zudem zwei direkte Halbleiter mit einer extrem kleinen bzw. großen Bandlücke gegenübergestellt, welche darüber hinaus von den atomaren d -Orbitalen der Elemente Zn und In abgeleitete Bänder aufweisen. Letztere sind den p -artigen Valenzbändern und der Valenzbandkante energetisch so nahe, dass sie nicht dem Rumpf zugeordnet werden können, sondern stattdessen – schon für die korrekte Beschreibung der Grundzustandseigenschaften – äquivalent den p -Elektronen als Valenzzustände behandelt werden müssen [199, 201]. Hinsichtlich der Bin-

Konstanten das Experiment geringfügig besser zu reproduzieren als die in LDA berechneten Werte [97], was sich auch auf die berechneten GW -Korrekturen auswirkt.

² Für Details zu den numerischen Rechnungen, insbesondere die Konvergenzparameter, sei auf Anhang A.3 verwiesen.

³ Die hier untersuchten kubischen Modifikationen von ZnO und InN sind energetisch gegenüber der Wurtzit-Struktur benachteiligt, entsprechen also nicht dem Grundzustand unter Normalbedingungen. Zumindest InN kann jedoch auch experimentell in *zb*-Struktur präpariert werden [109, 110]. Der praktische Vorteil für die hier präsentierten Rechnungen begründet sich durch die um einen Faktor Zwei gegenüber der vieratomigen Einheitszelle des Wurtzits kleinere Elementarzelle.

dungsenergie ihrer d -Zustände unterscheiden sich ZnO und InN dabei signifikant, womit auch der Einfluss der d -Zustände auf das Valenzbandmaximum variiert (vgl. Anhang A.2.1).

Der in die Funktionale sX und HSE03 eingehende Abschirmparameter μ entspricht jeweils dem in Tab. 2.1 angegebenen Wert. Für das HSE03-Funktional entspricht der Wert im Wesentlichen dem in [75] vorgeschlagenen.⁴ Im Fall des sX-Funktionales⁵ übernimmt μ formal die Rolle der inversen Thomas-Fermi-Abschirmlänge k_{TF} . Zur Vereinfachung wird der Wert $k_{\text{TF}} = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$ – entsprechend ca. 70% der durch die s - und p -Valenzelektronen verursachten Abschirmung – für alle hier untersuchten Materialien verwendet.

Verallgemeinerte Kohn-Sham-Bandstrukturen

Die Ergebnisse der direkten Bandlücken am Γ -Punkt der Brillouin-Zone sowie der d -Band-Positionen in InN und ZnO bzw. der indirekten Bandlücke für Si sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

	Energie	LDA	sX	HSE03	PBE0	HF	Exp.
Si	$E_{g,\text{ind}}^{\text{gKS}}$	0.51	0.98	1.04	1.85	6.57	1.17
	$E_{g,\text{dir}}^{\text{gKS}}$	2.53	3.23	3.15	3.98	9.08	3.40
ZnO	E_g^{gKS}	0.6	2.97	2.11	3.03	11.07	3.44 (3.10) ⁶
	E_d^{gKS}	4.6	8.2	5.7	5.8	9.3	7.5-8.8
InN	E_g^{gKS}	-0.38	0.39	0.37	1.14	7.15	0.60/0.61
	E_d^{gKS}	13.1	17.2	14.6	14.7	18.6	16.0-16.9

Tabelle 3.1: Direkte und indirekte gKS-Bandlücken $E_{g(\text{ind,dir})}^{\text{gKS}}$ sowie die mittleren d -Band-Positionen E_d^{gKS} der kubischen Modifikationen von Si, ZnO und InN. Die experimentellen Werte sind [97, 199, 109, 110, 202, 114, 115] entnommen. Alle Energien sind in eV angegeben.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der LDA bewirkt die Einbeziehung eines nichtlokalen (abgeschirmten) Austausch-Potentials eine Aufweitung der gKS-Bandlücken, welche im Grenzfall des reinen Hartree-Fock-Austausch-Potentials zur bekannten Überschätzung der experimentellen Gaps führt. Darüber hinaus verstärkt sich unter dem Einfluss des verstärkten Austausches die Bindung der aus den atomaren d -Niveaus von Zn und In abgeleiteten Bänder. Zweifelsohne sind die genauen Mechanismen der Gap-Aufweitung und d -Band-Absenkung von der speziellen Wahl des Funktionals abhängig. Ursächlich sind jedoch die Reduktion der Selbstwechselwirkung, der Einschluss eines Teils der Diskontinuität des XC-Potentials (vgl. Abschnitt 2.4.5, [61, 116]) sowie der verstärkte *core-valence*-Austausch.

⁴ Die Autoren mussten eben jenen Wert in einem Erratum [111] korrigieren. Die Wahl von $\mu = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ erweist sich trotzdem als für viele Materialien geeignet [112, 113].

⁵ Für das sX-Funktional muss darauf hingewiesen werden, dass die hier verwendete Implementation unvollständig innerhalb der PAW-Sphären ist, in welchen der nichtlokale Anteil der XC-Wechselwirkung durch einen unabgeschirmten Austausch beschrieben wird. Gleiches gilt für die XC-Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzelektronen des sX-Funktionals.

⁶ Dem Experiment zugänglich ist nur die wz -Struktur des ZnO. Das Gap der zb -Struktur sollte Rechnungen im Rahmen des HSE03+ G_0W_0 -Schemas zufolge ca. 0.34 eV kleiner als das der wz -Struktur sein [196].

Für ZnO und InN wirkt zusätzlich die durch die Absenkung der d -Band-Positionen verursachte Verringerung der p - d -Abstoßung (vgl. Anhang A.2.1) aufweitend auf die Bandlücke. Dies erklärt auch den im Vergleich zu Si extrem starken Effekt (vgl. Tab. 3.1). Für ZnO, das Material mit der geringsten d -Band-Bindungsenergie und somit stärksten p - d -Abstoßung, ist die Gap-Aufweitung absolut mit ca. 1.5...2.5 eV am größten.

Quasiteilchen-Korrekturen

Abbildung 3.1 zeigt die für Si, ZnO und InN im Rahmen der G_0W_0 -Approximation berechneten Quasiteilchen-Korrekturen aufgetragen über den auf die Bandkanten⁷ bezogenen gKS-Eigenwerten.

Offenbar unterscheiden sich die Quasiteilchen-Korrekturen ausgehend von den verschiedenen Funktionalen hinsichtlich ihres Betrags, der Dispersion und dem Sprung am Fermi-Niveau für die betrachteten Materialien recht deutlich. Im Grenzfall des Hartree-Fock-Funktional entsprechen die Quasiteilchen-Korrekturen im Wesentlichen den Matrixelementen der Korrelations-Selbstenergie⁸, welche am Fermi-Niveau einem Vorzeichenwechsel, von für die Valenzzustände positiven zu für die Leitungsbandzustände negativen Korrekturen, aufweisen. Das gegenteilige Verhalten, wenn auch in der absoluten Größe deutlich reduziert, kann für die vom Startpunkt der LDA ausgehend berechneten Korrekturen beobachtet werden. Insbesondere für die d -Zustände in ZnO und InN ergeben sich ausgehend von HF und LDA, aber auch vom sX-Funktional, erhebliche Korrekturen. Im Gegensatz dazu erweisen sich die für die hybriden Funktionale HSE03 und PBE0 berechneten Quasiteilchen-Korrekturen über den gesamten Energiebereich hinweg als betragsmäßig vergleichsweise klein, d.h. unter 1 eV. Die ursprünglich, mit Hinblick auf die Berechnung von Gesamtenergien, vorgeschlagene [75–77] Mischung von 1/4 nichtlokalem (abgeschirmten) Austausch mit 3/4 eines DFT-Funktional erscheint also auch als Grundlage für die Berechnung von Einteilchen-Anregungsenergien geeignet. Zumindest wird offenbar die Dispersion der Bänder für die untersuchten Materialien gleichmäßig gut beschrieben⁹, so dass die G_0W_0 -Korrekturen für die HSE03- und PBE0-Eigenwerte in guter Näherung durch eine einfache Aufweitung der Bandlücke¹⁰ beschrieben werden können.

⁷ Die Valenzband-Oberkante bzw. der höchste besetzte Zustand wird mit VBM, die Leitungsband-Unterkante mit CBM abgekürzt.

⁸ Die eigentliche Korrektur enthält zusätzlich den Renormierungsfaktor (vgl. Abschnitt 2.3.2).

⁹ Kritisch sei erwähnt, dass hier als Maßstab die G_0W_0 und nicht voll selbstkonsistente Quasiteilchen-Korrekturen betrachtet werden. Zudem sind drei Materialien eine recht dürftige Basis für allgemeine Aussagen, allerdings bestätigt sich die Beobachtung auch für eine Reihe weiterer Materialien wie: In₂O₃ [203], MnO [197], NiO, FeO und CoO [117].

¹⁰ Dieses Vorgehen wird in der Literatur als Anwendung des *scissors operators* bezeichnet.

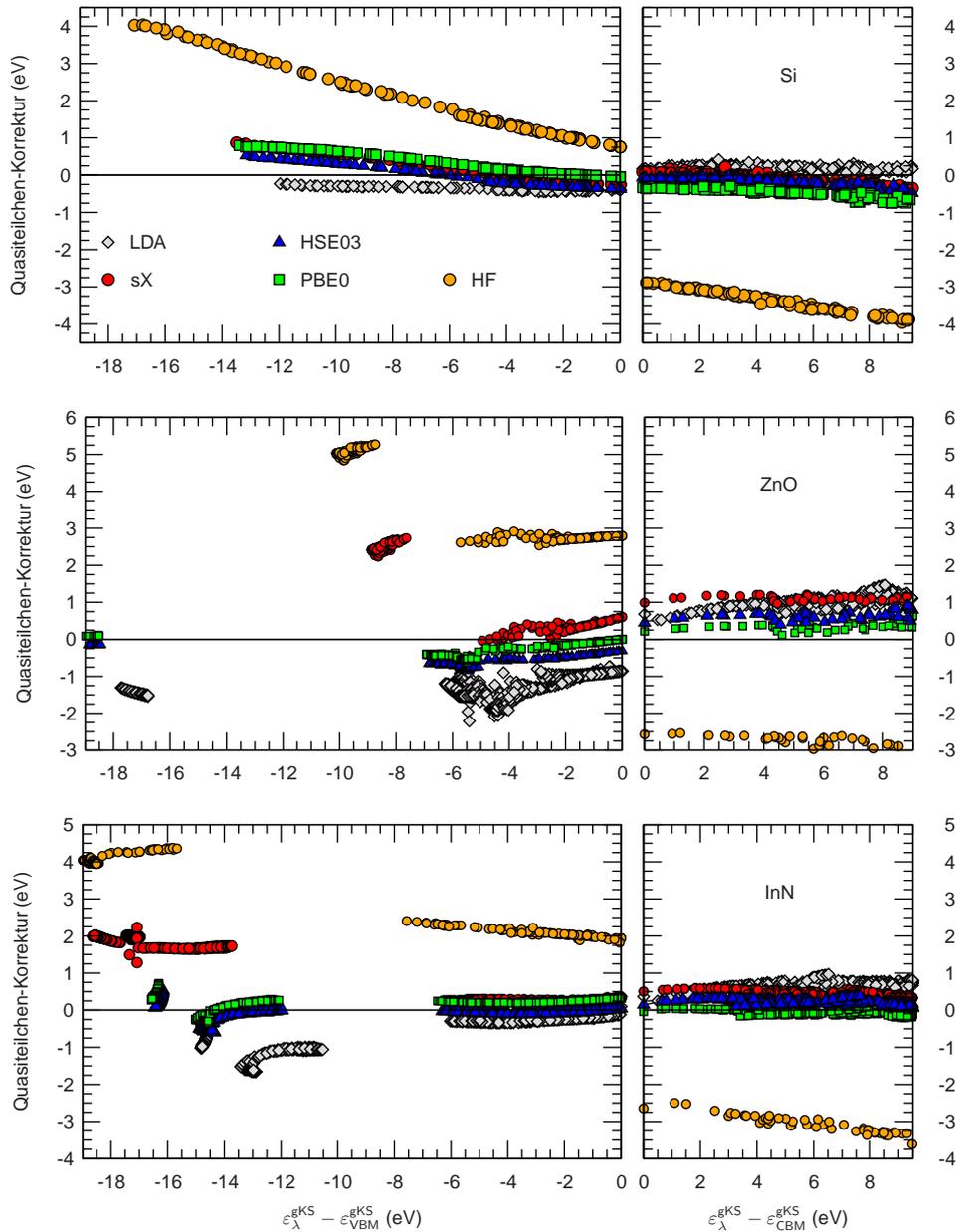


Abbildung 3.1: G_0W_0 -Quasiteilchen-Korrekturen für Si, ZnO und InN aufgetragen über den gKS-Eigenwerten. Letztere sind dabei auf das Valenzbandmaximum für die besetzten respektive das Leitungsbandminimum für die unbesetzten Zustände bezogen. Abgebildet sind die Resultate der Startpunkte LDA, sX, HSE03, PBE0 und HF.

Quasiteilchen-Energien

Im Gegensatz zu den in Tab. 3.1 aufgeführten Energien sollten die in Tab. 3.2 zusammengefassten, im Rahmen der verschiedenen gKS+ G_0W_0 -Schemata berechneten, Quasiteilchen-Bandlücken und d -Band-Positionen aufgrund ihres Quasiteilchen-Charakters direkt mit dem Experiment vergleichbar sein. Dennoch unterscheiden sich die berechneten Bandlücken und Bindungsenergien recht erheblich voneinander, was die Startpunktabhängigkeit des G_0W_0 -Sche-

	Energie	LDA	sX	HSE03	PBE0	HF	Exp.
Si	$E_{g,\text{ind}}^{\text{QP}}$	1.08	1.31	1.32	1.65	2.93	1.17
	$E_{g,\text{dir}}^{\text{QP}}$	3.18	3.49	3.48	3.72	5.21	3.40
	$\epsilon_{\infty}^{\text{RPA}}$	13.9	10.8	9.8	7.8	3.4	11.90
ZnO	E_g^{QP}	2.14	3.36	2.87	3.24	5.71	3.44 (3.10) ⁶
	E_d^{QP}	5.6	6.2	6.1	6.2	7.0	7.5-8.8
	$\epsilon_{\infty}^{\text{RPA}}$	5.3	3.0	3.4	3.0	1.8	3.74
InN	E_g^{QP}	0.00	0.55	0.47	0.78	2.56	0.60/0.61
	E_d^{QP}	15.1	15.6	15.2	15.3	16.6	16.0-16.9
	$\epsilon_{\infty}^{\text{RPA}}$	12.2	6.6	6.8	4.9	2.4	7.96

Tabelle 3.2: Aufbauend auf die gKS-Schemata für Si, ZnO und InN berechnete direkte (dir) und indirekte (ind) G_0W_0 -Quasiteilchen-Gaps E_g^{gKS} , mittlere d -Band-Bindungsenergien E_d^{gKS} und statische dielektrischen Konstanten (RPA) $\epsilon_{\infty}^{\text{RPA}} = \epsilon^{\text{RPA}}(\omega = 0)$ (vgl. Gl. (2.89)). Die experimentellen Vergleichswerte der Gaps entstammen den in Tab. 3.1 angegebenen Referenzen, die dielektrischen Konstanten sind [97, 114, 118, 119] entnommen. Alle Energien sind in eV angegeben.

mas erneut demonstriert. Im Vergleich der verschiedenen Funktionale ergibt sich dabei leider zunächst kein einheitliches Bild.

Die aufbauend auf die LDA berechneten Werte unterschätzen für alle hier betrachteten Materialien die Bandlücken und d -Band-Bindungsenergien, wobei die Abweichungen für ZnO und InN derart groß sind, dass im Prinzip keine Vorhersagekraft bzgl. des Experiments mehr existiert.

Ähnlich verhält es sich mit den auf dem HF-Funktional basierenden Ergebnissen, welche die experimentellen Bindungsenergien und Bandlücken drastisch überschätzen. Für das HF-Funktional war diese Überschätzung allerdings bereits aufgrund der Größe der notwendigen Korrekturen der HF-Eigenwerte zu erwarten. Abgesehen von Einflüssen der Wellenfunktionen und der Abschirmung ist daher davon auszugehen, dass die störungstheoretische Behandlung im Rahmen der G_0W_0 und insbesondere die vorgenommene Linearisierung der Energieabhängigkeit der Selbstenergie (vgl. Abschnitt 2.3.2, Gl. (2.71)) versagen.

Für die Funktionale sX, HSE03 und PBE0 unterscheiden sich zunächst die Trends in Bezug auf die experimentellen Werte in Abhängigkeit vom betrachteten Material, weshalb die verschiedenen Materialien einzeln diskutiert werden. Für Si sind die auf den Funktionalen sX und HSE03 basierenden Werte für die Quasiteilchen-Bandlücken nahezu identisch und in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Tendenziell führen beide Funktionale zu einer leichten Überschätzung der Gaps, welche für das indirekte Gap etwas stärker ausgeprägt ist. Die Abweichungen im Fall des PBE0+ G_0W_0 -Schemas sind deutlich größer. Für ZnO unterscheiden sich die aufbauend auf sX und HSE03 berechneten Werte für die Bandlücke signifikant, schließen aber den experimentellen Wert ein. Der PBE0-basierte Wert approximiert das experimentelle Gap gut. Die ausgehend von den Startpunkten sX und HSE03 vorhergesagten Gaps des InN sind dagegen wieder in guter Übereinstimmung miteinander, aber auch mit dem – leicht unter-

schätzten – Experiment. Das basierend auf dem PBE0-Funktional berechnete Gap überschätzt den experimentellen Wert leicht.

Die Bindungsenergien der d -Bänder werden ausgehend von den Funktionalen sX , HSE03 und PBE0 stets unterschätzt, wobei sich nur für InN nennenswerte Abweichungen zwischen den Funktionalen ergeben. Im Vergleich zur LDA wird die Unterschätzung der d -Band-Bindungsenergie jedoch verringert, was vor allem für ZnO die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten verbessert.

Interpretation

Zusammenfassend betrachtet schwanken das $sX+G_0W_0$ - und das HSE03+ G_0W_0 -Schema für die betrachteten Materialien zwischen einer leichten Über- und Unterschätzung der experimentellen Bandlücken. Dagegen tendieren die PBE0+ G_0W_0 -Resultate stets zur Überschätzung. Ursächlich hierfür scheint die, anhand der in Tab. 3.2 angegebenen dielektrischen Konstanten $\epsilon_\infty^{\text{RPA}}$ demonstrierte, Unterschätzung der Abschirmung zu sein, welche für den PBE0-Startpunkt besonders ausgeprägt ist.

Wahrscheinlich aufgrund seiner unvollständigen Implementation variieren die aufbauend auf dem sX -Funktional berechneten Ergebnisse stärker mit dem Material, weshalb in den folgenden Abschnitten dem HSE03-Funktional der Vorzug gegeben wird. Abgesehen davon erlaubt das sX -Funktional eine interessante Beobachtung für die d -Bänder, für deren Bindungsenergie sich auf dem Niveau der sX -Eigenwerte eigentlich schon eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt, welche jedoch durch die G_0W_0 -Korrekturen (Abb. 3.1), durch die Verschiebung zu höheren Energien, wieder zerstört wird. Im nachfolgenden Abschnitt soll diese Diskussion wieder aufgegriffen werden.

Anhand der Materialien ZnO und InN werden die Vorteile eines gKS-Startpunktes, wie dem sX , oder HSE03-Funktional, gegenüber der LDA besonders deutlich. Die für beide Materialien zu beobachtende extreme Unterschätzung der Gaps im Rahmen der LDA wird durch die untersuchten gKS-Schemata weitestgehend beseitigt, was eine sinnvolle störungstheoretische Korrektur durch die G_0W_0 ermöglicht. Die dabei erreichten Übereinstimmungen mit dem Experiment sind annehmbar und stellen gegenüber den LDA+ G_0W_0 -Ergebnissen eine signifikante Verbesserung dar.

3.1.2 HSE03 als Ausgangspunkt partiell selbstkonsistenter GW-Schemata

Im Folgenden beschränken sich die Untersuchungen auf den HSE03-Startpunkt, wofür jedoch im Gegenzug die Bandbreite und Zahl der betrachteten Materialien deutlich erhöht wird. Die Auswahl umfasst dabei im Wesentlichen die ebenfalls in [97] für einen DFT-GGA-Startpunkt und in [98] mit Hilfe eines vollständig selbstkonsistenten GW -Schemas untersuchten Materialien. Zudem stimmen die Details der Implementation und der numerischen Konvergenz hier mit denen

	HSE03	G_0W_0	GW_0	GW	Exp.	$\epsilon_\infty^{\text{RPA}}$	$\epsilon_\infty^{\text{exp.}}$	a (Å)	SO
Ge	0.54	0.79	0.82	0.83	<u>0.74</u>	14.0	16.00	<u>5.658</u>	0.08
Si	1.04	1.32	1.35	1.37	<u>1.17</u>	9.8	11.90	<u>5.430</u>	
GaAs	1.12	1.66	1.71	1.75	<u>1.52</u>	9.5	11.10	<u>5.648</u>	0.10
SiC	2.03	2.60	2.68	2.76	2.40	5.6	6.52	4.350	
CdS	1.97	2.55	2.65	2.80	2.42	4.6	5.30	5.832	0.02
AlP	2.09	2.69	2.77	2.86	2.45	6.3	7.54	5.451	
GaN	2.65	3.29	3.38	3.53	3.20	4.6	5.30	4.520	0.00
ZnO	2.11	2.86	3.02	3.33	<u>3.44</u>	3.4	3.74	4.580	0.01
ZnS	3.05	3.69	3.79	3.95	<u>3.91</u>	4.5	5.13	5.420	0.02
C	5.08	5.84	5.92	6.03	5.48	4.9	5.70	3.567	
BN	5.54	6.54	6.66	6.85	6.1-6.4	3.9	4.50	3.615	
MgO	6.22	7.94	8.20	8.66	7.83	2.6	2.94	4.213	
LiF	11.2	14.1	14.5	15.2	14.20	1.8	1.90	<u>4.010</u>	
Ar	10.1	13.7	14.1	14.7	14.20	1.6	-	5.260	
Ne	14.1	20.2	20.7	21.4	21.70	1.2	-	4.430	
MARE	21 %	6.8 %	8.0 %	10.0 %					
MRE	-21 %	2.3 %	5.3 %	9.3 %					

Tabelle 3.3: Ergebnisse für die in den Näherungen G_0W_0 , GW_0 und GW vom HSE03-Startpunkt ausgehend berechneten Quasiteilchen-Bandlücken und die in RPA bestimmte statische dielektrische Konstante $\epsilon_\infty^{\text{RPA}}$. Die angegebenen Werte der Bandlücken enthalten bereits die in der letzten Spalte angegebene Verringerung des Gaps durch die Spin-Bahn-Kopplung (SO). Weiterhin sind der mittlere Betrag des relativen Fehlers (MARE) sowie der mittlere relative Fehler (MRE) der Bandlücken und experimentelle Werte [97, 204, 120] zum Vergleich angegeben. Die unterstrichenen Werte wurden zu $T = 0$ K extrapoliert. Alle Energien sind in eV angegeben.

der eben genannten Referenzen nahezu vollständig überein. Dies ermöglicht einen durch diese Punkte unbeeinflussten Vergleich der verschiedenen GW -Schemata, was sich in der Literatur als nahezu einmalige Situation erweist.

Die ausgehend vom einem HSE03-Startpunkt im Rahmen der G_0W_0 und den partiell selbst-konsistenten GW -Schemata GW_0 und GW gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 3.3 zusammengefasst. Ein Großteil dieser Resultate wurde von Prof. Georg Kresse an der TU Wien berechnet und dankenswerter Weise in die gemeinsame Diskussion [204] zum Thema der gKS-Startpunkte eingebracht.

Bandlücken

Tabelle 3.3 zeigt deutlich, dass die experimentellen Bandlücken durch die des HSE03-gKS-Systems systematisch unterschätzt werden. Die Unterschätzung ist dabei jedoch mit im Mittel 21 % nicht so stark ausgeprägt wie für einen LDA- oder GGA-Startpunkt ($\text{MARE}^{\text{GGA}} \approx 45\%$ [97]). Durch Einbeziehung von G_0W_0 -Quasiteilchen-Korrekturen wird die Unterschätzung weitestgehend behoben, so dass sich im Mittel eine leichte Überschätzung von 2.3 % der experimentellen Bandlücken ergibt. Der Betrag des relativen Fehlers (MARE) beträgt über die hier betrachteten Materialien gemittelt 6.8 % und stellt damit gegenüber dem mittleren Fehler des GGA+ G_0W_0 -Schemas von knapp 10 % eine deutliche Verbesserung dar.

Unter dem Einfluss der partiellen Selbstkonsistenz bzgl. der Eigenwerte in G (GW_0) werden die Gaps zusätzlich um ca. 0.1–0.2 eV (bzw. 0.4 eV für LiF, Ar und Ne) aufgeweitet. Dies verstärkt die schon auf G_0W_0 -Niveau vorhandene Tendenz zur Überschätzung der Bandlücken und erhöht die mittlere Abweichung des HSE03+ GW_0 -Schemas auf $\text{MARE}_{GW_0}^{\text{HSE03}} = 8.0\%$. Dies steht im Gegensatz zu dem in [97] beobachteten Einfluss der Selbstkonsistenz, welche ausgehend von einem GGA-Startpunkt die Übereinstimmung mit dem Experiment erheblich gegenüber der G_0W_0 verbessert und die mittlere Abweichung auf $\text{MARE}_{GW_0}^{\text{GGA}} = 5.7\%$ senkt.

Wird neben der Green-Funktion auch das abgeschirmte Potential während des Selbstkonsistenz-Zyklus angepasst, so setzt sich die Verbreiterung der Bandlücken fort, womit sich ebenfalls die Übereinstimmung mit dem Experiment verschlechtert. In gleicher Weise wirkt das GW -Schema ebenfalls ausgehend von einem GGA-Startpunkt [97], wobei für Letzteren die Abweichung mit $\text{MARE}_{GW}^{\text{GGA}} = 6.1\%$ dennoch unterhalb des für den HSE03-Startpunkt berechneten Werts von $\text{MARE}_{GW}^{\text{HSE03}} = 10.0\%$ verbleibt.

Interpretation

Als Hauptursache für die Verbesserung der G_0W_0 -Ergebnisse für die Bandlücken ausgehend vom Startpunkt des HSE03-Funktional gegenüber dem der GGA kann das deutlich bessere Abschneiden der HSE03 für Materialien mit *semi-core-d*-Zuständen verantwortlich gemacht werden. Dies betrifft hier GaAs, CdS, GaN, ZnO und ZnS, für welche sich bzgl. des HSE03+ G_0W_0 -Schemas eine mittlere Absolutabweichung von 7.9% gegenüber 19.2% ausgehend von der GGA ergibt. Wesentlich ist hierfür die in HSE03 gegenüber der GGA deutlich verbesserte *d*-Band-Bindungsenergie inklusive dem damit verbundenen Einfluss auf die Hybridisierung von *p*- und *d*-Zuständen (vgl. Abschnitt 3.1.3). Schließt man die genannten Materialien von der Mittelung aus, so reproduzieren beide Ansätze die experimentellen Werte vergleichbar gut mit mittleren Abweichungen von 4.8% (HSE03) und 6.1% (GGA).

Gegen den Trend des HSE03+ G_0W_0 -Schemas zur Überschätzung der Bandlücken werden diese für ZnO, ZnS, LiF, Ar und Ne unterschätzt, was wahrscheinlich auf die starke Unterschätzung auf dem Niveau der HSE03-Eigenwerte (größer 30%) und die dadurch entstehenden Probleme in der störungstheoretischen Behandlung zurückzuführen ist. Dass die Unterschätzung nur für Materialien mit relativ schwacher Abschirmung ($\epsilon^{\text{exp.}} \leq 4.5$) auftritt, weist darauf hin, dass die einfache Zusammensetzung des HSE03-Funktional mit dem festen Anteil des in seiner Abschirmung ebenfalls fixierten nichtlokalen Austausch hier möglicherweise an ihre Grenze stößt. Ausgehend vom, im vorausgehenden Abschnitt zumindest für ZnO untersuchten, PBE0-Funktional ergibt sich aufgrund der geringeren Abschirmung auf dem Niveau des gKS-Systems ein größeres Gap, was sich auch auf die G_0W_0 -Ergebnisse überträgt.

Als weiterer interessanter Punkt erweist sich die für die indirekten Halbleiter Si, SiC, AlP und BN auffällige Überschätzung der experimentellen Bandlücken von ca. 8.0% im Rahmen des

	HSE03	G_0W_0	GW_0	GW	Exp.
GaAs	17.2	17.5	17.6	17.6	18.9
GaN	15.4	16.1	16.3	16.5	17.0
ZnO	5.7	6.1	6.3	6.4	7.5-8.8
ZnS	7.5	7.2	7.2	7.3	9.0

Tabelle 3.4: Bindungsenergien der d -Bänder von GaAs, GaN, ZnO und ZnS berechnet in verschiedenen Stufen der Selbstkonsistenz für die Startpunkte HSE03 und GGA (PBE). Experimentelle Vergleichswerte aus den in [97] angegebenen Referenzen. Alle Energien sind in eV angegeben.

HSE03+ G_0W_0 -Schemas. Diese übersteigt die von einem GGA-Startpunkt ausgehend berechneten Abweichung von 2.6 % deutlich. Die genaue Ursache hierfür verbleibt jedoch unklar.¹¹

Die durch die partielle Selbstkonsistenz bzgl. der Quasiteilchen-Energien in G hervorgerufene Überschätzung der Gaps ist aufgrund der im Vergleich zu den experimentellen Werten unterschätzten dielektrischen Konstanten (vgl. Tab. 3.3) plausibel (siehe auch [97]). Da die gleichzeitige Anpassung der Quasiteilchen-Energien in W im Rahmen des GW -Schemas die Abschirmung nur noch weiter verringert, kann hierdurch keine Umkehr des Trends erwartet werden. Interessanterweise entsprechen die Bandlücken des HSE03+ GW -Schemas für die meisten der hier betrachteten Materialien denen eines vollständig selbstkonsistenten GW -Schemas [98] bis auf 0.1–0.2 eV¹², was die Interpretation des HSE03+ GW -Ansatzes als approximatives selbstkonsistentes GW -Schema stützt. Die beobachtete Überschätzung der Bandlücken kann durch Einschluss exzitonischer Effekte in die Abschirmung behoben werden [98], wofür jedoch ein im Vergleich zu den hier dargestellten gKS+ G_0W_0 -Schemata vielfach höherer numerischer Aufwand notwendig ist.

d -Band-Bindungsenergien

Die in Abschnitt 3.1.1 für ZnO und InN beobachtete Unterschätzung der d -Band-Bindungsenergien bestätigt sich auch für die in Tab. 3.4 aufgeführten Materialien, scheint also einen allgemeinen Trend widerzuspiegeln. Interessant ist dabei, dass die d -Band-Bindungsenergien offenbar nur in sehr geringem Maße durch die Selbstkonsistenz im Rahmen des GW_0 - oder GW -Schemas verändert werden. Im Vergleich zum Startpunkt der GGA führt der Startpunkt der HSE03 zu tendenziell höheren Bindungsenergien für die d -Bänder, sowohl auf dem Niveau der gKS als auch der GW -korrigierten Eigenwerte [97, 204]. Der Effekt der Selbstkonsistenz ist dabei für den GGA-Startpunkt etwas stärker ausgeprägt [204].

Die anfängliche Unterschätzung der Bindungsenergien auf HSE03-Niveau ist dabei offenbar, unter Berücksichtigung der Beobachtungen für das sX-Funktional in Abschnitt 3.1.1, nicht

¹¹ Vergleichbare Beobachtungen wurden auch im Rahmen anderer selbstkonsistenter Schemata gemacht [78, 98].

¹² Die Ausnahmen sind GaN (0.29 eV Differenz), ZnO (0.47 eV), BN (0.29 eV), MgO (0.5 eV), LiF (0.7 eV) und Ne (0.7 eV), wobei anzumerken ist, dass das HSE03+ GW -Schema die experimentellen Werte für die genannten Materialien etwas besser als das vollständig selbstkonsistente scGW-Schema aus [98] approximiert.

ursächlich für die zu geringe Bindung der d -Zustände. Stattdessen lässt sich anhand des hier und in [98] demonstrierten schwachen Einflusses der Selbstkonsistenz bzgl. der Quasiteilchen-Eigenwerte und Wellenfunktionen darauf schließen, dass die in Tab. 3.4 angegebenen Werte das Potential der GWA zur Beschreibung der d -Band-Bindungsenergien widerspiegeln. Tatsächlich zeigen Untersuchungen unter Einbeziehung von Vertex-Korrekturen in der Selbstenergie [41] deren deutlichen Einfluss auf die Bindungsenergien der d -Zustände.

3.1.3 Quasiteilchen-Wellenfunktionen

In den vorausgehenden Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 wurde der Einfluss der Quasiteilchen-Wellenfunktionen von der Diskussion nahezu vollständig ausgeklammert. Durch Wahl eines gKS- bzw. HSE03-Startpunktes wird es i.A. jedoch Veränderungen gegenüber den Wellenfunktionen der LDA oder GGA geben. In der Frühphase der numerischen Umsetzung der GWA stellten Hybertsen und Louie [104] 1986 fest, dass für Si an Symmetriepunkten der Brillouin-Zone (BZ) nur geringe Abweichungen zwischen den GW -Quasiteilchen- und den LDA-Wellenfunktionen bestehen. Der angegebene Überlapp $|\langle \varphi_{nk}^{\text{LDA}} | \varphi_{nk}^{\text{GW}} \rangle|$ von 99.9% wird bis heute oft zitiert¹³ und nur selten hinterfragt [78].

Tatsächlich sind nach Meinung des Autors Aussagen zur Qualität beliebiger Einteilchen-Wellenfunktionen im Vergleich zu den Quasiteilchen-Wellenfunktionen eines Systems nur schwer zu treffen, da Letztere faktisch unbekannt sind.¹⁴ Schon die Approximation der Selbstenergie im Rahmen der GWA führt dazu, dass sich die GW -Quasiteilchen-Wellenfunktionen i.A. von den „wahren“ Quasiteilchen-Wellenfunktionen [48] unterscheiden werden. Erhebt man die GW -Quasiteilchen-Wellenfunktionen zur Referenz, so kann im Prinzip deren Überlapp mit den zu untersuchenden Wellenfunktionen bestimmt werden, was jedoch sofort die Frage nach der Bewertung der sich dabei i.A. ergebenden Abweichungen vom Ideal aufwirft.¹⁵

An dieser Stelle sollen nur die Änderungen der Wellenfunktionen im Vergleich zu denen der LDA diskutiert werden. Abbildung 3.2 fasst dafür die für Si, ZnO und InN berechneten Schnitte der (partiellen) Pseudoladungsdichten¹⁶ entlang der [111]-Richtung zusammen. Offensichtlich unterscheiden sich die in LDA bzw. HSE03 berechneten Gesamtladungsdichten nur wenig voneinander, jedoch auf den ersten Blick auch nicht grundlegend von dem Ergebnis einer HF-Rechnung.¹⁷ Auffällig ist, dass sich die Änderungen auf verschiedene Raumbereiche konzen-

¹³ Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit hat [104] nach Auskunft des *Web of Knowledge* über 1000 Zitate. Es sei unterstellt, dass ein nicht unwesentlicher Teil dabei den angegebenen Überlapp zitiert.

¹⁴ Die Wellenfunktionen sind auch keine Observablen.

¹⁵ Ein sinnvoller Ansatz ist sicherlich die Untersuchung der Matrixelemente der Selbstenergie [78], wobei jedoch eigentlich nur der Austausch-Term von den Eigenwerten des Startpunkts unabhängig ist und somit den isolierten Effekt der veränderten Wellenfunktion offenbart.

¹⁶ Die in Abb. 3.2 dargestellten Pseudoladungsdichten können entgegen der physikalischen Intuition in den Rumpfreionen der Atome auch negative Wert annehmen.

¹⁷ Der nach Tab. 2.1 naiv zu erwartende Faktor Vier zwischen den Änderungen kann tatsächlich als gute Näherung gesehen werden. Die sich durch die Abschirmung des HSE03-Austauschterms und die Nichtlinearität des Problems ergebenden Abweichungen sind gering.

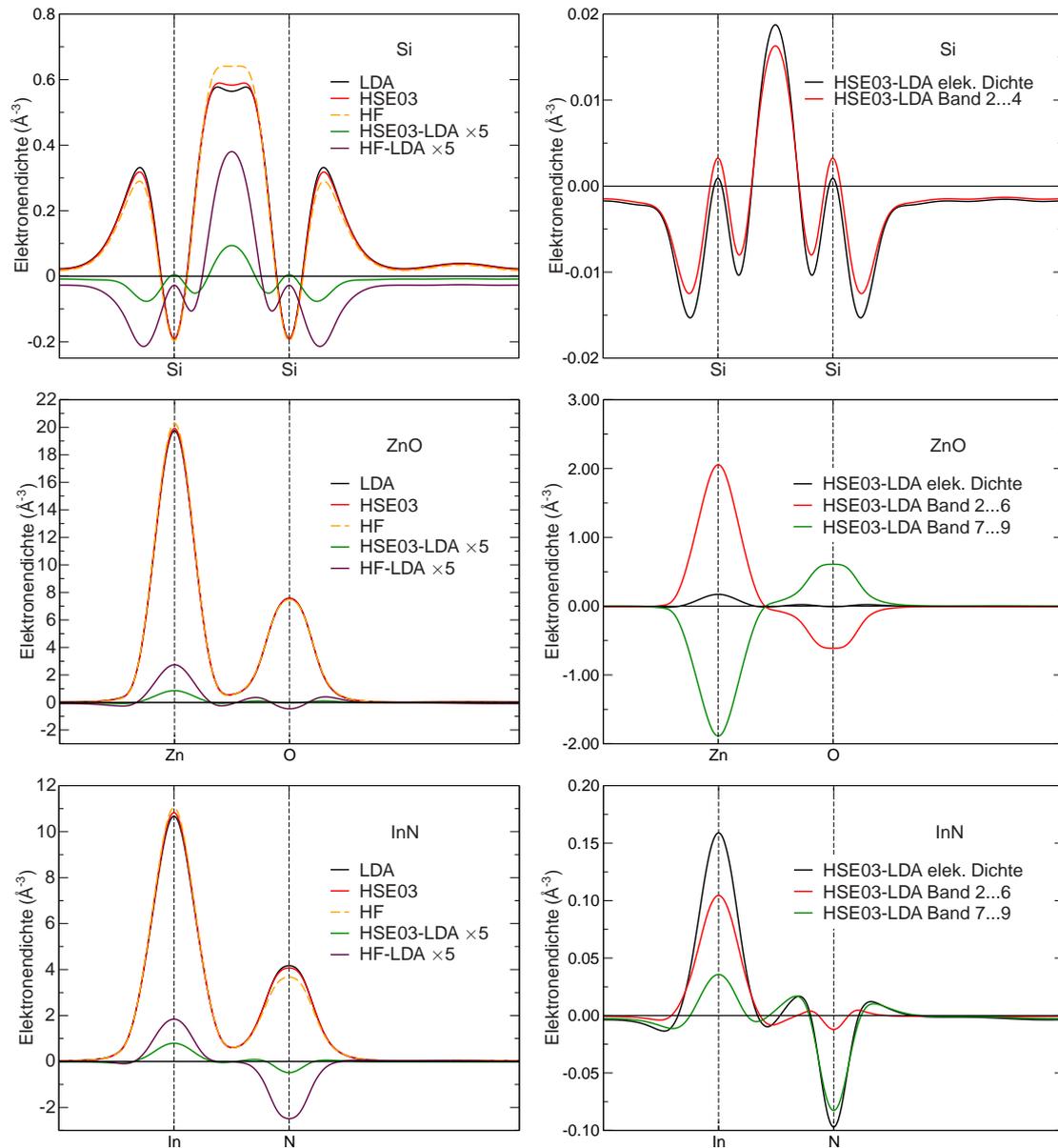


Abbildung 3.2: Schnitt entlang der [111]-Richtung durch die (partiellen) Ladungsdichten der im Rahmen der HSE03- und HF-Approximation berechneten Einteilchen-Wellenfunktionen von Si, ZnO und InN im Vergleich zu den LDA-Resultaten. Auf der linken Seite sind die in LDA, HSE03 und HF berechneten Gesamtladungsdichten sowie die fünfmal vergrößerte Differenz der HSE03- und HF- zur LDA-Ladungsdichte dargestellt. Die rechten Paneele zeigen die Differenz der HSE03- und LDA-Gesamtladungsdichten sowie die nach einzelnen Bandkomplexen aufgeschlüsselten Differenzen der Partialladungsdichten.

trieren. Im Fall von Si ist nahezu ausschließlich die Bindungsregion betroffen, wohingegen sich die Änderungen der Ladungsdichte für ZnO und InN hauptsächlich an den Atompositionen konzentrieren – was als Ausdruck der gegenüber der Si-Bindung deutlich stärker ausgeprägten Ionizität der Bindungen in ZnO und InN gedeutet werden kann. Für Si konzentrieren sich die Änderungen der Ladungsdichte auf die drei energetisch höchsten Valenzbänder, wobei jedoch alle Bänder in gleicher Weise zur Akkumulation der Ladung in der Bindungsregion beitragen. Dies ist für ZnO offensichtlich nicht der Fall. Stattdessen kompensieren sich die Effekte der aus

den Zn $3d$ -Zuständen abgeleiteten Bänder 2...6 mit denen der O $2p$ -abgeleiteten Bänder 7...9 weitestgehend für die Gesamtdichte. Die genannten Zustände lokalisieren sich dabei im Rahmen der HSE03 stärker an den Ionen ihrer Ursprungselemente, was der durch die in den vorausgehenden Abschnitten diskutierte Absenkung der d -Zustände verursachten Entmischung der p - d -hybridisierten Zustände (vgl. Anhang A.2.1) entspricht. Für InN existiert augenscheinlich keine derartige Kompensation der Änderungen der partiellen Ladungsdichten. Bei der Interpretation ist jedoch zu beachten, dass, im Gegensatz zu Si und ZnO, für InN im HSE03-Grundzustand im Vergleich zur LDA andere elektronische Zustände sich unterscheidender Symmetrie und abweichenden Ursprungs besetzt sind.¹⁸

3.1.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde das Potential verschiedener gKS-Funktionale zur Ausnutzung der Startpunktabhängigkeit nicht vollständig selbstkonsistenter GW -Schemata untersucht. Dazu wurden zunächst die Materialien Si, ZnO und InN im Rahmen der G_0W_0 -Approximation ausgehend von den Funktionalen LDA, sX, HSE03, PBE0 und HF betrachtet. Dabei zeichnete sich insbesondere das hybride HSE03-Schema durch eine gute Approximation der Bandlücken und Band-Dispersionen aus und wurde daher für eine deutlich breitere Spanne von Materialien als Basis des G_0W_0 -Schemas sowie der partiell selbstkonsistenten GW_0 - und GW -Schemata untersucht.

Tatsächlich zeigen die aufbauend auf den HSE03-Wellenfunktionen und Eigenwerten im Rahmen der G_0W_0 -Näherung berechneten Bandlücken eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Gegenüber den Ergebnissen des etablierten GGA+ G_0W_0 -Schemas wird durch die Wahl des HSE03-Grundzustandes als Ausgangspunkt der G_0W_0 -Korrektur die ohnehin schon recht geringe mittlere Abweichung von den experimentellen Gaps von ca. 10% um ca. ein Drittel auf 6.8% verringert,¹⁹ was wesentlich der deutlich besseren Beschreibung der valenzartige d -Bänder beinhaltenden Materialien ZnO, ZnS, GaN und GaAs im Rahmen der HSE03 zuzuschreiben ist.²⁰

Für bzgl. der Eigenwerte partiell selbstkonsistente GW -Schemata verschlechtert sich die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten der Bandlücken, was im Hinblick auf die gegenüber den experimentellen Werten deutlich unterschätzte RPA-Abschirmung in der HSE03 zumindest plausibel ist. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch für vollständig selbstkonsistente GW -Schemata gemacht [51, 52, 98] und lassen sich offenbar nur durch den numerisch

¹⁸ Im Fall der LDA ist z.B. der vom In $5s$ -Niveau abgeleitete $\Gamma_{1,c}$ -Zustand besetzt, der N $2p$ -abgeleitete Zustand $\Gamma_{15,v}$ jedoch nur teilweise [199]. Im Rahmen des HSE03-Grundzustandes kehrt sich dies gerade um (vgl. Kap. 4).

¹⁹ Ermittelt anhand der 15 in Abschnitt 3.1.2 diskutierten Materialien.

²⁰ In noch drastischerem Ausmaß wird dieser Effekt bei InN [199, 204] oder InAs [200] deutlich, für welche im Rahmen der LDA oder GGA entgegen der experimentellen Erfahrung eine verschwindende Bandlücke vorhergesagt wird. Der HSE03-Grundzustand dieser Materialien ist dagegen halbleitend.

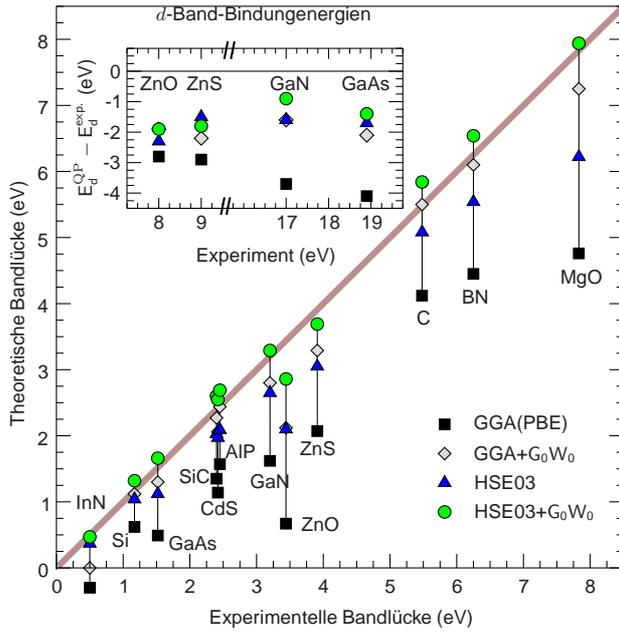


Abbildung 3.3: Im Rahmen der GGA, $GGA+G_0W_0$, HSE03 und $HSE03+G_0W_0$ berechnete Bandlücken aufgetragen über den experimentellen Werten. Der Einsatz zeigt die Differenz zwischen den berechneten d -Band-Bindungsenergien und den experimentellen Werten. Negative Werte entsprechen einer Unterschätzung der experimentellen Werte durch die Theorie.

höchst aufwendigen Einschluss von Vertex-Korrekturen in die Abschirmung beheben [98]. Der Erfolg des $HSE03+G_0W_0$ -Schemas basiert somit nicht unwesentlich auf einer Fehlerkompensation zwischen der Beschreibung der Green-Funktion und des abgeschirmten Potentials, was jedoch unter pragmatischen Gesichtspunkten keinen Nachteil darstellt.

Spielt bei der Berechnung der Anregungseigenschaften, etwa für größere Systeme, die numerische Effizienz der verwendeten Approximation eine Rolle (wie für In_2O_3 , siehe Kap. 5), so stellt das $HSE03+G_0W_0$ -Schema einen guten Kompromiss zwischen Effizienz und erreichbarer Genauigkeit dar. Es ermöglicht dabei insbesondere auch die Untersuchung einiger im Rahmen (quasi)lokaler Approximationen des XC-Potentials nur unzureichend beschriebener Materialien.

3.2 Zweiteilchen-Anregungen: Exzitonen

Die makroskopische dielektrische Funktion eines Materials ist dem Experiment unter Verwendung von Synchrotron-Strahlung über einen ausgedehnten Energiebereich zugänglich, wobei die erreichbare spektrale Auflösung momentan im Wesentlichen durch die Qualität der Proben²¹ bestimmt wird. Dagegen stellt die theoretische Berechnung der dielektrischen Funktion eines Festkörpers unter Einbeziehung von Effekten der Elektron-Loch-Wechselwirkung (vgl. Abschnitt 2.3.3) auch heute noch eine enorme Herausforderung dar. Als Hauptschwierigkeit erweist sich die für viele Systeme notwendige hohe Zahl an Paar-Zuständen $\{c\mathbf{k}\}$, welche im resonanten

²¹ Die Auswirkungen der Probenqualität sind sehr vielfältig und erstrecken sich im Prinzip über alle Bereiche der Materialeigenschaften. Ganz entscheidend können dabei auch die exzitonischen Effekte eines Materials modifiziert werden, wobei z.B. sowohl freie Ladungsträger als auch Defekte dissoziierend wirken können. Andererseits können Defektionen auch als Bindungszentren für Exzitonen dienen.

Teil des exzitonischen Hamilton-Operators (2.83)²² berücksichtigt werden müssen, um eine hinreichende numerische Konvergenz der berechneten optischen Spektren bzw. Exzitonen-Energien zu gewährleisten.²³ Da faktisch alle Ansätze zur direkten Lösung des Eigenwertproblems (2.84) oder der Berechnung des optischen Spektrums [100, 121, 122] die mehrfache Anwendung des exzitonischen Hamilton-Operators erfordern, ist es aufgrund des hohen numerischen Aufwands seiner Konstruktion sinnvoll, diesen zu speichern, was nach heutigem Maßstab mit Matrizen von bis zu 10–500 GB Speicherbedarf hohe Anforderungen an den verfügbaren Arbeitsspeicher stellt. Zu guter Letzt wirkt das ungünstige $\mathcal{O}(N^3)$ -Skalierungsverhalten des numerischen Aufwands (Rechenzeit) der direkten Diagonalisierung stark einschränkend auf die unter sinnvollem Aufwand behandelbare Systemgröße (entsprechend dem Rang N des Hamilton-Operators).

Wannier-Mott-artige Exzitonen-Zustände bilden sich typischerweise in direkten Halbleitern oder Isolatoren mit einer ausgeprägten Dispersion des ersten Leitungsbandes und geben zu prominenten Peaks in den Absorptionsspektren der Materialien Anlass [23, 123–127]. Gerade bei der numerischen Behandlung Wannier-Mott-artiger Anregungen wird die durch das Skalierungsverhalten der Diagonalisierung bedingte Beschränkung für den Rang N schnell spürbar. Dies resultiert aus der vergleichsweise starken Lokalisation dieser Anregungen im \mathbf{k} -Raum, gleichbedeutend mit Lokalisationsradien im Bereich 10–100 Å, sowie den geringen Bindungsenergien im Bereich 1–500 meV. In diesem Abschnitt sollen im Rahmen dieser Arbeit geleisteten Entwicklungen vorgestellt werden, welche die numerischen Anforderungen für die Berechnung gebundener Exzitonen deutlich reduzieren bzw. kontrolliertere Approximationen ermöglichen.

3.2.1 Exzitonisches Eigenwertproblem mit variablen \mathbf{k} -Punkt-Gewichten

Die in diesem und dem nächsten Abschnitt (3.2.1 und 3.2.2) vorgestellten Relationen wurden in enger Zusammenarbeit mit Claudia Rödl abgeleitet. Ziel ist es, das Eigenwertproblem des exzitonischen Hamilton-Operators für die numerischen Anwendungen bzgl. der \mathbf{k} -Punkte neu zu diskretisieren, wobei explizit erlaubt sein soll, dass verschiedene \mathbf{k} -Punkte unterschiedliche Volumina im reziproken Raum repräsentieren.

Als Ausgangspunkt soll hier die Eigenwertgleichung (2.84) des exzitonischen Hamilton-Operators \bar{H} (2.83) noch einmal, allerdings in \mathbf{k} -kontinuierlicher²⁴ Version und nur für den resonanten

²² Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die Tamm-Dancoff-Approximation.

²³ Die nach (2.83) im Prinzip erforderliche Berechnung der Quasiteilchen-Energien ist für die Vielzahl der benötigten Zustände aufgrund des numerischen Aufwands schwierig bis unmöglich. Zudem nimmt die Anzahl der zu berechnenden Matrixelemente der Elektron-Loch-Wechselwirkung $\bar{\Xi}_{v',c'}^c(\mathbf{k})$ quadratisch mit der Zahl der einbezogenen Paar-Zustände zu.

²⁴ Der Übergang zu kontinuierlichen \mathbf{k} -Punkten erfolgt durch Ausdehnung des Grundgebietes $\Omega \rightarrow \infty$. Die Summe über die durch Born-von Kármán-Randbedingungen diskretisierten \mathbf{k} -Punkte der ersten BZ geht dann gemäß $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega_{BZ}} d\mathbf{k}$ in ein Integral über.

Teil, d.h. in Tamm-Dancoff-Approximation, angegeben werden. Damit gilt

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{c'v'} \int_{\Omega_{BZ}} d\mathbf{k}' \bar{H}_{c'v'}^c(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Phi_{c'v'}^\Lambda(\mathbf{k}') = E^\Lambda \Phi_{cv}^\Lambda(\mathbf{k}), \quad (3.1)$$

wobei Ω_{BZ} das BZ-Volumen bezeichnen möge. Der Hamilton-Operator \bar{H} hat nach (2.83) die Form

$$\bar{H}_{c'v'}^c(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = (E_{c\mathbf{k}}^{\text{QP}} - E_{v\mathbf{k}}^{\text{QP}}) \delta_{cc'} \delta_{vv'} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') + \bar{\Xi}_{v'c'}^c(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \quad (3.2)$$

und setzt sich damit aus dem diagonalen Anteil (im Folgenden mit $\bar{H}_{cv}^D(\mathbf{k})$ bezeichnet), der Quasiteilchen-Paar-Energien und dem Anteil des BSE-Kernes für die makroskopische dielektrische Funktion zusammen. Letzterer enthält nach (2.61) in der statischen GW -Näherung die statisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung (2.39)²⁵

$$W_{v'c'}^c(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{\tilde{B}_{c'\mathbf{k}'}^c(\mathbf{G}) \tilde{B}_{v'\mathbf{k}'}^{v\mathbf{k}'*}(\mathbf{G}')}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{G}| |\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{G}'|} \quad (3.3)$$

als Ausdruck der Elektron-Loch-Wechselwirkung und den die Lokalfeldeffekte modellierenden Austausch-Term

$$\bar{v}_{v'c'}^c(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\tilde{B}_{v\mathbf{k}}^c(\mathbf{G}) \tilde{B}_{v'\mathbf{k}'}^{c'\mathbf{k}'*}(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \quad (3.4)$$

mit dem seiner Singularität bei $\mathbf{k} = \mathbf{G} = 0$ beraubten Coulomb-Potential. Es gilt:

$$\bar{\Xi}_{v'c'}^c(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -W_{v'c'}^c(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + 2\bar{v}_{v'c'}^c(\mathbf{k}, \mathbf{k}'). \quad (3.5)$$

Die speziellen Darstellungen (3.3) und (3.4) ergeben sich dabei aus der allgemeinen Darstellung von Vierpunkt-Funktionen (2.46) in Paar-Zuständen und der Definition der Bloch-Integrale (2.50).²⁶

Rediskretisierung der \mathbf{k} -Vektoren – Verallgemeinertes Eigenwertproblem

Für die numerische Umsetzung wird die BZ in disjunkte Subvolumina $V_{\mathbf{k}}$ zerlegt, welche den diskreten \mathbf{k} -Punkten zugeordnet sind und die Brillouin-Zone vollständig ausfüllen mögen. Damit gilt $\Omega_{BZ} = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}$. Die Diskretisierung des exzitonischen Hamilton-Operators und seiner Eigenvektoren erfolgt dann durch Mittelung

$$\Phi_{cv\mathbf{k}}^\Lambda := \frac{1}{V_{\mathbf{k}}} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q} \Phi_{cv}^\Lambda(\mathbf{q}), \quad \bar{H}_{c'v'\mathbf{k}'}^c := \frac{1}{V_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'}} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q} \int_{V_{\mathbf{k}'}} d\mathbf{q}' \bar{H}_{c'v'}^c(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \quad (3.6)$$

²⁵ An dieser Stelle wird meist eine in \mathbf{G} und \mathbf{G}' symmetrisierte Form der inversen dielektrische Funktion verwendet, welche sich nach $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}) = \epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}) |\mathbf{q} + \mathbf{G}| / |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|$ aus der Inversen von (2.43) ergibt.

²⁶ Die Anwendung der allgemeinen Transformation (2.46) der Vierpunkt-Größen erzeugt auch die im ersten Moment etwas eigentümlich wirkende Ordnung der unteren Indices von $\bar{\Xi}$, W und \bar{v} .

über die Subvolumina. Mit diesen Definitionen folgt aus (3.1) die diskrete Variante des exzitonischen Eigenwertproblems,

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{c'v'k'} \tilde{\Xi}_{v'c'k'}^{c v k} V_{k'} \Phi_{c'v'k'}^\Lambda = (E^\Lambda - \bar{H}_{cvk}^D) \Phi_{cvk}^\Lambda, \quad (3.7)$$

welches aufgrund der variablen \mathbf{k} -Punkt-Gewichte i.A. ein verallgemeinertes Eigenwertproblem darstellt.²⁷ Durch Reskalierung der Eigenvektoren und Matrixelemente,

$$\tilde{\Xi}_{v'c'k'}^{c v k} := \alpha_{\mathbf{k}} \tilde{\Xi}_{v'c'k'}^{c v k} \alpha_{\mathbf{k}'}, \quad \tilde{\Phi}_{cvk}^\Lambda = \alpha_{\mathbf{k}} \Phi_{cvk}^\Lambda \quad \text{mit} \quad \alpha_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{V_{\mathbf{k}} \Omega}{(2\pi)^3}}, \quad (3.8)$$

lässt sich dieses jedoch auf das konventionelle Eigenwertproblem

$$\sum_{c'v'k'} \tilde{\Xi}_{v'c'k'}^{c v k} \tilde{\Phi}_{c'v'k'}^\Lambda = (E^\Lambda - \bar{H}_{cvk}^D) \tilde{\Phi}_{cvk}^\Lambda \quad (3.9)$$

zurückführen. Auch für die Berechnung des optischen Spektrums, d.h. der makroskopischen dielektrischen Funktion (2.88) bzw. des makroskopischen dielektrischen Tensors, sind nur geringe Änderungen notwendig. Es gilt

$$\varepsilon_M^{jj}(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 \Omega} \sum_{\Lambda} \frac{f_j^\Lambda}{E^\Lambda} \sum_{\beta=\pm 1} \frac{1}{E^\Lambda - \beta \hbar(\omega + i\eta)} \quad \text{mit} \quad f_j^\Lambda = 2 \left| \sum_{cvk} \tilde{M}_{cvk}^{\hat{\mathbf{q}}_j^*} \alpha_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}_{cvk}^\Lambda \right|^2 E^\Lambda, \quad (3.10)$$

wobei die Oszillatorstärken für die Paaranzregung Λ durch parallel zur kartesischen Richtung j , linear polarisiertes Licht mit f_j^Λ bezeichnet werden.

Singularitätskorrektur

Für die praktische numerische Anwendung ist die Mittelungsprozedur (3.6) faktisch irrelevant, da unter sinnvollem Aufwand der BSE-Kern $\tilde{\Xi}$ mit Hilfe von (3.3) und (3.4) nur an einer vergleichsweise geringen Anzahl von \mathbf{k} -Punkten bestimmt werden kann. Die Matrixelemente $\tilde{\Xi}_{v'c'k'}^{c v k}$ werden daher direkt durch die Werte der quasikontinuierlichen Funktionen approximiert,

$$\tilde{\Xi}_{v'c'k'}^{c v k} \approx \tilde{\Xi}_{v'c'}^{c v}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \quad (3.11)$$

was im Sinne des Mittelwertsatzes zumindest für große \mathbf{k} -Punkt-Dichten gerechtfertigt erscheint. Für die Elemente mit $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ ist dieses Vorgehen jedoch zum Scheitern verdammt, da der $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$ Anteil der abgeschirmten Wechselwirkung W divergiert. Glücklicherweise offenbart die vorangehend ausgeführte Rediskretisierung (3.6) des Eigenwertproblems einen natürlichen

²⁷ Das Auftreten eines verallgemeinerten Eigenwertproblems im Fall ungleicher \mathbf{k} -Punkt-Gewichte wurde 2000 bereits von Rohlffing und Louie angemerkt [54]. Nach Wissen des Autors wurden jedoch weder eine entsprechende Ableitung noch darauf aufbauende Rechnungen veröffentlicht.

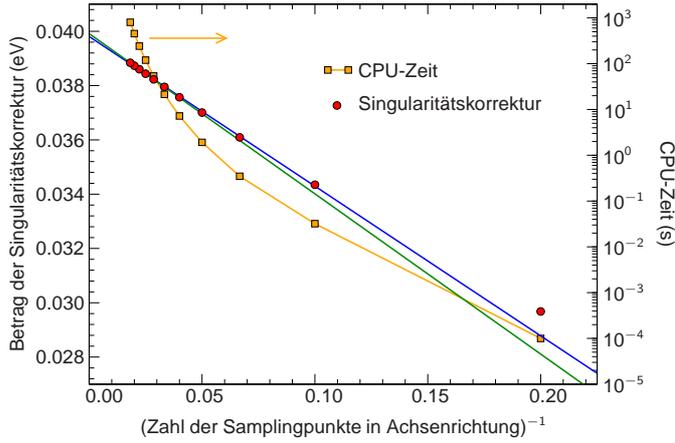


Abbildung 3.4: Konvergenz der Singularitätskorrektur (3.12) in Abhängigkeit vom Sampling in Achsenrichtung. Neben den berechneten Werten (rote Kreise) sind zwei Fits anhand der Werte $x \leq 0.1$ (blau) und $x \leq 0.03$ (grün) abgebildet. Die Ergebnisse der Extrapolation beider Fits unterscheiden sich nur geringfügig, d.h. weniger als 0.5 %. Die angegebenen Werte wurden für Silizium (8-Atom-Zelle) mit $10 \times 10 \times 10$ regelmäßig verteilten \mathbf{k} -Punkten berechnet. Die für die Berechnung der Singularitätskorrektur an einem \mathbf{k} -Punkt notwendige CPU-Zeit²⁸ (orange Kästchen, rechte Skala) ist ebenfalls mit angegeben.

Weg diese Singularität zu behandeln. Dazu wird der im Rahmen der trivialen Ersetzung (3.11) divergierende Anteil $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$ von W durch den als Singularitätskorrektur bezeichneten Ausdruck

$$\text{SC}[\tilde{\Xi}_{v'c'}^c v \mathbf{k} \mathbf{k}'] = -\frac{e^2}{\epsilon_0} \epsilon_{00}^{-1}(0) \delta_{cc'} \delta_{vv'} \frac{1}{(2\pi)^3 V_{\mathbf{k}}} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q}' \frac{1}{|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|^2} \quad (3.12)$$

ersetzt. Approximiert man das sechsdimensionale Integral in (3.12) durch ein dreidimensionales Integral $\int_{S_{\mathbf{k}}} d\mathbf{q}/|\mathbf{q}|^2$ über eine Kugel $S_{\mathbf{k}}$ des dem Punkt \mathbf{k} entsprechenden Volumens, so lässt sich für (3.12) folgender analytischer Ausdruck gewinnen:

$$\text{sph SC}[\tilde{\Xi}_{v'c'}^c v \mathbf{k} \mathbf{k}'] = -\frac{e^2}{\epsilon_0} \epsilon_{00}^{-1}(0) \delta_{cc'} \delta_{vv'} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{3V_{\mathbf{k}}}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (3.13)$$

welcher fortan als sphärische Näherung bezeichnet wird. Die durch den Kehrwert der makroskopischen dielektrischen Konstante $\epsilon_{M,\infty}(=)1/\epsilon_{00}^{-1}(0)$ (vgl. Abschnitt 2.2.6, Gl. (2.51)) des Systems bestimmte Singularitätskorrektur nimmt für dichter werdende \mathbf{k} -Punkt-Sätze ab und verschwindet im Limes $V_{\mathbf{k}} \rightarrow 0$.

Für regelmäßige \mathbf{k} -Punkt-Sätze²⁹ gilt $V_{\mathbf{k}} = \Omega_{BZ}/N_k$ (mit der Zahl der \mathbf{k} -Punkte N_k), womit (3.13) in den in Ref. [128] angegebenen Ausdruck übergeht und einer konstanten Verschiebung der exzitonischen Eigenwerte zu niedrigeren Energien entspricht. Im Fall inhomogener \mathbf{k} -Punkt-Verteilungen gilt dies nicht mehr. Stattdessen variiert der Wert der Singularitätskorrektur in Abhängigkeit von \mathbf{k} . Zudem kann auch die Form der durch die \mathbf{k} -Punkte repräsentierten Volumina zwischen verschiedenen Punkten variieren, was nach (3.12) ebenfalls Einfluss auf die Singularitätskorrektur haben sollte. Es erscheint daher sinnvoll, statt der sphärischen Näherung

²⁸ Die angegebenen CPU-Zeiten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben auf einen einzelnen Kern eines AMD Opteron 275 Prozessors.

²⁹ Unter einem regelmäßigen \mathbf{k} -Punkt-Satz wird eine äquidistante Anordnung der \mathbf{k} -Punkte in Richtung der reziproken Basisvektoren verstanden. Zwischen den Richtungen variiierende \mathbf{k} -Punkt-Abstände sind dabei explizit zugelassen.

(3.12), wie in [54] vorgeschlagen, direkt zu integrieren.³⁰ Als problematisch erweist sich dabei die notorisch langsame Konvergenz des Integrals (3.12). Durch Ausnutzung des in Abb. 3.4 demonstrierten Konvergenzverhaltens lassen sich jedoch glücklicherweise durch Extrapolation konvergierte Werte abschätzen. Hierfür werden in dieser Arbeit die Werte zweier Integrationen mit jeweils 10^6 bzw. 20^6 Sampling-Punkten linear über den Abstand der Samplingpunkte gegen Null extrapoliert. Der numerische Aufwand hierfür ist immer noch nicht unerheblich,³¹ weshalb die Integration nur im Fall einer begrenzten Zahl unterschiedlicher Formen und Volumina der $V_{\mathbf{k}}$ – wie im Fall der nachfolgend besprochenen hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze – sinnvoll ist.

3.2.2 Optimierte Abtastung des \mathbf{k} -Raumes

Mit Hilfe der im vorherigen Abschnitt 3.2.1 abgeleiteten Beziehungen lässt sich das exzitonische Eigenwertproblem im Prinzip für beliebige \mathbf{k} -Punkt-Verteilungen behandeln. Wird die numerische Konvergenz der zu berechnenden Exzitonen-Anregungen entscheidend durch das \mathbf{k} -Sampling bestimmt, so erschließt die neu gewonnene Freiheit bei der Wahl der \mathbf{k} -Punkte zusätzliches Potential zur Reduktion des dazu notwendigen numerischen Aufwands – insbesondere des Speicherbedarfs.

Speziell für Wannier-Mott-artige Exzitonen erweist sich die Anpassung der \mathbf{k} -Punkt-Sätze als essentiell, da die entsprechenden Anregungen aufgrund ihrer starken Lokalisation im \mathbf{k} -Raum erst für äußerst hohe \mathbf{k} -Punkt-Dichten konvergieren. Im Sinne einer Erweiterung der vielfach verfolgten Idee der Konzentration des \mathbf{k} -Punkt-Samplings auf das Zentrum der BZ unter vollständiger Vernachlässigung der Randbereiche³² [45, 129–131] kombinieren die im Folgenden besprochenen hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze unterschiedliche Abtastdichten in verschiedenen Bereichen der BZ.

Hybride \mathbf{k} -Punkt-Sätze für Wannier-Mott-artige Anregungen

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze nutzen die für Wannier-Mott-artige Exzitonen-Anregungen typischerweise stark ausgeprägte Lokalisation im \mathbf{k} -Raum aus, vermeiden es jedoch, Letztere zu erzwingen. Das Verfahren ihrer Konstruktion lässt sich wie folgt zusammenfassen: Zunächst wird die gesamte BZ mit einem vergleichsweise groben \mathbf{k} -Punkt-Satz ausgefüllt. Im zweiten Schritt wird eine innere Zone mit Grenzflächen parallel zu denen der BZ definiert, wobei die Grenzflächen \mathbf{k} -Punkte des groben Gitters beinhalten sollen. Anschließend werden die Punkte des groben Gitters aus dem Inneren und von den Grenzflächen der inneren Zone entfernt. Im dritten Schritt wird die innere Zone unter Einschluss ihrer

³⁰ In Abb. 3.9 wird die sphärische Näherung mit der sechsdimensionalen Integration verglichen. Die sphärische Näherung überschätzt dabei den Wert der sechsdimensionalen Integration um ca. 30 %.

³¹ Die Berechnung der Singularitätskorrektur an einem \mathbf{k} -Punkt durch die Integration mit den genannten Sampling-Dichten und Extrapolation benötigt ca. 15 CPU sec.²⁸

³² Das Wort Randbereich spiegelt die Größenverhältnisse nur unzureichend wider. Tatsächlich werden bis zu 99.999 % der BZ vernachlässigt [45].

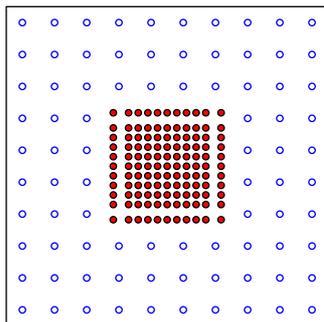


Abbildung 3.5: Hybrider \mathbf{k} -Punkt-Satz in einer zweidimensionalen BZ. Die nicht gefüllten Kreise markieren Punkte des groben \mathbf{k} -Punkt-Satzes, die rot gefüllten Kreise die des verfeinerten Gitters. Mit der im Text erläuterten Notation wird das abgebildete Gitter als $10 \times 10 : 3 \times 3 : 30 \times 30$ oder kurz $10 : 3 : 30$ bezeichnet.

Grenzflächen mit einem engmaschigen \mathbf{k} -Punkt-Satz der gewünschten Dichte gefüllt. Die auf den Grenzflächen liegenden \mathbf{k} -Punkte werden abschließend innerhalb ihrer zugeordneten Volumina zentriert. In einigen Fällen kann eine weitere Verfeinerung im inneren Bereich der BZ erforderlich bzw. sinnvoll sein. Hierfür können die vorangehend ausgeführten Schritte Zwei und Drei mit Bezug auf das als innere Zone bezeichnete Gebiet wiederholt werden. In dieser Art konstruierte \mathbf{k} -Punkt-Gitter werden hier als doppelt hybride bezeichnet.

Die verwendeten \mathbf{k} -Punkt-Gitter sind, außer im Übergangsbereich zwischen den Bereichen unterschiedlicher Sampling-Dichte, regelmäßig, d.h. äquidistant, angeordnet. Dadurch tritt nur eine geringe, im Wesentlichen von der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte unabhängige Zahl inäquivalenter Volumina $V_{\mathbf{k}}$ auf, für welche die Singularitätskorrekturen separat berechnet werden müssen.

Zur Referenzierung der Parameter der hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze wird die in Abb. 3.5 veranschaulichte Notation eingeführt. Einfach hybride \mathbf{k} -Punkt-Gitter werden im allgemeinsten Fall durch drei mittels Doppelpunkten voneinander getrennte Zahlen-Tripel charakterisiert, deren Einträge sich stets auf die Achsen des reziproken Gitters beziehen. Das erste Tripel gibt die Zahl die \mathbf{k} -Punkte des äußeren, groben Gitters in Richtung der Achsen des reziproken Gitters wieder. Der zweite Eintrag bezeichnet die Größe der inneren Zone in Einheiten des Punktabstandes innerhalb des groben Gitters. Der dritte charakterisiert die im Inneren erreichte Sampling-Dichte. Dafür wird die unter Erhaltung der \mathbf{k} -Punkt-Dichte für die Abtastung der gesamten BZ notwendige Zahl der \mathbf{k} -Punkte angegeben, was den direkten Vergleich mit homogenen \mathbf{k} -Punkt-Sätzen erlaubt. Im Fall isotropen Samplings wird die Notation auf die Angabe einer Zahl pro ursprünglichem Tripel verkürzt. Für doppelt hybride Gitter wird die Notation um die Informationen zur zweiten Verfeinerungsstufe erweitert.

Es ist wichtig zu bemerken, dass die Berechnung der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung nach (3.3) prinzipiell die Kenntnis der inversen dielektrischen Funktion an allen Differenzvektoren $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ erfordert. Nicht vollständig reguläre \mathbf{k} -Punkt-Sätze wie die hier vorgestellten hybriden enthalten jedoch nicht all diese Punkte. Diese Schwierigkeit lässt sich möglicherweise durch Interpolation der RPA-Abschirmung beheben. Für diese Arbeit existiert das Problem als solches jedoch aufgrund der Verwendung einer Modellfunktion für die dielektrische Abschirmung (vgl. Anhang A.3.2) bzw. einer konstanten Abschirmung im Fall des Wannier-Mott-Exzitons nicht.

3.2.3 Iterative Diagonalisierung zur Untersuchung isolierter Exzitonen

Wie zu Beginn dieses Abschnittes kurz diskutiert, verursacht das mit $\mathcal{O}(N^3)$ sehr ungünstige Skalierungsverhalten der Matrixdiagonalisierung zur Lösung des exzitonischen Eigenwertproblems neben den hohen Speicheranforderungen die stärksten Einschränkungen in der Anwendung des BSE-Formalismus. Für die Berechnung optischer Spektren, d.h. der makroskopischen dielektrischen Funktion, existieren jedoch glücklicherweise "Abkürzungen" [100, 121, 122], welche in ihrem Rechenaufwand im Wesentlichen mit $\mathcal{O}(N^2)$ skalieren,³³ jedoch neben dem optischen Spektrum keine weiteren Informationen über die exzitonischen Eigenwerte, Wellenfunktionen oder Oszillatorstärken liefern. Sie sind daher für das Studium isolierter Exzitonenanregungen ungeeignet.³⁴

Für die Untersuchung isolierter exzitonischer Anregungen, wie z.B. Wannier-Mott-artiger Exzitonen, müssen, bedingt durch die später im Detail diskutierte Konvergenz mit der Zahl der Paar-Zustände, Eigenwerte und Eigenzustände von Matrizen des Ranges $10^4 - 10^6$ berechnet werden. Zugleich sind jedoch für Wannier-Mott-artige Anregungen zunächst nur wenige der energetisch niedrigsten Zustände von Interesse. Dies erinnert zumindest in Hinblick auf die Dimensionen des Problems an das Eigenwertproblem der Kohn-Sham-Gleichung der DFT, wodurch die Nutzung der im Rahmen der DFT allgemein gebräuchlichen iterativen Diagonalisierungsverfahren [89, 132] zur partiellen³⁵ Lösung des exzitonischen Eigenwertproblems kanonisch erscheint [198].

Minimierungsverfahren für die iterative Diagonalisierung

Das in dieser Arbeit verwendete Diagonalisierungsverfahren [133] basiert auf der Minimierung des Ritz-Funktional,

$$R[\tilde{\phi}^\Lambda] = \frac{\langle \tilde{\phi}^\Lambda | H | \tilde{\phi}^\Lambda \rangle}{\langle \tilde{\phi}^\Lambda | \tilde{\phi}^\Lambda \rangle}, \quad (3.14)$$

wobei H die Matrix, deren Eigenwerte und -vektoren zu bestimmen sind, und $\tilde{\phi}^\Lambda$ einen Testvektor bezeichnet. Dabei liefert die Minimierung von (3.14) ohne Nebenbedingungen offensichtlich den niedrigsten Eigenwert $E^{\Lambda=1}$ des Operators H ,

$$\min_{|\tilde{\phi}\rangle} R[\tilde{\phi}^\Lambda] = E^{\Lambda=1} = R[\tilde{\Phi}^{\Lambda=1}], \quad (3.15)$$

³³ Es sei darauf hingewiesen, dass der Speicherbedarf und die numerischen Kosten für das Aufsetzen der exzitonischen Matrix selbst ebenfalls wie $\mathcal{O}(N^2)$ mit der Zahl der berücksichtigten Paar-Zustände N skalieren. Mit Erreichen einer quadratisch skalierenden Methode zur Berechnung der gewünschten Zielgrößen ist somit dieser letzte Schritt nicht mehr der alleinige limitierende Faktor.

³⁴ Aus dem Spektrum sind zunächst definitiv nur Exzitonenanregungen mit nichtverschwindender Oszillatorstärke erkennbar. Die in den genannten Schemata für die numerische Konvergenz erforderliche Verbreiterung der Spektren begrenzt zudem das Auflösungsvermögen zur Trennung verschiedener Eigenwerte.

³⁵ Das Interesse gilt nur den niedrigsten Eigenwerten.

welcher sich auch durch Einsetzen des entsprechenden Eigenvektors in das Ritz-Funktional ergibt. Für höhere Eigenwerte $\Lambda > 1$ muss die Minimierung auf das orthogonale Komplement des durch die Eigenvektoren der schon ermittelten Eigenwerte aufgespannten Unterraums $\text{span}(\tilde{\Phi}^1, \dots, \tilde{\Phi}^{\Lambda-1})$ beschränkt werden, wobei in der Praxis die exakten Eigenvektoren durch die Ergebnisvektoren $|\tilde{\phi}\rangle$ der vorausgehenden Minimierung approximiert werden müssen.

Skalierungsverhalten

Die Minimierung des Ritz-Funktional wird im Rahmen eines *conjugate-gradient*-Algorithmus (CG) durchgeführt, wobei, dem Vorschlag von Kalkreuter und Simma [133] folgend, mehrere CG-Iterationsschritte abwechselnd mit der Diagonalisierung von H im niedrigdimensionalen Unterraum der Testvektoren $\text{span}(\tilde{\phi}^1, \dots, \tilde{\phi}^{n_s})$ durchgeführt werden.³⁶ Die Dimension des Unterraums n_s entspricht dabei im Wesentlichen der Zahl der zu berechnenden Eigenwerte und ist somit für Fragestellungen, bei denen nur eine begrenzte Anzahl Eigenwerte von Interesse ist, meist um mehrere Größenordnungen kleiner als die Dimension von H . Zudem ist in diesen Fällen n_s oftmals auch vom Rang N des Operators H unabhängig, was unter der Annahme, dass die Zahl der insgesamt notwendigen CG-Schritte konstant ist, das quadratische Skalierungsverhalten des CG+SR-Algorithmus nach sich zieht.³⁷ In der Praxis ist die Annahme einer konstanten CG-Schrittzahl jedoch i.A. nicht erfüllt, da Letztere nicht festgehalten sondern vielmehr durch ein Konvergenzkriterium für die Eigenwerte [133] bestimmt wird. Die Schrittzahl hängt dennoch meist weniger von N als von der Konditionierung von H ab. Dass auch hiermit der Algorithmus im Wesentlichen wie $\mathcal{O}(N^2)$ skaliert, zeigt Abb. 3.6. Im ebenfalls in Abb. 3.6 demonstrierten Vergleich des CG+SR-Algorithmus mit den LAPACK-Routinen [134] zur Berechnung aller bzw. einer begrenzten Zahl von Eigenwerten (CHEEV/CHEEVX) wird der Vorteil des $\mathcal{O}(N^2)$ -Verhaltens deutlich. Bereits ab $N = 1000$ bzw. $N = 3000$ ist die CG+SR-Methode spürbar gegenüber den genannten Routinen im Vorteil.

Präzision

Abbildung 3.7 zeigt die mit Hilfe des CG+SR-Algorithmus berechneten Eigenwerte im Vergleich zu denen eines reinen CG-Schemas und der hier als Referenz genutzten LAPACK-Routine CHEEV für die niedrigsten 10 Eigenwerte einer zufällig besetzten hermiteschen Matrix vom Rang 4000. Die relativen Fehler der Eigenwerte der CG- und CG+SR-Schemata liegen deutlich unterhalb eines Promille, wobei die Fehler des CG+SR-Schemas für alle Eigenwerte mehr als eine Größenordnung unterhalb der des reinen CG-Schemas liegen. Deutlich erkennbar ist zudem, dass der Fehler des reinen CG-Schemas zu höheren Eigenwerten hin deutlich zunimmt.

³⁶ Dies wird als *subspace rotation* (SR) bezeichnet.

³⁷ Der CG+SR-Algorithmus benötigt nur Vektor-Vektor- und Vektor-Matrix-Operationen der Dimension N bzw. $N \times N$ sowie Diagonalisierungen vergleichsweise kleiner $n_s \times n_s$ -Matrizen.

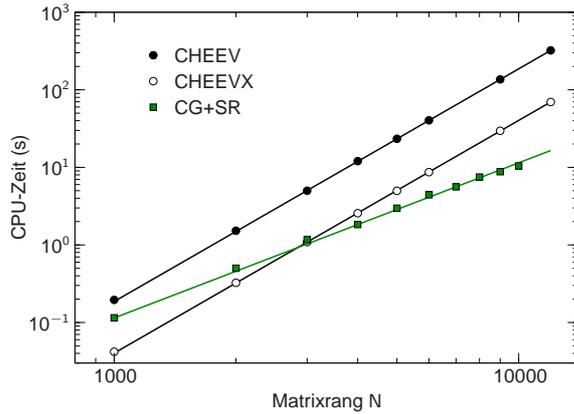


Abbildung 3.6: CPU-Zeiten²⁸ in Abhängigkeit vom Matrixrang. Berechnet wurden die 15 niedrigsten Eigenwerte zufällig gefüllter hermitescher Matrizen mittels des CG+SR-Algorithmus (grüne Quadrate) bzw. der Lapack-Routine CHEEVX (ungefüllte Kreise) und der vollständigen Diagonalisierung (CHEEV, schwarz gefüllte Kreise). Die durchgezogenen Linien zeigen kubische (schwarz) bzw. quadratische (grün) Fits an die Messwerte an.

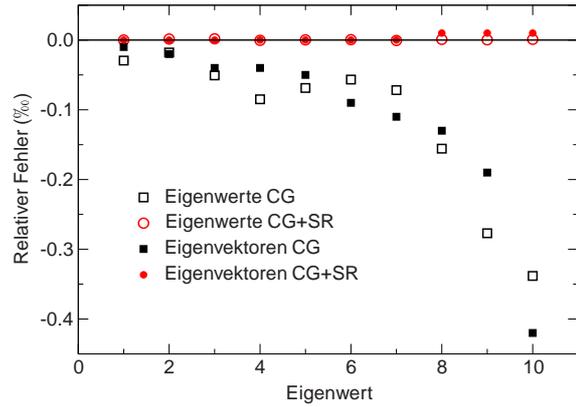


Abbildung 3.7: Relativer Fehler der Eigenwerte und Eigenvektoren des CG+SR-Schemas im Vergleich zu einem reinem CG-Schema. Als Referenz (Fehler = 0) wurden die Werte der CHEEV-Routine zugrunde gelegt. Als Maß für den Fehler der Eigenvektoren wird die Abweichung von $|\langle \tilde{\phi}^\Lambda | \tilde{\phi}_{\text{CHEEV}}^\Lambda \rangle|$ zu Eins betrachtet.

Die Ursache hierfür liegt in der sich zunehmend verschlechternden Approximation des Unterraums $\text{span}(\tilde{\Phi}^1, \dots, \tilde{\Phi}^{\Lambda-1})$ durch den von den approximierten Eigenvektoren aufgespannten Raum $\text{span}(\tilde{\phi}^1, \dots, \tilde{\phi}^{\Lambda-1})$. Tatsächlich zeigt der als $|\langle \tilde{\phi}^\Lambda | \tilde{\phi}_{\text{CHEEV}}^\Lambda \rangle| - 1$ gemessene Fehler der Eigenvektoren in Abb. 3.7 einen zum Fehler der Eigenwerte sehr ähnlichen Verlauf und eine vergleichbare Größenordnung. Offensichtlich wird durch die wiederholte Diagonalisierung von H im Unterraum der approximativen Eigenvektoren im Rahmen des CG+SR-Schemas die beobachtete Fortpflanzung dieses Fehlers weitestgehend vermieden.

Die bis zu diesem Punkt anhand zufällig besetzter Matrizen gewonnenen Aussagen zur Präzision der Eigenwerte lassen sich scheinbar direkt auf reale BSE-Matrizen übertragen. Vereinzelt für kleinere Matrizen (Rang $N < 10000$) durchgeführte Vergleiche mit den Resultaten der LAPACK-Routine CHEEV zeigen keine über ein Promille hinausgehenden Abweichungen der Eigenwerte.

Diskussion

Neben dem Skalierungsverhalten stellt die einfache Parallelisierbarkeit einen weiteren Vorteil der CG+SR-Methode dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür ein reines MPI-Schema implementiert, durch welches vor allem der hohe Speicherbedarf befriedigt aber auch ein wesentlicher Geschwindigkeitszuwachs erzielt werden kann. Abschließend sei darauf hingewiesen, dass das hier beschriebene CG+SR-Schema hauptsächlich aus Gründen seiner Klarheit und numerischen Robustheit implementiert wurde. Andere iterative Algorithmen sind im Zweifelsfall

sogar besser an das Problem angepasst und bei gleichem Skalierungsverhalten effizienter.³⁸ In erster Linie zählt jedoch, wie schon eingangs erwähnt, das Skalierungsverhalten, durch dessen hier demonstriertes $\mathcal{O}(N^2)$ -Verhalten nun deutlich größere exzitonische Hamilton-Operatoren behandelt werden können.

3.2.4 *Ab-initio*-Berechnung Wannier-Mott-artiger Exzitonen

Im Folgenden werden die in den vorangehenden Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 vorgestellten Verfahren zur Anwendung gebracht. Dafür sollen zunächst das Zwei-Band-Wannier-Mott-Modell numerisch im reziproken Raum und anschließend das Wannier-Mott-artige Exzitonen-Anregungen zeigende MgO [123] untersucht werden.

Wannier-Mott-Modell

Das möglicherweise einfachste Modell der Bandstruktur eines direkten Halbleiters ist das Modell zweier einander gegenüberstehender parabolischer Bänder, welche durch die Bandlücke E_g getrennt sind. Innerhalb dieses Modells können zahlreiche grundlegende Eigenschaften analytisch bestimmt werden, darunter auch die Ausbildung einer Serie exzitonischer Anregungszustände mit Energien unterhalb der Einteilchen-Absorptionskante, wie von Wannier [125] und Mott [126] beschrieben. Aufgrund seiner bekannten analytischen Lösung bildet das Wannier-Mott-Modell eine ideale Referenz für die entwickelten numerischen Methoden und wird daher im Folgenden untersucht.

Unter der Annahme einer konstanten effektiven Abschirmung ε_0 ergibt sich im Rahmen des Zwei-Band-Modells der exzitonische Hamilton-Operator (2.78)

$$\bar{H}_{c'v'\mathbf{k}'}^c = \delta_{cc'}\delta_{vv'} \left[\left(E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - \frac{e^2}{\Omega\varepsilon_0} \varepsilon_0^{-1} \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \right], \quad (3.16)$$

welcher dem eines wasserstoffähnlichen Atoms entspricht und somit auch dessen Lösung und Quantenzahlen ($\Lambda = nlm$) übernimmt. Für das diskrete Spektrum ergibt sich somit eine Rydberg-Serie,³⁹

$$E^{nlm} = E_g - R_{\text{ex}}/n^2 \quad \text{mit } R_{\text{ex}} = R_{\infty}\mu/(m_0\varepsilon_0^2). \quad (3.17)$$

Die exzitonische Rydberg-Konstante R_{ex} wird dabei nur durch die effektive Abschirmung ε_0 und die reduzierte Masse des Leitungs- und Valenzbandes $\mu = (m_c^{*-1} + m_v^{*-1})^{-1}$ bestimmt. Gleichung (3.17) folgend entspricht R_{ex} gerade der Bindungsenergie des am stärksten gebundenen Exzitons, welches in völliger Analogie zum Wasserstoff-Atom nachfolgend als $1s$ -Zustand

³⁸ Hier wurden keine besonderen Versuche unternommen, die Effizienz des CG+SR-Algorithmus signifikant zu optimieren – so wurde z.B. auf eine Präkonditionierung oder eine Abschwächung des Konvergenzkriteriums verzichtet. Stattdessen stand die Präzision der Eigenwerte und Eigenvektoren im Vordergrund.

³⁹ Eine weitestgehend erschöpfende Behandlung des Modells findet sich in [124]

bezeichnet wird.

Für die im Folgenden diskutierten numerischen Rechnungen wurde $\mu = 1/3 m_0$ ($m_c = 0.5 m_0$, $m_v = m_0$) und $\varepsilon_0 = 4$ gewählt, womit sich $R_{\text{ex}} = 283.45$ meV ergibt.⁴⁰ Ferner werden nur \mathbf{k} -Vektoren innerhalb eines um $\mathbf{k} = 0$ zentrierten einfach kubischen Gebietes der Ausdehnung $2\pi/3 \text{ \AA}^{-1}$ betrachtet. Damit sind nach Wahl des Gaps von 3.0 eV die Energie nichtwechselwirkender Paar-Zustände und somit auch der BSE-Cutoff $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}}$ (vgl. A.3.2) auf maximal 15.5 eV limitiert.

Abbildung 3.8 zeigt die Abhängigkeit der 1s-Bindungsenergie vom BSE-Cutoff zunächst für zwei reguläre Monkhorst-Pack- \mathbf{k} -Punkt-Sätze [135] mit $40 \times 40 \times 40$ und $80 \times 80 \times 80$ Punkten. Offenbar wird das analytische Resultat stets unterschätzt, die Bindungsenergie steigt jedoch mit ansteigendem Cutoff und nähert sich somit dem analytischen Wert an. Das in Abb. 3.8 beobachtete Verhalten ist dabei vom \mathbf{k} -Punkt-Sampling nahezu unabhängig und legt eine direkte Proportionalität zwischen $(E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} - E_g)^{-1}$ und der Bindungsenergie nahe, deren Ursache im parabolischen Bandmodell vermutet wird. Extrapoliert man den beobachteten Verlauf ausgehend von den für $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} = 8 \dots 15$ eV berechneten Werten, so kann der Effekt der gegenüber einem Cutoff von 15 eV verbleibenden Konvergenz mit ca. 5 meV abgeschätzt werden. Dies entspricht weniger als 2% der analytisch berechneten Bindungsenergie und ist somit im Vergleich zum verbleibenden, durch das \mathbf{k} -Punkt-Sampling verursachten, Fehler vernachlässigbar.

Das Potential regelmäßiger \mathbf{k} -Punkt-Sätze ist hierbei jedoch mit dem $80 \times 80 \times 80$ Punkte umfassenden Satz aufgrund des Speicherbedarfs nach heutigem Maßstab bereits erschöpft. Bei einem Cutoff von 10 eV liegt dieser bei 95 GB RAM (in einfacher Genauigkeit, vgl. A.3.2) und wächst für einen Cutoff von 15 eV entsprechend der im Rahmen des Zwei-Band-Modells gültigen Proportionalität $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} \propto N^{2/3}$ auf ca. 480 GB an. Aus diesem Grund kommen im Folgenden die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze zur Anwendung. Dafür wird zunächst in Abb. 3.8 die Cutoff-Konvergenz verschiedener Hybrid- \mathbf{k} -Punkt-Sätze mit der regulärer \mathbf{k} -Punkte verglichen. Dabei stimmen die hybriden \mathbf{k} -Punkte bzgl. der Sampling-Dichte im inneren Bereich untereinander und mit dem regulären Gitter aus 80^3 \mathbf{k} -Punkten überein, was einen direkten Vergleich ermöglicht. Der prinzipielle Verlauf der Cutoff-Konvergenz für die hybriden \mathbf{k} -Punkte gleicht dem der regulären Sätze, wobei, wie anhand des \mathbf{k} -Punkt-Satzes 40:21:80 demonstriert, das Sampling entlang einer Richtung im äußeren Bereich um einen Faktor Zwei verringert werden kann, ohne einen signifikanten Fehler zu verursachen, solange die innere Zone etwa die halbe Ausdehnung der BZ besitzt.⁴¹ Bei einer weiteren Reduktion der inneren Zone oder der Verringerung der Sampling-Dichte im äußeren Bereich steigt die Bindungsenergie und überschätzt das Resultat des regulären \mathbf{k} -Punkt-Satzes. Nach Abb. 3.8 gibt es dabei zwischen

⁴⁰ Die Bandmassen und die Abschirmung wurden nicht in Bezug auf ein bestimmtes Material gewählt, repräsentieren aber für Halbleiter und Isolatoren nicht unübliche Werte.

⁴¹ Der \mathbf{k} -Punkt-Satz 40:21:80 besitzt dabei nur etwa 1/4 der \mathbf{k} -Punkte des regulären $80 \times 80 \times 80$ -Satzes und verursacht somit nur 1/16 des Speicherbedarfs.

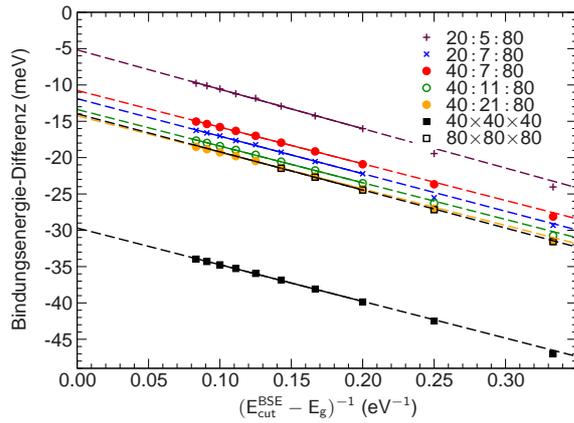


Abbildung 3.8: Konvergenz der Bindungsenergie des $1s$ -Exzitons mit dem BSE-Cutoff $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}}$ für zwei reguläre (Kästchen) und fünf hybride (Kreise und Kreuze) \mathbf{k} -Punkt-Sätze. Die berechneten Bindungsenergien sind im Bezug auf das analytische Resultat angegeben (negative Werte entsprechen einer Unterschätzung). Die durchgezogenen Linien geben die Resultate der linearen Fits an die im Bereich $0.08 \dots 0.2 \text{ eV}^{-1}$ berechneten Werte an, welche als Basis für die gestrichelt dargestellten Extrapolationen verwendet wurden.

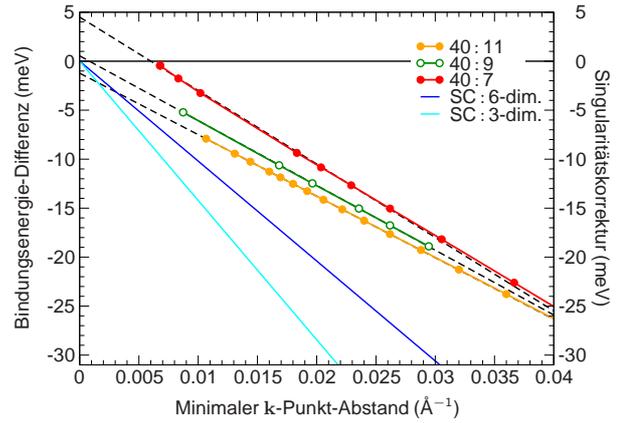


Abbildung 3.9: Konvergenz der Bindungsenergie des $1s$ -Exzitons mit der Sampling-Dichte in der inneren Zone der drei betrachteten, bezüglich der Ausdehnung der inneren Zonen variierenden, hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze. Die Bindungsenergie bezieht sich wie in Abb. 3.8 auf das analytische Resultat von 283.45 meV . Extrapolationen sind wie in Abb. 3.8 gekennzeichnet. Durchgezogenen Linien ohne Symbole zeigen die für \mathbf{k} -Punkte des inneren Bereiches berechneten Werte der Singularitätskorrektur nach (3.12) (6-dim.) bzw. in sphärischer Näherung (3.13) (3-dim.).

der innerhalb gesetzter Fehlergrenzen minimal zulässigen Größe der inneren Zone und dem Sampling im äußeren Bereich einen gewissen Ausgleich.⁴²

Im nächsten Schritt soll nun die Konvergenz mit der \mathbf{k} -Punkt-Dichte im inneren Bereich der BZ untersucht werden. Dafür wird das Sampling im äußeren Bereich fixiert, während es im Inneren für verschiedene Größen des inneren Bereichs variiert wird. Interessanterweise zeigen dabei die in Abb. 3.9 dargestellten Resultate für die Bindungsenergie des $1s$ -Zustandes einen nahezu exakt linearen Verlauf in Abhängigkeit vom minimalen Abstand zweier benachbarter \mathbf{k} -Punkte, was auch hier eine Extrapolation zu Null – entsprechend einem unendlich dichten \mathbf{k} -Punkt-Sampling nahelegt. Es ist wichtig festzustellen, dass der beobachtete Verlauf nicht durch die Singularitätskorrektur verursacht wird. Letztere weist zwar dieselbe Proportionalität auf, nimmt jedoch nach Abb. 3.9 schon Teile der \mathbf{k} -Konvergenz voraus.⁴³

Analog zu Abb. 3.9 wird in Abb. 3.10 die Konvergenz der 14 am stärksten gebundenen Exziton-Anregungen untersucht, welche im Rahmen des Wannier-Mott-Modells den Hauptquantenzahlen $n = 1 \dots 3$ entsprechen sollten.⁴⁴ Aufgrund der Analogie zum Wasserstoff-Problem sollten zudem alle Eigenwerte gemeinsamer Hauptquantenzahl entartet sein. In der Tat stellt sich diese erwartete Entartung für die besser konvergierten Resultate in Abb. 3.10 bis auf Ab-

⁴² Beide Parameter sind also nicht vollständig voneinander unabhängig.

⁴³ Hierbei ist zu beachten, dass Abb. 3.9 Bindungsenergien und nicht exzitonische Eigenwerte zeigt. Der Einschluss der Singularitätskorrektur erhöht die Bindungsenergien.

⁴⁴ Eine Untersuchung der Konvergenz bzgl. der Größe der inneren Zone bzw. des äußeren Samplings ist nicht notwendig, da Exzitonen mit $n > 1$ gegenüber der $1s$ -Anregung im \mathbf{k} -Raum stärker lokalisiert sind.

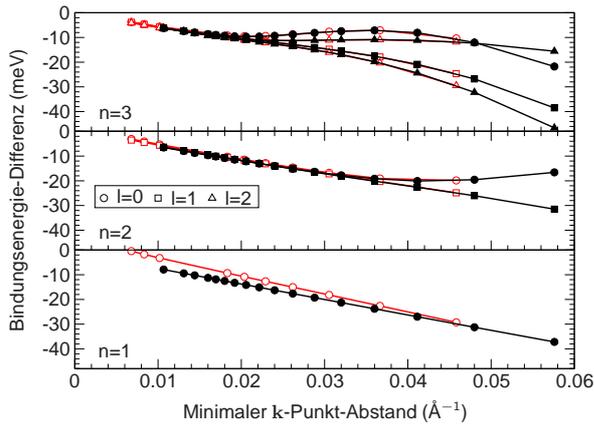


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der Bindungsenergien der Wannier-Mott-Zustände mit den Hauptquantenzahlen $n = 1 \dots 3$ von der Sampling-Dichte im inneren Bereich der hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze 40:11 (gefüllte Symbole, schwarz) und 40:7 (ungefüllte Symbole, rot). Die Drehimpulsquantenzahlen l werden durch verschiedene Symbole angezeigt. Die Bindungsenergie ist auf das analytische Resultat der jeweiligen Schale R_{ex}/n^2 bezogen.

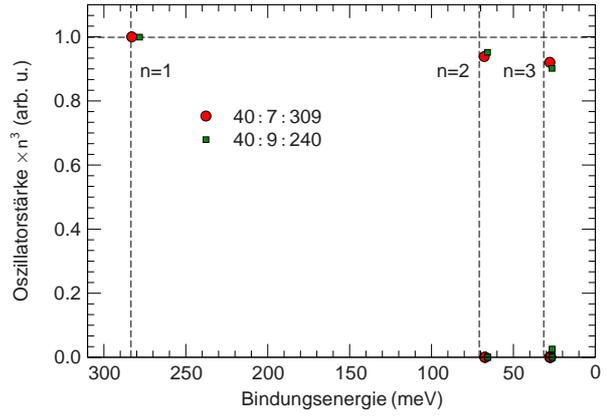


Abbildung 3.11: Oszillatorstärken (3.10) der Wannier-Mott-Exzitonen der Hauptquantenzahlen $n = 1 \dots 3$. Die Oszillatorstärken der verschiedenen Schalen sind zur besseren Evaluierung der Übereinstimmung mit dem erwarteten n^{-3} -Verhalten mit n^3 skaliert. Die Oszillatorstärken der Anregungen mit $l > 0$ sind dabei um mindestens zwei Größenordnungen geringer als die der Exzitonen mit $l = 0$.

weichungen von weniger als 0.1 meV ein. Dabei kann sich Abb. 3.10 zufolge der Verlauf und die Rate der Konvergenz durchaus zwischen verschiedenen Schalen n , aber auch innerhalb einer Schale unterscheiden, wobei sich sowohl der für alle Schalen beobachtbare lineare Verlauf als auch die Entartung erst bei höheren Sampling-Dichten einstellen.⁴⁵ Die variierende Lokalisation der verschiedenen Exzitonen-Anregungen spiegelt sich in der Zustandsabhängigkeit der für das Erreichen des linearen Verlaufes notwendigen Sampling-Dichten wider. Im Ortsraum steigt das Exzitonen-Lokalisationsvolumen mit zunehmender Hauptquantenzahl n sowie für fixiertes n mit abnehmender Drehimpuls-Quantenzahl l an, wodurch der Übergang in das lineare Konvergenzverhalten später erreicht wird. Die kleiner werdenden Unterschiede zwischen den sich nur hinsichtlich der Größe der inneren Zone unterscheidenden \mathbf{k} -Punkt-Sätzen in Abb. 3.10 weisen darauf hin, dass zur Berechnung der im reziproken Raum stärker lokalisierten höheren Exzitonen-Anregungen durchaus \mathbf{k} -Punkt-Sätze mit einer kleineren inneren Zone verwendet werden können.⁴⁶

Abschließend sollen die numerisch berechneten Oszillatorstärken betrachtet werden, welche nach (3.10) ein integrales Maß für die Güte der exzitonenischen Wellenfunktionen darstellen. Der analytischen Lösung folgend sollten nur die s -symmetrischen Zustände nichtverschwindende Oszillatorstärken besitzen, deren Betrag mit der Hauptquantenzahl wie n^{-3} abnimmt.⁴⁷ Abbil-

⁴⁵ Dass sich die Entartung erst bei höheren Sampling-Dichten einstellt, ist plausibel, da die einfach kubische Anordnung der \mathbf{k} -Punkte die die Entartung bedingende Rotationssymmetrie bricht.

⁴⁶ Eine derartige Verkleinerung der inneren Zone führt jedoch zu Fehlern für die im \mathbf{k} -Raum schwächer lokalisierten Zustände niedrigerer Anregungsenergie, und kann somit aufgrund der durch den CG+SR-Algorithmus bedingten Abhängigkeit von diesen Zuständen, welche den Unterraum der eingeschränkten Minimierung definieren, auch die Darstellung des betrachteten Zustandes negativ beeinflussen.

⁴⁷ Die Oszillatorstärken der Exzitonen mit $l > 0$ verschwinden im Wannier-Mott-Modell aufgrund der Annahme

dung 3.11 zeigt die mit n^3 skalierten Oszillatorstärken im Vergleich zu den auf Eins normierten Werten des $1s$ -Exzitons und demonstriert dabei die mit 10% als akzeptabel zu bewertenden Abweichungen vom erwarteten n^{-3} -Verhalten der Oszillatorstärken der s -Zustände. Die Oszillatorstärken der Zustände mit $l > 0$ erweisen sich gegenüber Oszillatorstärken für $l = 0$ als um ca. vier ($n = 2$) bzw. zwei ($n = 3$) Größenordnungen geringer und somit in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Ergebnis. Dies demonstriert zudem, dass mit Hilfe des CG+SR-Schemas optisch anregbare und nichtanregbare (dunkle) Exzitonen-Anregungen sowohl berechnet als auch voneinander unterschieden werden können.

Magnesiumoxid

Magnesiumoxid ist ein Isolator mit einer direkten fundamentalen Bandlücke von 7.8 eV [136], dessen Grundzustand unter Normalbedingungen der Steinsalz-Struktur (*rs* von *rock salt*) entspricht. In DFT-GGA ergibt sich ein Gap von 4.5 eV, welches durch die G_0W_0 -Korrektur im Vergleich zum Experiment nur unzureichend auf 6.8 eV aufgeweitet wird. Ausgehend von dem in Abschnitt 3.1.2 bzgl. seiner Eignung als GW -Startpunkt untersuchten HSE03-Schema ergibt sich dagegen mit 7.5 eV⁴⁸ eine den experimentellen Wert nur leicht unterschätzende HSE03+ G_0W_0 -Bandlücke.

Dennoch demonstrieren diese relativ stark variierenden Werte eindrucksvoll eine der grundlegenden Schwierigkeiten bei der Berechnung exzitonischer Effekte „echter“ Materialien, welche nach (2.78) bzw. (3.2) mindestens die Kenntnis einer guten Approximation der Quasiteilchen-Bandstruktur voraussetzt. Hierbei ist jedoch festzuhalten, dass das HSE03+ G_0W_0 -Schema, ebenso wie andere über das LDA+ G_0W_0 -Schema hinausgehende Ansätze [51, 52, 88, 97, 98], für die Berechnung einer Quasiteilchen-Bandstruktur als Grundlage der BSE im Moment numerisch zu aufwendig ist – insbesondere für die bei der Berechnung Wannier-Mott-artiger Exzitonen typischerweise notwendigen \mathbf{k} -Punkt-Zahlen. Der genaue Wert der Bandlücke ist jedoch glücklicherweise für die Berechnung der hier interessierenden Exzitonen-Bindungsenergien vollkommen unerheblich⁴⁹ und bestimmt auch sonst nur die absolute Lage der Absorptionskante. Eine „gute“ Beschreibung der Banddispersion und der Quasiteilchen-Wellenfunktionen ist daher zunächst wichtiger. Zumindest für Erstere liefert Abb. 3.12 zufolge schon die GGA-Bandstruktur nach Aufweitung des Gaps⁵⁰ eine gute Approximation der als Referenz betrachteten HSE03+ G_0W_0 -Ergebnisse, wenigstens im Bereich der dem Gap nahen, für die Ausbildung

von \mathbf{k} -unabhängigen optischen Übergangsmatrixelementen. Nach (3.10) entsprechen damit die Oszillatorstärken der exzitonischen Wellenfunktion bei verschwindender Elektron-Loch-Distanz, bei welcher nur die s -Zustände einen von Null verschiedenen Wert annehmen, der mit n^{-3} abnimmt.

⁴⁸ Die augenscheinliche Differenz zu dem in Tab. 3.2 angegebenen Wert wird wesentlich durch die verschiedenen Gitterkonstanten und das mit ca. 9.39 eV recht große Volumen-Deformationspotential [201] von MgO bedingt. Die in diesem Abschnitt zugrunde gelegte DFT-GGA-Gitterkonstante beträgt 4.254 Å[201].

⁴⁹ Eine gute Approximation der Abschirmung ist dabei jedoch Voraussetzung. Je nach Beschreibung der Abschirmung kann über diese eine Abhängigkeit der Bindungsenergien vom Gap entstehen.

⁵⁰ Die Aufweitung des Gaps erfolgt durch eine vom \mathbf{k} -Punkt unabhängige Verschiebung der Leitungsbänder um 2.98 eV zu höheren Energien.

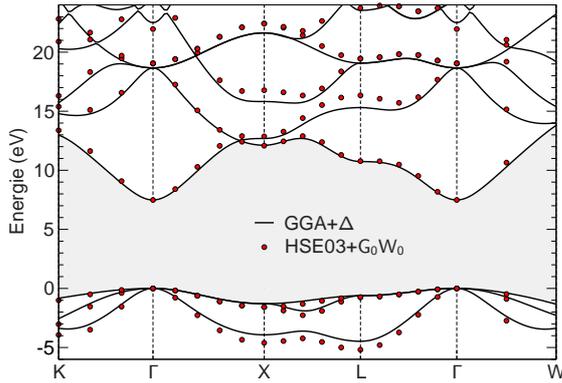


Abbildung 3.12: Vergleich der HSE03+ G_0W_0 -Bandstruktur von MgO mit der in GGA berechneten Bandstruktur. Bezüglich der Bandlücke wurde die GGA-Bandstruktur durch eine für alle \mathbf{k} -Punkte konstante Verschiebung Δ an das HSE03+ G_0W_0 -Ergebnis angeglichen, um einem direkten Vergleich der Dispersion zu ermöglichen.

der Exzitonen unterhalb der Absorptionskante wichtigen Zustände.⁵¹ Die Abschirmung wird wie in A.3.2 ausgeführt modelliert, wobei zunächst eine elektronische Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_\infty = 3.00$ in guter Übereinstimmung mit dem GGA-RPA-Wert von 3.16 [201] und dem experimentellen Wert von 2.94 [120] verwendet wird.

Aufgrund der bei rs -MgO beobachteten Kombination eines s -artigen CBM ($\Gamma_{1,c}$) mit einem dreifach entarteten p -symmetrischen VBM ($\Gamma_{5,v}$) erwartet man im Rahmen der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie [137] die Ausbildung dreier entarteter s -symmetrischer Exzitonen, welche hier einfach mit A, B und C bezeichnet werden sollen. Tatsächlich stellt sich die erwartete Entartung, wie aus Abb. 3.13 ersichtlich, für gut konvergierte Rechnungen bis auf 0.3 meV, entsprechend 0.1 % der Bindungsenergie, ein.

Die Konvergenz der Bindungsenergien bzgl. des BSE-Cutoff ist in der Einfügung in Abb. 3.13 dargestellt. Offensichtlich lässt sich der für das Wannier-Mott-Modell beobachtete lineare Verlauf nicht direkt auf ein Material wie MgO übertragen, was wesentlich dem Auftreten zusätzlicher Bänder und Abweichungen vom parabelförmigen Bandverlauf zuzuschreiben ist. Abbildung 3.13 zeigt jedoch deutlich eine Abflachung der Konvergenzkurve für Cutoff-Energien größer 13 eV ($(E_{\text{cut}}^{\text{BSE}} - E_g)^{-1} \leq 0.12 \text{ eV}^{-1}$), womit die gegenüber einem Cutoff von 13 eV verbleibende Konvergenz mit maximal 10 meV, d.h. weniger als 2.4 % der Bindungsenergie, abgeschätzt werden kann.

Es ist interessant zu beobachten, dass sich für die Konvergenz der Exzitonen-Bindungsenergien mit der \mathbf{k} -Punkt-Dichte in MgO ein zum Wannier-Mott-Modell vollständig analoger linearer Verlauf ergibt. Darauf aufbauend kann, wie im vorausgehenden Abschnitt, linear zu einem verschwindendem \mathbf{k} -Punkt-Abstand extrapoliert werden, wodurch sich eine für die Exzitonen A, B und C gemittelte Bindungsenergie von 429 meV ergibt,⁵² welche die experimentellen Werte zwischen 80 meV [138] und 145 meV [136] deutlich überschätzt. Dies lässt sich möglicherwei-

⁵¹ Zur Güte der die Matrixelemente des BSE-Kernes bestimmenden Wellenfunktionen (vgl. (3.3) und (3.4)) können leider keine Aussagen getroffen werden (siehe Abschnitt 3.1.3).

⁵² Der hier berechnete Wert ist konsistent mit der sich aus (3.17) und den Bandmassen $m_c^* = 0.37 m_0$, $m_{v_A}^* = 2.26 m_0 = m_{v_B}^*$, $m_{v_C}^* = 0.44 m_0$ ergebenden Abschätzung der Bindungsenergie von $R_{\text{ex}} = 460 \text{ meV}$, wobei über die Massen der Valenzbänder A, B und C gemittelt wurde. Die Bezeichnungen der Bänder wurden dabei denen der Exzitonen angepasst, was in Abb. 4.7 für InN (allerdings für Wurtzit) verdeutlicht ist.

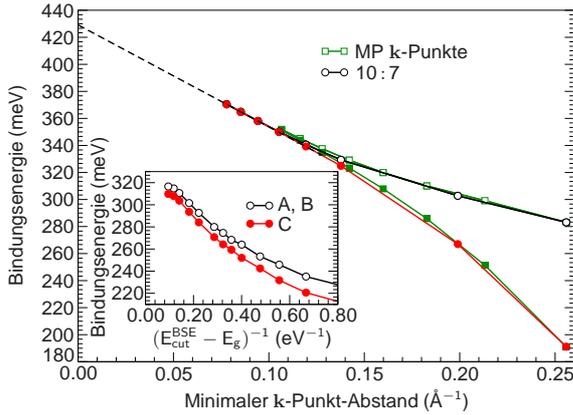


Abbildung 3.13: Konvergenz der A, B (unausgefüllte Symbole) und C (ausgefüllte Symbole) Exzitonen von MgO in Abhängigkeit des \mathbf{k} -Punkt Samplings und der BSE-Cutoff-Energie (siehe Einfügung). Die Cutoff-Abhängigkeit wurde mit einem regelmässigen Satz von $16 \times 16 \times 16$ \mathbf{k} -Punkten untersucht (equ. 0.16 \AA^{-1} \mathbf{k} -Punkt-Distanz). Die Werte des hybriden \mathbf{k} -Punkt-Satzes 10:7 wurden zu verschwindendem \mathbf{k} -Punkt-Abstand hin extrapoliert (gestrichelte Linie).

se auf die Vernachlässigung dynamischer Effekte in der Abschirmung (vgl. Abschnitt 2.3.3) zurückführen. Diese können die Bindung der Exzitonen signifikant beeinflussen [29, 30], insbesondere da für MgO die experimentell bestimmten Exzitonen-Bindungsenergien im Bereich der longitudinal-optischen Phononenfrequenzen $\hbar\omega_{\text{LO}} = 89 \text{ meV}$ [120] liegen, wodurch die Gitterpolarisierbarkeit $\sim (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ zumindest teilweise zur Abschirmung beitragen kann.⁵³ Für MgO ist dieser Effekt zudem durch den großen Unterschied zwischen der statischen dielektrischen Konstante $\varepsilon_s = 9.8$ [120] und der elektronischen statischen dielektrischen Konstante $\varepsilon_\infty = 2.94$ stark ausgeprägt. Eine sehr vereinfachte Modellierung des Einflusses der Gitterpolarisierbarkeit durch Verwendung einer effektiven Abschirmung $\varepsilon_0 = 6.0$ [30, 123, 139] ergibt, wie schon anhand des Wannier-Mott-Modells zu erwarten, eine signifikante Reduktion der A-, B- und C-Bindungsenergien auf 99.8 meV , was etwa den experimentellen Werten entspricht. Direkt wurden die dynamischen Effekte [29, 30] hier auch aufgrund des damit verbundenen numerischen Aufwands nicht behandelt.

Im Vergleich zu früheren theoretischen Untersuchungen exzitonicer Anregungen in MgO [121, 140] überrascht die hier gefundene Überschätzung der experimentellen Bindungsenergien zunächst, vor allem da in beiden Arbeiten die Abschirmung vergleichbar zu der hier verwendeten behandelt wird. Der überwiegende Teil der Abweichungen lässt sich jedoch auf die vergleichsweise geringen Sampling-Dichten von 256 [140] und 1000 [121] \mathbf{k} -Punkten in der vollen BZ zurückführen,⁵⁴ durch welche, aufgrund der in Abb. 3.13 demonstrierten starken Abhängigkeit der Bindungsenergie von der \mathbf{k} -Punkt-Dichte, der konvergierte theoretische Wert unterschätzt und somit die Größenordnung der experimentellen Werte reproduziert wird. Gleichzeitig führen \mathbf{k} -Punkt-Samplings geringerer Dichte zu einer Abspaltung des C-Exzitons, was sich auch im Spektrum andeutet [121].⁵⁵

Für die höheren Exzitonen-Anregungen $\Lambda = 4 \dots 15$ lassen sich erstmals signifikante Ab-

⁵³ Dabei bezeichnet ε_s die statische dielektrische Konstante des Gesamtsystems (Gitter und Elektronen), im Gegensatz zur durch die Elektronen verursachten Abschirmung ε_∞ .

⁵⁴ Der Fairness halber sei darauf hingewiesen, dass in den Arbeiten [121, 140] nicht die Berechnung der Exzitonen-Anregungen unterhalb der Absorptionskante primäres Ziel war. Die an diesen Stellen für die Bindungsenergien angegebenen bzw. ablesbaren Werte sind jedoch definitiv nicht konvergiert.

⁵⁵ Bei der in [121] verwendeten \mathbf{k} -Punkt-Dichte beträgt nach Abb. 3.13 die Aufspaltung ca. 90 meV .

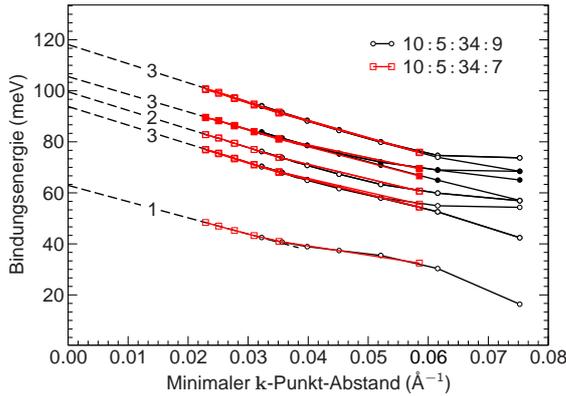


Abbildung 3.14: Konvergenz der Exzitonen $\Lambda = 4 \dots 15$ von MgO mit der \mathbf{k} -Punkt-Sampling-Dichte. Gefüllte Symbole markieren „helle“ Exzitonen-Anregungen, ungefüllte solche mit verschwindender Oszillatorstärke (3.10). Der Entartungsgrad der sich ausbildenden Eigenwertgruppen ist neben diesen markiert. Aufbauend auf den Ergebnissen der doppelt hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze $10:5:34:7:XX$ wurde zu verschwindendem \mathbf{k} -Punkt-Abstand extrapoliert (gestrichelte Linie).

weichungen von den auf die Ergebnisse der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie gestützten Erwartungen beobachten. Trotz des in Abb. 3.14 demonstrierten Übergangs in den Bereich der linearen Variation der Bindungsenergie mit dem \mathbf{k} -Punkt-Abstand zeigen die im Rahmen des Wannier-Mott-Modells der Schale $n = 2$ zuzuordnenden Eigenwerte keine vollständige Entartung. Stattdessen spalten sie in die fünf in Abb. 3.14 jeweils mit dem Entartungsgrad gekennzeichneten Gruppen auf. Aus Sicht des idealisierten Wannier-Mott-Modells wird dabei die Aufspaltung durch eine Störung der radialen Symmetrie sowie der Coulomb-artigen $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^{-2}$ -Abhängigkeit des abgeschirmten Potentials verursacht, welche sowohl durch den nicht-parabolischen und anisotropen Bandverlauf als auch die Wellenvektor-Abhängigkeit der Abschirmung $\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ und den Einfluss der Lokalfeldeffekte (\bar{v})⁵⁶ entstehen können. Die genaue Entstehung des beobachteten Entartungsmusters kann damit jedoch nicht ohne weitere Untersuchungen erklärt werden.

3.2.5 Zusammenfassung

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Entwicklungen zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen von Exzitonen-Anregungen ermöglichen deren systematische Untersuchung unter Aufwendung überschaubarer numerischer Ressourcen. Die hier vorgeschlagene und untersuchte Anwendung iterativer Diagonalisierungsschemata zur partiellen Diagonalisierung der exzitonenischen Eigenwertgleichung (3.9) verschiebt die Grenze der unter sinnvollem Aufwand behandelbaren Anzahl von Paar-Zuständen⁵⁷ um mehr als eine Größenordnung (von ca. $2 \cdot 10^4$ auf $2 \cdot 10^5$) in bis dato, nach Wissen des Autors, unerreichte Bereiche. Dabei sind die Anwendungen nicht prinzipiell auf die Berechnung der an dieser Stelle im Detail untersuchten Wannier-Mott-artigen Exzitonen-Anregungen beschränkt. Abgestimmt auf Letztere wurden im Rahmen dieser Arbeit, in enger Zusammenarbeit mit Claudia Rödl, in der Literatur bekannte Vorschläge zur Realisierung angepasster \mathbf{k} -Punkt-Samplings aufgegriffen und erweitert. Als Resultat dieser Bemühungen wurde die vorangehend vorgestellte Form des verallgemeinerten exzitonenischen Eigenwertproblems abgeleitet, welches beliebige \mathbf{k} -Punkt-Verteilungen erlaubt. Die darauf aufbau-

⁵⁶ Im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen ist kein Einfluss der Lokalfeldeffekte auf das Entartungsmuster zu beobachten.

⁵⁷ Entsprechend dem Rang des exzitonenischen Hamilton-Operators in Matrix-Form.

end konstruierten hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze ermöglichen die Verwendung extrem hoher \mathbf{k} -Punkt-Dichten innerhalb eines definierten Bereiches der Brillouin-Zone, vermeiden jedoch gleichzeitig eine erzwungene Lokalisation der berechneten Exzitonen-Anregungen.

Die entwickelten numerischen Methoden wurden anhand des Wannier-Mott-Modells im direkten Vergleich zur bekannten analytischen Lösung erprobt. Die dabei erreichten Übereinstimmungen sind sehr gut, zumal die verbleibenden Abweichungen eindeutig dem Konvergenzverhalten zuzuordnen sind. Besonders hervorzuheben ist die für besser konvergierte Rechnungen zu beobachtende direkte Proportionalität zwischen dem Minimalabstand zweier \mathbf{k} -Punkte und der Bindungsenergie der Exzitonen-Zustände unterhalb der Absorptionskante. Wie hier am Beispiel von MgO und in Kapitel 4 für InN demonstriert, findet sich dieses im Rahmen des Wannier-Mott-Modells beobachtete Verhalten offenbar auch bei realen Materialien mit Wannier-Mott-Exzitonen wieder.⁵⁸ Der Bereich der linearen Variation ist dabei, bezogen auf den konvergierten Wert der Bindungsenergie, nicht notwendigerweise klein. Für die hier betrachteten Materialien und das Wannier-Mott-Modell umfasst er stattdessen etwa ein Viertel der extrapolierten Bindungsenergie.

Die durch Extrapolation zu verschwindendem \mathbf{k} -Punkt-Abstand gewonnenen Werte zeigen für die hier betrachteten Materialien⁵⁸ einen einheitlichen Trend, die experimentellen Bindungsenergien deutlich zu überschätzen, was auf die Vernachlässigung der dynamischen Effekte der Abschirmung zurückgeführt wird. Ob dies einen allgemeinen Trend widerspiegelt, kann nur vermutet, jedoch aufgrund der stark begrenzten Zahl hier betrachteter Materialien nicht abschließend geklärt werden.

⁵⁸ Für ZnO und CdO kann dieses Verhalten ebenfalls beobachtet werden [141].

4 Indiumnitrid

Truth has no path. Truth is living and,
therefore, changing.

Bruce Lee

Indiumnitrid (InN) ist ein Halbleitermaterial, welches wegen seines großen Anwendungspotentials im Bereich der (Opto-)Elektronik [142–144], nicht zuletzt aber auch aufgrund der durch seine teilweise extremen Materialeigenschaften bedingten Herausforderungen an die experimentelle und theoretische Physik, in den letzten Jahren in den Blickpunkt zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen gerückt ist. Unter Normalbedingungen ist die Wurtzit-Struktur (*wz*) des InN energetisch gegenüber der *zb*- und *rs*-Struktur favorisiert [199], wobei infolge der mit ca. 20 meV sehr geringen Energiedifferenz zwischen der *wz*- und *zb*-Struktur beide Polytypen experimentell präpariert werden können [109, 145–147]. Dabei haben Probendefekte und die daraus resultierenden freien Ladungsträger enorme Auswirkungen auf die elektronische Struktur von InN, so dass erst 2002, mit der Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger einkristalliner Proben und im Zusammenspiel mit theoretischen Untersuchungen [148], der bis dahin akzeptierte Wert des fundamentalen Gaps von ca. 2 eV [149–152] auf ca. 0.7 eV revidiert wurde [142–144].

Eine umfassende Diskussion der Eigenschaften von InN ist im Rahmen dieser Arbeit definitiv nicht realisierbar. Im Folgenden sollen daher nur einzelne im Verlauf dieser Arbeit untersuchte Punkte zu den elektronischen und optischen Eigenschaften diskutiert werden.

4.1 Quasiteilchen-Bandstruktur

4.1.1 Probleme der theoretischen Beschreibung

Rückblickend sind die Schwierigkeiten der theoretischen Beschreibung von InN und die daraus resultierenden höchst widersprüchlichen Aussagen zur Größe der Bandlücke [148, 153] nicht unwesentlich an der sich noch einige Jahre nach der Revision des Gap-Wertes [142–144] haltenden Verwirrung [154–157, 205] innerhalb der Wissenschaftsgemeinde beteiligt. Das Grundproblem der theoretischen Beschreibung ist das vollständige Versagen der DFT-LDA/GGA bei der Vorhersage der elektronischen Struktur von InN in der Umgebung des fundamentalen Gaps. Damit ist nicht die gemeinhin als „Gap-Problem“ der DFT bezeichnete einfache Unterschätzung des Gaps gemeint, welche in der Mehrzahl der Fälle zumindest die korrekte Vorhersage metallischen

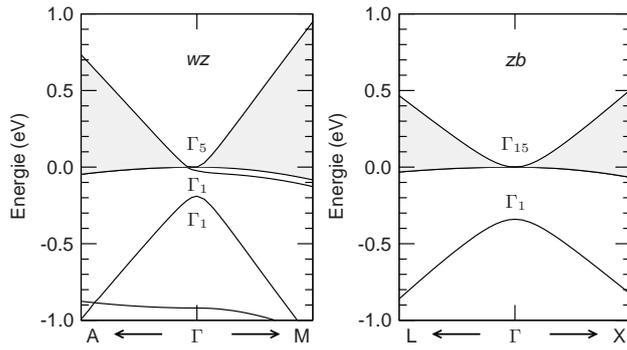


Abbildung 4.1: Im Rahmen der LDA berechnete Bandstruktur von InN in der Umgebung der Bandlücke am Γ -Punkt der BZ. Die linke Abbildung zeigt die *wz*-, die rechte Abbildung die *zb*-Struktur. Der Bereich der Bandlücke ist grau hinterlegt. Die Ordnung der anhand ihrer Symmetrien bezeichneten Zustände an Γ widerspricht dabei der experimentellen Erfahrung, was zur Bezeichnung des „negativen Gaps“ führt. Formal stellt das LDA-Resultat jedoch einen *zero-gap*-Halbleiter dar.

oder isolierenden Verhaltens sowie die der Ordnung der das Gap begrenzenden Zustände und deren Symmetrien erlaubt. Stattdessen ergibt sich für InN wie in Abb. 4.1 dargestellt, für beide Polytypen (*zb*, *wz*) im Rahmen der LDA/GGA ein Halbleiter mit verschwindender Bandlücke, dessen Ordnung der Zustände Γ_1 und Γ_{15} (*zb*) bzw. Γ_1 , Γ_1 und Γ_5 (*wz*)¹ den Erwartungen widerspricht. Das beobachtete Verhalten lässt sich auf drei wesentliche Ursachen zurückführen: erstens die allgemein bekannte Unterschätzung des LDA/GGA-Gaps; zweitens die ebenfalls LDA/GGA typische Unterschätzung der *d*-Band-Bindungsenergien, welche die Hybridisierung und Abstoßung der N *2p*- und In *4d*-Zustände [158] verstärkt und somit durch die Verschiebung der N *2p*-abgeleiteten Valenzband-Oberkante das Gap weiter verringert (vgl. A.2.1).² Zu guter Letzt verschärft das mit 0.7 eV vergleichsweise kleine Gap des InN die Situation und ruft damit die in Abb. 4.1 dargestellten Verhältnisse hervor.

4.1.2 InN-Bandstruktur

Wie in Abschnitt 3.1 im Detail ausgeführt, offenbart das HSE03+ G_0W_0 -Schema einen Ausweg aus dem vorangehend dargelegten Dilemma.³ Wie für den *zb*-Polytyp (vgl. Tab. 3.2) ergibt sich im Rahmen dieses Ansatzes auch für *wz*-InN ein Gap im Bereich des experimentellen Wertes. Abbildung 4.2 zeigt die berechneten Bandstrukturen für beide Polytypen in den Näherungen HSE03 und HSE03+ G_0W_0 im direkten Vergleich, wobei neben der symmetriebedingten Verdoppelung der Bandzahl nur geringe Abweichungen, wie die in der *wz*-Struktur leicht höhere Bindungsenergie der *d*-Zustände, zwischen den Polytypen zu beobachten sind.⁴ In den unteren

¹ Die Notation gilt wie angegeben nur ohne den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die invertierte Bandordnung ist von der Spin-Bahn-Wechselwirkung jedoch weitestgehend unbeeinflusst.

² Tatsächlich ergeben Rechnungen ohne Berücksichtigung der *p-d*-Hybridisierung – durch Ausschluss der In *4d*-Zustände aus den Valenzzuständen – eine korrekte Bandordnung an Γ und ohne Quasiteilchen-Korrektur ein Gap von ca. 0.4 eV (*zb*) bzw. 0.6 eV (*wz*) [199]. Dies demonstriert den starken Einfluss der *p-d*-Abstoßung (vgl. Anhang A.2.1).

³ Der Diskussion in Abschnitt 3.1.4 zufolge erscheint es sinnvoll, sich auf die G_0W_0 -Korrektur zu beschränken.

⁴ Auf dem Niveau der HSE03-Bandstruktur unterscheiden sich die Bindungsenergien der *d*-Bänder nur um weniger als 0.1 eV. Die ausgeprägtere Verschiebung der *d*-Zustände zwischen beiden Polytypen nach der Quasiteilchen-Korrektur ist ein Artefakt der zwischen den Rechnungen geringfügig modifizierten *GW*-Implementierung (vgl. Anhang A.3). Der für die *zb*-Struktur berechnete Wert bildet aufgrund seiner „besseren“ Implementation die Referenz. Die Auswirkungen der veränderten Implementation auf das Gap sind gering. Für den *zb*-Polytyp betragen die Abweichungen 26 meV.

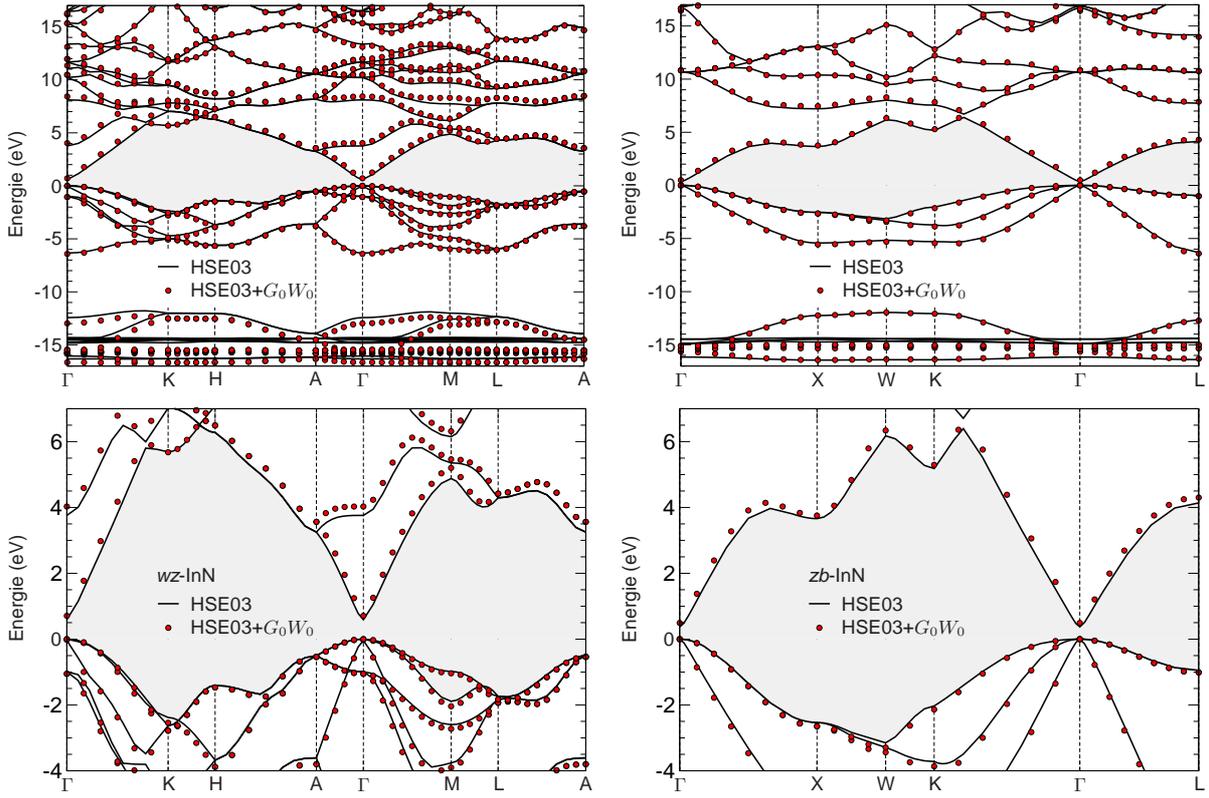


Abbildung 4.2: Bandstruktur von InN in *wz*- (links) und *zb*-Struktur (rechts) in den Näherungen HSE03 und HSE03+ G_0W_0 . Der Bereich der Bandlücke ist grau hinterlegt, der Nullpunkt der Energieskala markiert das VBM.

Paneele von Abb. 4.2 sind die selben Daten mit erhöhter Energieauflösung im Bereich der Bandlücke erneut dargestellt. Dabei fällt vor allem die über einen Energiebereich von mehr als 2 eV nahezu lineare Variation des ersten Leitungsbandes auf, welche im Rahmen einer Vierband- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie [199, 159, 160] beschrieben werden kann. Der aus der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie resultierende hyperbolische Bandverlauf,

$$\varepsilon_{c\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(E_g + \sqrt{E_g^2 + 4E_p E_{\mathbf{k}}} \right) + E_{\mathbf{k}} \quad \text{mit} \quad E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m_0}, \quad (4.1)$$

kann unter Anpassung von E_p als Fit-Funktion für die berechnete Bandstruktur genutzt werden und beschreibt die in Abb. 4.2 dargestellte Variation des ersten Leitungsbandes akkurat über mehr als 1 eV. Mit Hilfe der im Limes $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ableitbaren Relation für die effektive Elektronenmasse,

$$\frac{m^*}{m_0} = \left(1 + \frac{E_p}{E_g} \right)^{-1}, \quad (4.2)$$

lässt sich diese aus dem Wert der Bandlücke E_g und des Fit-Parameters E_p bestimmen.⁵

⁵ Durch den Fit der Bandstruktur mit Hilfe von (4.1) und Ausnutzung von (4.2) lassen sich durch die extrem geringe Effektivmasse des Leitungsbandes bedingten numerischen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der

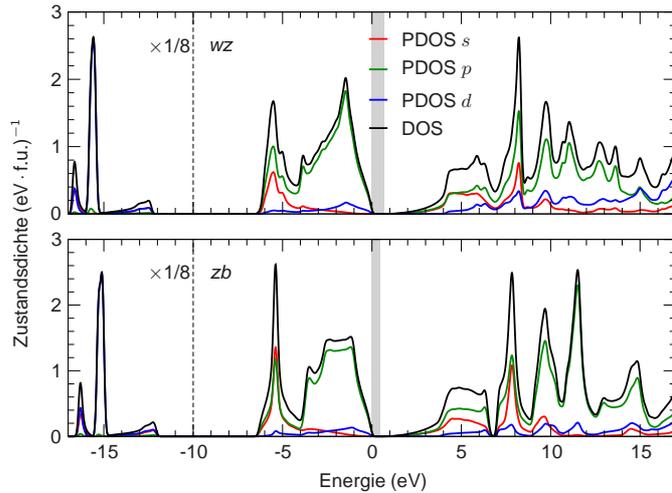


Abbildung 4.3: Quasiteilchen-Zustandsdichte (HSE03+ G_0W_0) der *wz*- und *zb*-Polytypen des InN. Der Bereich des fundamentalen Gaps ist grau hinterlegt. Neben der Gesamtzustandsdichte beider Polytypen sind die auf *s*-, *p*- und *d*-symmetrische Orbitale projizierten partiellen Zustandsdichten (PDOS) abgebildet. Der Nullpunkt der Energieskala markiert das VBM. Die Zustandsdichten sind Gauß-förmig mit 0.2 eV FWHM verbreitert.

Bei Vergleich der HSE03- und HSE03+ G_0W_0 -Bandstrukturen in Abb. 4.2 wird deren gute Übereinstimmung, vor allem im Energiebereich der Zustände nahe der Bandlücke, deutlich. Dies unterstreicht noch einmal das in Abschnitt 3.1.1 anhand von Abb. 3.1 diskutierte Verhalten der auf das HSE03-Funktional aufbauenden Quasiteilchen-Korrekturen als nahezu konstante Aufweitung der Bandlücke.

Die für beide Polytypen berechneten Quasiteilchen-Zustandsdichten sind in Abb. 4.3 gezeigt. Wesentliche Abweichungen zwischen den Polytypen konzentrieren sich im Bereich der *d*-Zustände bei ca. -16 eV,⁴ in den oberen Valenzbändern zwischen $-6 \dots 0$ eV, sowie im Bereich der Leitungsbänder bei ca. 10 eV. Die Zerlegung der Zustandsdichte in *s*-, *p*- und *d*-symmetrische⁶ Anteile verdeutlicht die signifikante Einmischung *d*-artiger Zustände im Energiebereich nahe des Valenzbandmaximums, in welchem die Zustandsdichten sonst hauptsächlich durch an den N-Ionen lokalisierte Zustände bestimmt werden. Die korrespondierende Einmischung *p*-artiger Zustände in den im Wesentlichen durch In-lokalisierte *d*-Zustände hervorgerufenen Peak bei ca. -15.5 eV ist ebenfalls – trotz der Skalierung ($\times 1/8$) der Zustandsdichten im entsprechenden Energiebereich – erkennbar. In der Umgebung des *d*-Peaks wird die Zustandsdichte vor allem durch die mit den *d*-Zuständen hybridisierten *s*-Zustände bestimmt, welche ihren Ursprung in den atomaren N 2*s*-Zuständen haben.

4.1.3 Vergleich von Theorie und Experiment

Indiumnitrid ist – wahrscheinlich infolge der kontroversen Diskussion um seine Eigenschaften und bedingt durch die enormen Fortschritte bei der Synthetisierung – mittlerweile durch zahlreiche experimentelle Studien gut untersucht. Dabei stellt der Umstand, dass ein Großteil der

⁴ Bandkrümmung umgehen.

⁶ Hierfür werden die gKS-Wellenfunktionen innerhalb von an den Ionenpositionen zentrierten Sphären auf Kugelflächen-Funktionen Y_{lm} projiziert, wodurch sich Aussagen zur Lokalisation eines Zustandes und seines Charakters machen lassen. Die in natürlicher Weise auftretenden Anteile $l > 3$ sind im Fall der hier betrachteten Materialien gering.

InN		Wurtzit		Zinkblende	
Eigenschaft	Theorie	Experiment	Theorie	Experiment	
E_g (eV)	0.71	0.68 [118]	0.47	0.596 [110]	
E_d (eV)	15.6	16.0 [202]	15.2	-	
m_e^* (m_0)	-	0.04–0.05 [161, 162]	0.048 [†]	0.041 [206]	
Δ_{cf} (meV)	22.9	19–24* [163]	×	×	
Δ_{SO} (meV)	-	-	21.3 [†]	-	

Tabelle 4.1: Parameter der elektronischen Struktur des InN in wz - und zb -Struktur. Angegeben sind das Gap E_g , die mittlere d -Band-Bindungsenergie E_d , die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} , die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SO} sowie die mittlere effektive Elektronenmasse m_e^* .

[†] Direkt aus der HSE03-Bandstruktur ermittelt (ohne Quasiteilchen-Korrektur).

* Das experimentelle Ergebnis für die Kristallfeldaufspaltung wurde unter der Annahme einer Spin-Bahn-Aufspaltung von max. 13 meV abgeschätzt [163].

experimentellen Ergebnisse innerhalb der letzten fünf Jahre gewonnen wurde, einen nahezu einzigartigen Glücksfall dar, welcher den weitreichenden Vergleich von Theorie und Experiment ermöglicht.

Tabelle 4.1 fasst für einige Kernparameter der elektronischen Struktur von InN die hier berechneten Resultate mit experimentellen Werten⁷ zusammen und offenbart dabei eine gute allgemeine Übereinstimmung. Anzumerken ist, dass die angegebenen effektiven Elektronenmassen, sowie die Spin-Bahn-Aufspaltung direkt aus der HSE03-Bandstruktur, also unter Vernachlässigung der G_0W_0 -Quasiteilchen-Korrekturen, bestimmt wurden.⁸ Die derart bestimmten Bandmassen überschätzen die G_0W_0 -korrigierten Werten wahrscheinlich leicht, was sich in Abb. 4.2 andeutet und durch den Verlauf der Quasiteilchen-Korrekturen in Abb. 3.1 nahegelegt wird.

Photoemissionsspektren

Formuliertes Ziel des Quasiteilchen-Formalismus (vgl. Abschnitt 2.1.2 und 2.3.2) ist die akkurate Beschreibung experimenteller Einteilchen-Anregungs- insbesondere Photoemissionsspektren, welche, abgesehen von Effekten der Energie- bzw. Zustandsabhängigkeit des Photoionisations-Streuquerschnittes, durch die Quasiteilchen-Zustandsdichte⁹ beschrieben werden sollten. Ob und inwieweit die dafür grundlegende Quasiteilchen-Approximation, ebenso wie die GW -Approximation für die Selbstenergie und nachfolgende Näherungen (vgl. Abschnitt 2.3) bis hin zur Wahl des hier verwendeten HSE03-Startpunktes Gültigkeit bewahren und somit eine Beschreibung der experimentellen Spektren ermöglichen, kann letztendlich nur durch den Vergleich von

⁷ Die Vergleichswerte stammen aus den Jahren 2004–2008 und sind zum größten Teil bzgl. des Einflusses freier Ladungsträger korrigiert.

⁸ Aus technischen Gründen ist es im Moment nicht möglich, effektive Bandmassen aus den G_0W_0 -korrigierten Bandstrukturen zu bestimmen, da die Quasiteilchen-Korrekturen nicht für beliebige \mathbf{k} -Punkte sondern nur für regelmäßige Monkhorst-Pack-Sätze berechnet werden können, welche für den Fit der Bandstruktur zu groß sind (vgl. Abb. 4.2). Die Einbeziehung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Rahmen der GWA ist weiterhin aktuelles Forschungsgebiet [16].

⁹ Im Rahmen der Quasiteilchen-Approximation entspricht die Quasiteilchen-Zustandsdichte gerade der Spur der Spektralfunktion (vgl. Abschnitt 2.3.2, Gl. (2.67)).

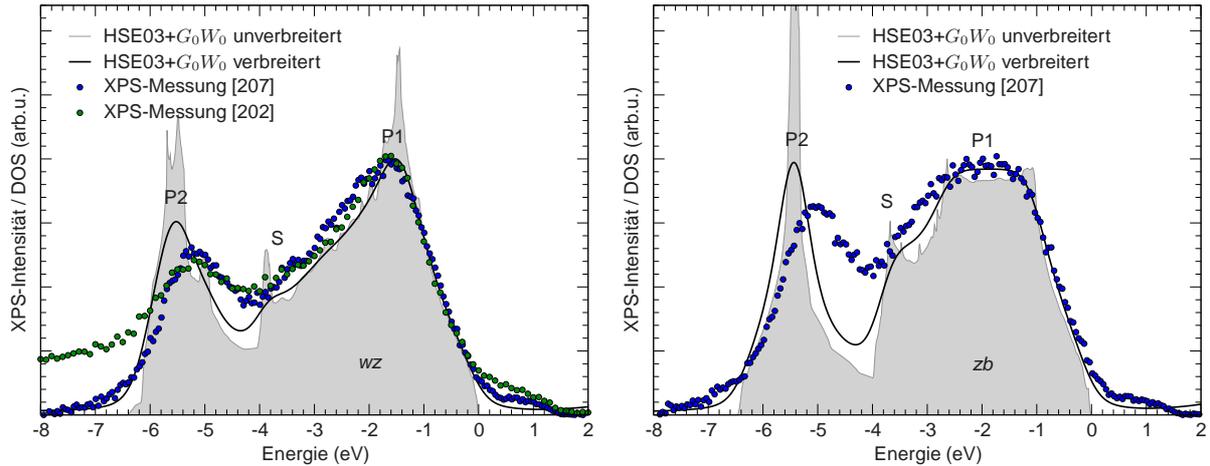


Abbildung 4.4: Vergleich der Quasiteilchen-Zustandsdichte ($\text{HSE03}+G_0W_0$) mit XPS-Messungen des *wz*- [202, 207] und *zb*-Polytyps [207] von InN im Energiebereich der energetisch höchsten Valenzbandzustände. Die $\text{HSE03}+G_0W_0$ -Zustandsdichten wurden zum besseren Vergleich mit den experimentellen Spektren um 0.2 eV Lorentz-artig (Lebensdauer-effekte) und 0.4 eV Gauß-förmig (instrumentelle Verbreiterung) verbreitert (beides FWHM), unverbreitert meint 0.2 eV Verbreiterung. Alle Spektren wurden auf das (extrapolierte) VBM, entsprechend dem Nullpunkt der Energieskala ausgerichtet.

Experiment und Theorie geklärt werden.

Abbildung 4.4 zeigt im Bereich der energetisch höchsten besetzten Zustände die für beide Polytypen berechneten Quasiteilchen-Zustandsdichten im direkten Vergleich zu XPS-Photoemissionsspektren (XPS von *X-ray photoemission spectroscopy*) [202, 207]. Für die gemeinsame Darstellung wurden die experimentellen Spektren in ihrer Amplitude dem ersten Peak der $\text{HSE03}+G_0W_0$ -Zustandsdichten angepasst und bzgl. der Energie anhand der durch Extrapolation der abfallenden Valenzband-Oberkante bestimmten Position des VBM ausgerichtet.¹⁰ Offensichtlich stimmen die theoretisch und experimentell bestimmten Spektren für beide Polytypen in ihrem grundlegenden Verlauf sehr gut überein. Dies gilt insbesondere für die Reihenfolge, den Abstand und die relative Amplitude der charakteristischen Punkte P1 und P2, sowie der Schulter S. Für beide Polytypen wird die Bindungsenergie des Peaks P2 gegenüber dem VBM um ca. 0.4 eV überschätzt, wobei die Abstandsmessung der Peaks aufgrund der Gesamtverbreiterung der Spektren von ca. 0.6 eV einem nicht unerheblichen Fehler unterliegt.

Der Energiebereich ca. 12...20 eV unterhalb des VBM, welcher wesentlich durch die von den atomaren In *4d* und N *2s*-Niveaus abgeleiteten Zustände bestimmt wird, ist in Abb. 4.5 dargestellt. Auffällig ist dabei zunächst die in Abschnitt 3.1.2 auch für GaAs, GaN, ZnO und ZnS beobachtete Unterschätzung der $\text{HSE03}+G_0W_0$ -*d*-Band-Bindungsenergien¹¹ gegenüber den experimentellen Werten. Von dieser abgesehen ist die allgemeine Übereinstimmung der experimentellen Spektren mit der berechneten Zustandsdichte vergleichsweise gut. Der gegenüber

¹⁰ Im Experiment [202, 207, 164, 208] liegt das Fermi-Niveau aufgrund verbleibender Elektronendichten von $2 \cdot 10^{18} \dots 3.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ca. 1.4...1.6 eV oberhalb des VBM.

¹¹ Der größte Anteil an den verschiedenen starken Unterschätzungen zwischen dem *zb*- und *wz*-Polytypen lässt sich auf die geringfügigen Unterschiede der numerischen Umsetzung (siehe Abschnitt A.3) zurückführen.

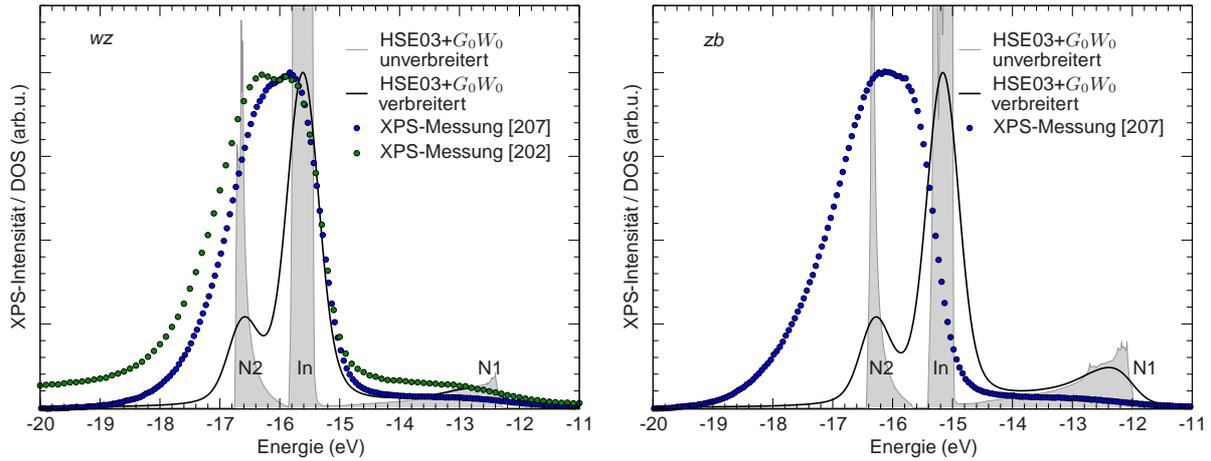


Abbildung 4.5: Vergleich der Quasiteilchen-Zustandsdichte (HSE03+ G_0W_0) mit XPS-Messungen des *wz*- [202, 207] und *zb*-Polytyps [207] von InN im Bereich der In 4*d*- und N 2*s*-abgeleiteten Zustände. Die experimentellen Spektren wurden mit der in Abb. 4.4 ebenfalls verwendeten Verschiebung an der berechneten Position des VBM ausgerichtet. Die Verbreiterung der berechneten Spektren stimmt ebenfalls mit der aus Abb. 4.4 überein.

der berechneten Zustandsdichte im experimentellen Spektrum deutlich geringere Einfluss der N 2*s*-Zustände (Nebenmaxima N1 und N2) ist den für *s*- und *d*-Zustände verschiedenen XPS-Streuquerschnitten [165, 166] zuzuschreiben, welche in der Quasiteilchen-Zustandsdichte keine Berücksichtigung finden.

Leitungsband-Spektroskopie

Die experimentelle Untersuchung unbesetzter Zustände mittels inverser Photoemissionsspektroskopie (IPES) gestaltet sich speziell für InN aufgrund der natürlich auftretenden Akkumulation der Elektronen an der Oberfläche [208, 167, 168], sowie der geringen Eindringtiefe der Elektronen und dem ohnehin schon geringen Wirkungsquerschnitt der IPES [169] äußerst schwierig. Um dennoch Informationen über die entsprechenden Zustände zu gewinnen, wurden in den letzten Jahren vermehrt indirekte Techniken [170, 209–211] entwickelt und angewandt, welche mittels UV- oder Röntgen-Strahlung¹² Elektronen aus (Quasi)Rumpfniveaus in Leitungsbandzustände anregen. Die messbare Absorption ist im Rahmen der Näherung unabhängiger Teilchen¹³ (vgl. Abschnitt 2.3.3, Gl. (2.89)) direkt proportional zur kombinierten Zustandsdichte der Ausgangs- und Endzustände, welche wegen der starken Lokalisation und damit verbundenen Dispersionsfreiheit der die Ausgangszustände bildenden (Quasi)Rumpfniveaus im Wesentlichen der Zustandsdichte der Endzustände entspricht. Durch die Übergangsmatrixelemente (2.55) werden hierbei in Abhängigkeit des Ausgangszustandes Auswahlregeln vorgegeben, sodass bei

¹² Die Messungen finden an der Grenze zwischen den Bereichen der UV- und Röntgen-Strahlung bei Energien von ca. 30...400 eV statt. Die Photonen-Wellenvektoren sind in diesem Energiebereich im Vergleich zur Ausdehnung der BZ immer noch klein: $|\mathbf{q}| = 0.015 \dots 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. Der Einfluss des Photonen-Wellenvektors wird hier vernachlässigt.

¹³ Formal handelt es sich bei dieser Art der Spektroskopie um eine Zweiteilchen-Anregung. Die Behandlung in der Näherung unabhängiger Teilchen vernachlässigt die dabei auftretenden Lokalfeldeffekte sowie die der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den angeregten Löchern in den Rumpfniveaus und den Elektronen.

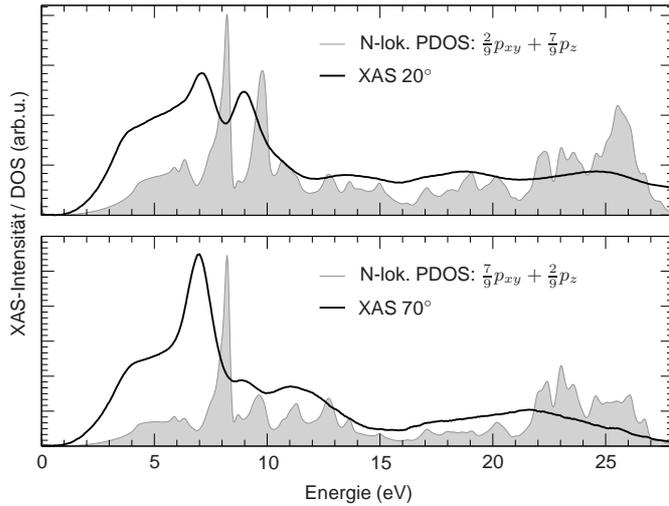


Abbildung 4.6: XAS-Spektren [209] im Vergleich zur partiellen Zustandsdichte der um die Stickstoff-Ionen lokalisierten p -Zustände. Verschiedene Mischungen der p_{xy} - und p_z -projizierten Komponenten dienen der Approximation der experimentellen Einfallswinkel von 20° und 70° . Der Energienullpunkt entspricht für die experimentellen und theoretischen Spektren der Position des VBM.

den im Folgenden diskutierten Anregungen aus dem N $1s$ -Niveau nur Zustände p -Charakter beobachtbar sind.

Abbildung 4.6 zeigt die für wz -InN im Rahmen der XAS (*soft x-ray absorption spectroscopy*) durch Anregung aus dem N $1s$ -Niveau unter zwei verschiedenen Einfallswinkeln gemessenen Spektren [209] im Vergleich zu den partiellen Quasiteilchen-Zustandsdichten der um die Stickstoff-Ionen lokalisierten p -Zustände mit verschiedenen Mischungen der $p_x + p_y$ - und p_z -Komponenten. Dabei ist zunächst die mit ca. 1.3 eV recht starke Verschiebung der experimentellen Spektren gegenüber den theoretischen auffällig. Ihre Ursache liegt wahrscheinlich hauptsächlich in der Beschränkung auf das Bild unabhängiger Teilchen, also der Vernachlässigung exzitonischer Effekte [209, 171], welche hier schon aufgrund der geringen Elektron-Loch-Distanz relativ ausgeprägt sein sollten. Unter diesem Aspekt überrascht die, abgesehen von der Verschiebung, recht gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Spektren. Insbesondere kann offenbar der Effekt der Polarisationsabhängigkeit gut durch die einfache Linearkombination der $p_x + p_y$ - und p_z -projizierter Zustandsdichten beschrieben werden.

4.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von InN sind wahrscheinlich sogar besser als die elektronischen Eigenschaften untersucht. Für beide Polytypen wurde die makroskopische dielektrische Funktion im Spektralbereich von ca. 0.8 . . . 10 eV [118, 119, 163, 212] detailliert vermessen, wobei, teilweise motiviert durch die Diskussion um das Gap, dem Energiebereich nahe der Absorptionskante besondere Aufmerksamkeit zuteil wurde [109, 110, 206, 163, 172].

Die Bandstruktur von InN (vgl. Abb. 4.2) legt nahe, dass es unterhalb der Absorptionskante zur Ausbildung Wannier-Mott-artiger Exzitonen kommen kann. Experimentell waren und sind diese bis heute jedoch aufgrund der ungewollten n-Dotierung der Proben mit Ladungsträger-

dichten von mehr als 10^{18} cm^{-3} und einem daraus resultierenden Burstein-Moss-Shift ([173, 174], vgl. A.2.2) von ca. 0.1 eV und mehr nicht zugänglich [163, 172]. Es kann daher momentan nur im Rahmen theoretischer Untersuchungen geklärt werden, ob sich unter dem Einfluss der extrem ausgeprägten Nichtparabolizität des Leitungsbandes im InN überhaupt Exzitonenanregungen unterhalb der Absorptionskante ausbilden und inwieweit diese von den auf das Wannier-Mott-Modell gestützten Erwartungen abweichen.

4.2.1 Exzitonen-Anregungen nahe der Absorptionskante

Im Folgenden soll *wz*-InN auf Exzitonen-Anregungen nahe und vor allem unterhalb der Absorptionskante untersucht werden. Dass eventuelle Exzitonen-Anregungen nur schwach unterhalb der Absorptionskante gebunden sein werden, kann, in Anbetracht der in Abschnitt 3.2 diskutierten Beispiele des Wannier-Mott-Modells und MgO, unter der Annahme Wannier-Mott-artigen Verhaltens schon ohne Rechnung abgeschätzt werden. Aufbauend auf der effektiven Leitungsbandmasse aus Tab. 4.1 und einer mittleren Valenzbandmasse von $0.9 m_0$ ¹⁴ lässt sich, zusammen mit einer dielektrischen Konstanten von 7.9 ¹⁵ für das exzitonische Rydberg ein Wert von leicht unter 10 meV abschätzen. Der exzitonische Bohr-Radius $a_{\text{ex}} = a_B \epsilon_0 m_0 / \mu$ beträgt dabei ca. 181 Å, woraus sich der Bedarf eines extrem dichten **k**-Punkt-Satzes für die numerischen Rechnungen ableitet. Auch um diesem Umstand Rechnung tragen zu können, wird im Folgenden die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt.¹⁶ Zudem ist es, wie schon für MgO, unter praktischen Gesichtspunkten nicht möglich, die Untersuchungen auf eine im Rahmen eines nichtlokalen Funktionals bestimmte oder mit Quasiteilchen-Korrekturen versehene Bandstruktur zu stützen.

Stattdessen soll die Bandstruktur im Rahmen des numerisch deutlich besser handhabbaren LDA+*U*-Schemas [175] berechnet werden, wobei der *U*-Parameter zur Anpassung der Banddispersion der LDA+*U*-Resultate an die HSE03+*G*₀*W*₀-Bandstruktur genutzt wird. Als Kompromiss für die Approximation der Bandstruktur in der Umgebung der Bandlücke ergibt sich ein Wert von $U = 3 \text{ eV}$, womit die mittleren effektiven Massen der Bänder v_A und v_B ¹⁷ an Γ ca. $2.0 \dots 2.5 m_0$ entsprechen. Die mittlere effektive Masse des Leitungsbandes c , welche im Wesentlichen auch der des Valenzbandes v_C entspricht, beträgt ca. $0.03 m_0$. Für die Kristall-

¹⁴ Berechnet aus der HSE03-Bandstruktur ohne Quasiteilchen-Korrekturen.

¹⁵ Dies ist der Mittelwert der ordentlichen (7.83 [118]) und außerordentlichen (8.03 [119]) Polarisationsrichtungen, und wurde für InN durch Analyse der experimentellen Daten für die dielektrische Funktion bestimmt. Das bzgl. der freien Ladungsträger korrigierte Gap der verwendeten Proben betrug dabei 0.68 eV.

¹⁶ Wie der Spin-Bahn-Wechselwirkung praktisch im Rahmen des BSE-Formalismus Rechnung zu tragen ist, ist weiterhin Forschungsgegenstand [16]. Als erste Approximation kann ihr Einfluss auf die Einteilchen-Bandstruktur in die Rechnungen einbezogen werden [196, 130], was den Rang des zu behandelnden BSE-Hamilton-Operators jedoch verdoppelt.

¹⁷ Die Bezeichnung der Bänder wurde der üblichen Bezeichnung und Zuordnung der Exzitonen angepasst, d.h. v_A und v_B bezeichnen die am Γ -Punkt entarteten Γ_{15} -symmetrischen Valenzbänder, während das durch die Kristallfeldaufspaltung abgespaltene Band mit v_C und das Leitungsband mit c bezeichnet wird (vgl. Abb. 4.7)

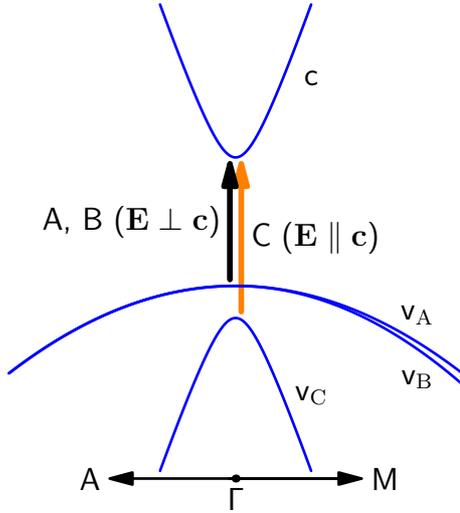


Abbildung 4.7: InN-*wz*-Bandstruktur (schematisch) in der Umgebung des Γ -Punktes der BZ, zur Verdeutlichung der Bezeichnung¹⁷ der Valenzbänder als v_A , v_B und v_C sowie des ersten Leitungsbandes als c . Das aufbauend auf den Ergebnissen der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie [137] entwickelte Bild der Zuordnung von Zuständen der Einteilchen-Bandstruktur und den Exzitonen-Anregungen A, B und C ist ebenfalls dargestellt. Der Einfluss der Spin-Bahn-Aufspaltung wurde vernachlässigt.

feldaufspaltung ergibt sich im Rahmen der LDA+ U -Approximation $\Delta_{cf} = 12$ meV. Die Unterschätzung der Leitungsbandmasse gegenüber dem im Rahmen des HSE03-Schemas berechneten Wertes überträgt sich nach (3.17) direkt auf die Abschätzung der Exzitonen-Bindungsenergie, welche damit einen Wert von 6.5 meV ergibt.

Aufgrund der Vernachlässigung der Spin-Bahn-Aufspaltung formen die Bänder v_A und v_B am Γ -Punkt der BZ das zweifach entartete Niveau Γ_5 , was zur Ausbildung der ebenfalls entarteten Exzitonen A und B führen sollte [137]. Das dem Band v_C zuzuordnende C-Exziton ist gegenüber dem A- und B-Exziton infolge der Kristallfeldaufspaltung zu höheren Energien verschoben. Ausgehend von den Auswahlregeln an Γ sollte sich zudem die Polarisationsabhängigkeit zwischen der nur in ordentlicher Polarisationsrichtung ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) beobachtbaren A und B einschließenden Exzitonen-Serie und der nur in außerordentlicher Polarisationsrichtung ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) sichtbaren C-Exzitonen-Serie unterscheiden [176]. Dieser Umstand wird in experimentellen Untersuchungen für die Bandzuordnung [163, 177] ausgenutzt und legt die Definition der C-Bindungsenergie in Bezug auf die Absorptionskante $E_c^{\text{QP}} - E_{v_C}^{\text{QP}}$ in außerordentlicher Polarisationsrichtung nahe [129, 130].¹⁸

Abbildung 4.8 zeigt die Konvergenz des A- und B-Exzitons von InN mit dem \mathbf{k} -Punkt-Abstand und der BSE-Cutoff-Energie. Die Konvergenz mit Letzterer ist dabei, mit einem Fehler von weniger als 0.1 meV durch die hier verwendete Cutoff-Energie von 2 eV (entsprechend 0.56 eV^{-1} in der Einfügung zu Abb. 4.8), offenbar unkritisch. Die Konvergenz bzgl. des \mathbf{k} -Punkt-Samplings ist dagegen im Einklang mit den aus dem Wannier-Mott-Modell abgeleiteten Erwartungen deutlich anspruchsvoller. Im Rahmen der einfach hybriden \mathbf{k} -Punkt-Sätze können die erforderlichen Sampling-Dichten nicht mit sinnvollem Aufwand (weniger als 50000 \mathbf{k} -Punkte) erreicht werden.¹⁹ Durch Verwendung der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten doppelt hybriden

¹⁸ Es sei darauf hingewiesen, dass die Aussagen zur Polarisationsabhängigkeit streng nur für vom \mathbf{k} -Punkt unabhängige optische Übergangsmatrixelemente, deren Werte die Auswahlregeln an Γ widerspiegeln, Gültigkeit bewahren (vgl. Abschnitt 3.2.4, Fußnote 47).

¹⁹ Die Konvergenz mit der BSE-Cutoff-Energie weist schon auf eine starke Lokalisation der Exzitonen im \mathbf{k} -

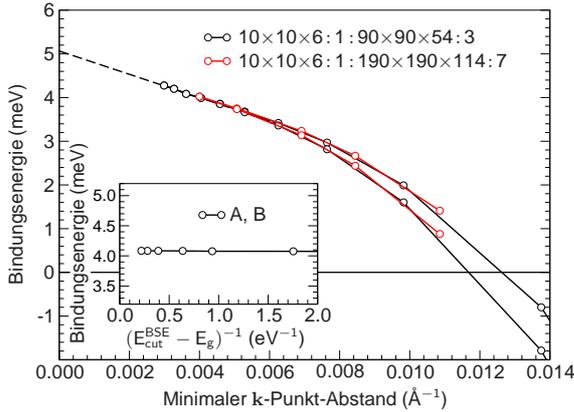


Abbildung 4.8: Konvergenz der Bindungsenergie der A- und B-Exzitonen in *wz*-InN in Abhängigkeit vom \mathbf{k} -Punkt-Sampling und der BSE-Cutoff-Energie (siehe Einfügung). Die Cutoff-Abhängigkeit wurde mittels eines doppelt hybriden \mathbf{k} -Punkt-Satzes entsprechend ca. 0.0036 \AA^{-1} \mathbf{k} -Punkt-Distanz untersucht. Die Werte des hybriden \mathbf{k} -Punkt-Satzes $10 \times 10 \times 6 : 1 : 90 \times 90 \times 54 : 3$ wurden zu verschwindendem \mathbf{k} -Punkt-Abstand extrapoliert (gestrichelte Linie).

Gitter kann dennoch der für das Wannier-Mott-Modell und MgO beobachtete Bereich linearer Variation der Bindungsenergie mit dem \mathbf{k} -Punkt-Abstand erreicht werden. Durch Extrapolation der Bindungsenergien zu verschwindendem \mathbf{k} -Punkt-Abstand ergibt sich für das entartete A- und B-Exziton eine Bindungsenergie von 5.0 meV, welche zumindest absolut nur wenig vom eingangs abgeschätzten Wert von 6.5 meV abweicht. Setzt man neben einem Wannier-Mott-artigen Verhalten voraus, dass im Experiment aufgrund der im Vergleich zu den Bindungsenergien großen Schwingungsfrequenzen der optischen Phononen ($\hbar\omega_{\text{LO}}=86 \text{ meV}$ [120]) eher die volle statische Abschirmung (einschließlich des Betrages des Gitters) von $\epsilon_s = 13$ [178] zum Tragen kommt, so ist der berechnete Wert trotz der Unterschätzung der effektiven Elektronenmasse noch eher als obere Grenze für die Bindungsenergie anzusehen.²⁰

Besonderheiten der Polarisationsabhängigkeiten der excitonischen Anregungen in InN

Abbildung 4.9 zeigt das berechnete Exzitonen-Spektrum von InN innerhalb eines 20 meV umfassenden Energiebereiches um die Gap-Energie mit nach ordentlicher und außerordentlicher Polarisation getrennten Oszillatorstärken (3.10). Darüber hinaus sind die aus den excitonischen Wellenfunktionen $\tilde{\Phi}$ (3.8) berechneten Beiträge $K_{vc}^\Lambda = \sum_{\mathbf{k}} |\tilde{\Phi}_{c\mathbf{k}}^\Lambda|^2$ der Bandpaare (v_A, c) , (v_B, c) und (v_C, c) zu den dargestellten excitonischen Anregungen im unteren Paneel der Abb. 4.9 aufgeschlüsselt und durch verschiedenfarbige Balken gekennzeichnet (vgl. auch die Bildunterschrift von Abb. 4.9). Dabei ist zunächst festzustellen, dass weitere Übergänge aus tieferen Valenzbändern²¹ faktisch keinen Einfluss im betrachteten Energiebereich besitzen.

Das ebenfalls in Abb. 4.9 eingetragene Ergebnis einer auf die Übergänge (v_C, c) eingeschränkten Rechnung dient der Identifikation des C-Exzitons und ergibt dessen Lage ca. 10 meV oberhalb des fundamentalen Gaps, was einer auf das (v_C, c) -Gap bezogenen Bindungsenergie von 2.3 meV entspricht. Demgegenüber existiert als Resultat einer alle relevanten Übergänge einbe-

Raum hin. Bedingt durch die spezielle Wahl des BSE-Cutoffs für InN gehen die Randbereiche der BZ nicht mit in den BSE-Hamilton-Operator ein. Das eingeschlossene Gebiet erstreckt sich von Γ ausgehend über ca. $1/4(\Gamma - K)$, $1/3(\Gamma - K)$ und $2/3(\Gamma - A)$.

²⁰ Durch Skalierung des berechneten Wertes mit den Massen und der Abschirmung nach (3.17) ergibt sich ein Wert von ca. 2 meV.

²¹ Höhere Leitungsbänder sind durch den BSE-Cutoff ausgeschlossen.

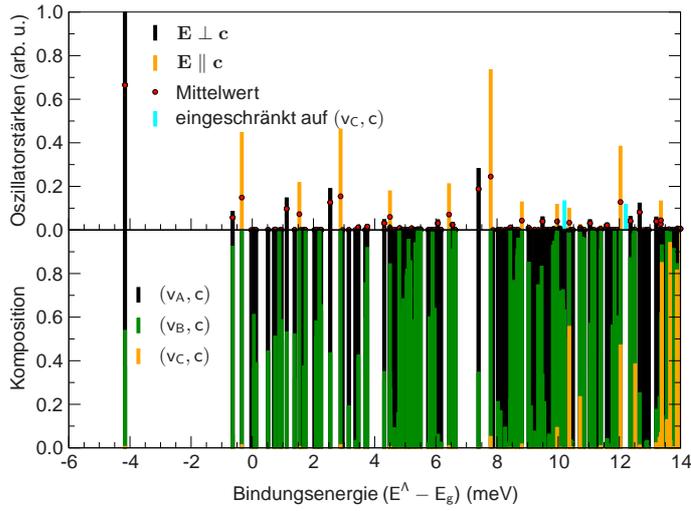


Abbildung 4.9: Exzitonen-Oszillatorstärken (3.10) von wz -InN in ordentlicher (schwarz) und außerordentlicher (orange) Polarisationsrichtung (oberes Panel) aufgetragen über der auf das fundamentale Gap bezogenen Bindungsenergie. Das untere Panel zeigt die Beiträge der Übergänge (v_A, c) , (v_B, c) und (v_C, c) zur Exzitonen-Anregung der entsprechenden Bindungsenergie, symbolisiert durch die relativen Anteile der verschiedenfarbigen Bereiche eines Balkens. Die hellblau gefärbten Balken zeigen die Ergebnisse der auf die Übergänge (v_C, c) eingeschränkten Rechnung.

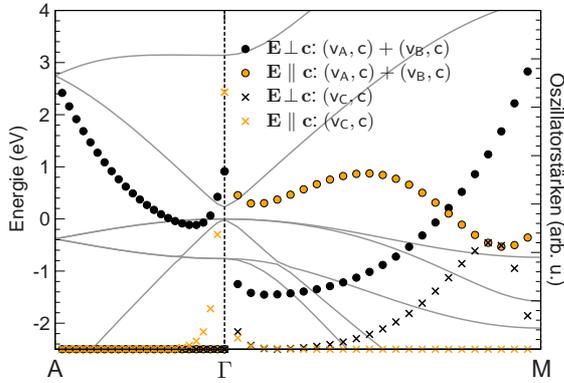


Abbildung 4.10: RPA-Oszillatorstärken (2.55) von wz -InN in ordentlicher (schwarz, grau) und außerordentlicher (orange) Polarisationsrichtung für die Übergänge $(v_A, c) + (v_B, c)$ (Kreise) und (v_C, c) (Kreuze) entlang der Richtungen $A - \Gamma$ und $\Gamma - M$. Zur Orientierung ist der Energiebereich nahe der Bandlücke der LDA+ U -Bandstruktur im relevanten Bereich der BZ im Hintergrund grau dargestellt.

ziehenden Rechnung ein nur leicht zu höheren Energien hin verschobener Eigenwert mit einer Bindungsenergie von 2.1 meV, was zusammen mit dem signifikanten (v_C, c) -Beitrag zu dieser Anregung deren Bezeichnung als C-Exziton nahelegt. Dabei ist interessant zu beobachten, dass das soeben identifizierte C-Exziton nicht ausschließlich durch (v_C, c) -Übergänge bestimmt wird, sondern vielmehr eine nahezu 50-prozentige Einmischung von (v_B, c) -Übergängen zeigt. Zudem verdeutlicht Abb. 4.9 eindrucksvoll, dass es sich beim C-Exziton weder um die am stärksten gebundene Anregung mit spürbarer Einmischung der (v_C, c) -Übergänge, noch um die erste in außerordentlicher Polarisationsrichtung sichtbare oder die Anregung mit der größten Oszillatorstärke in dieser Polarisationsrichtung handelt. Diese Tatsachen sind insofern bemerkenswert, als dass sie den ursprünglichen Erwartungen deutlich widersprechen und somit die Interpretation experimenteller Absorptionsspektren [163] deutlich beeinflussen können. Ihr Ursprung lässt sich leicht auf die Abhängigkeit der optischen Übergangsmatrixelemente $\tilde{M}_{cv\mathbf{k}}^{\hat{\mathbf{q}}}$ (2.55) vom Wellenvektor \mathbf{k} zurückführen, welche entgegen der ursprünglichen Annahme stark ausgeprägt ist. Abbildung 4.10 verdeutlicht dies anhand der RPA-Oszillatorstärken der Übergänge (v_A, c) und (v_B, c) im Vergleich zu denen der (v_C, c) -Übergänge in den beiden Polarisationsrichtungen. Offenbar sind schon etwas abseits von Γ die Übergänge (v_A, c) und (v_B, c) in außerordentlicher Polarisationsrichtung von vergleichbarer Stärke oder stärker als die Übergänge (v_C, c) . Die Zuordnung

experimentell gemessener Absorptionskanten zu bestimmten Zuständen [163] ist daher wahrscheinlich zumindest zu überdenken. Für eine vollständige Diskussion der Polarisationsabhängigkeit der Absorptionskante sollten aufgrund ihrer demonstrierten Größe (vgl. Tab. 4.1) auch die Effekte der Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt werden.

5 Indiumoxid

Nothing in life is to be feared. It is only to be understood.

Marie Curie

Indiumoxid ist in Mischung mit Zinnoxid ein Vertreter der sogenannten transparenten leitenden Oxide (TCOs), welche als transparente Elektroden z.B. in Solarzellen, Flüssigkristall-Bildschirmen, organischen Leuchtdioden und Touchscreens Anwendung finden [179–181], was mit einem signifikanten industriellen Interesse einhergeht. Demgegenüber rückte reines Indium(III)-oxid (In_2O_3) erst in den letzten Jahren vor allem im Hinblick auf die bis vor Kurzem noch umstrittenen [203, 182–185] Details der elektronischen Struktur, verstärkt in den Blickpunkt wissenschaftlicher Untersuchungen.

Die elektronische Struktur steht auch im Mittelpunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und soll im Folgenden diskutiert werden. Aufgrund der vergleichsweise komplizierten atomaren Struktur von In_2O_3 soll zunächst jedoch diese kurz beschrieben werden.

5.1 Grundzustandseigenschaften

5.1.1 Strukturen

Für In_2O_3 sind drei unterschiedliche Kristallstrukturen in der Literatur [184, 186] bekannt. Zwei davon gehören zum raumzentriert kubischen (*bcc*) Bravais-Gitter und besitzen die Raumgruppen $I2_13$ (*SG199*) und $Ia\bar{3}$ (*SG206*), wohingegen die dritte Struktur ein rhomboedrisches (*rh*) Gitter und die Raumgruppe $R\bar{3}c$ (*SG167*) aufweist. Dabei enthalten die primitiven Einheitszellen 40 (*bcc*) bzw. 10 (*rh*) Atome, entsprechend acht bzw. zwei Formeleinheiten In_2O_3 .

Unter Normalbedingungen sind nur die Strukturen *SG206* und *SG167* stabil, was sich auch in den Ergebnissen der strukturellen Relaxation zeigt [203, 184]. Die folgenden Untersuchungen beschränken sich daher auf die stabilen Polymorphe *SG206* und *SG167*, welche in Abb. 5.1 zusammen mit den unterschiedlichen lokalen Konfigurationen ihrer In_2O_3 -Grundbausteine dargestellt sind. Tabelle 5.1 fasst die berechneten Gitterkonstanten¹ mit den die atomare Basis charakterisierenden Wyckoff-Positionen zusammen, wobei im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen $a_0 = 10.117 \text{ \AA}$ und $a = 5.487 \text{ \AA}$, $c = 14.510 \text{ \AA}$ [186] ebenso wie zu anderen theoretischen Studien [183, 184] nur geringe Differenzen auftreten.

¹ Die kubische Struktur wird durch eine (a_0), die *rh*-Struktur durch zwei Gitterkonstanten (a, c) beschrieben.

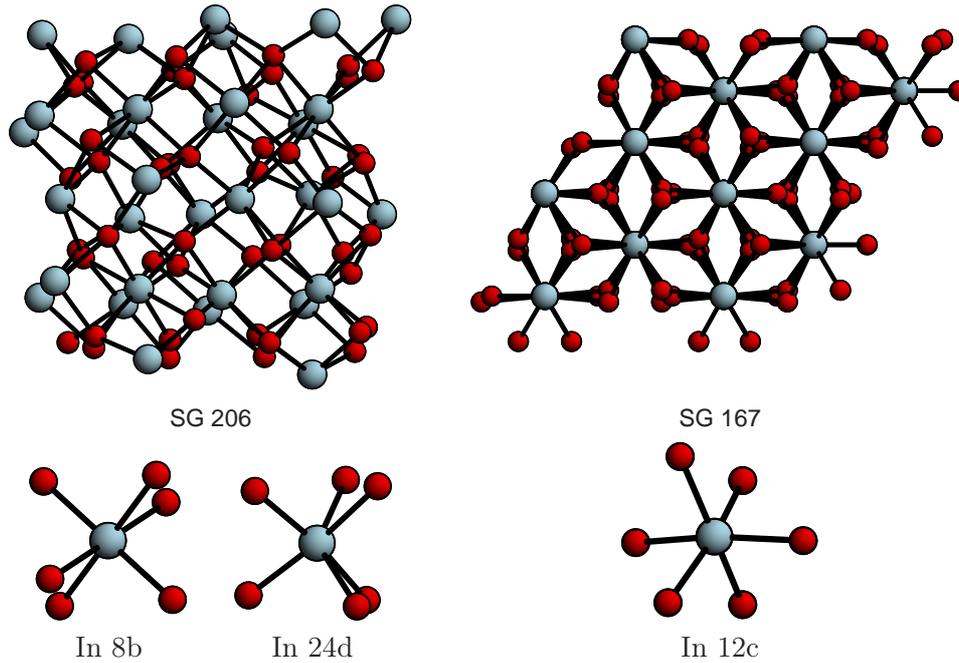


Abbildung 5.1: Atomare Struktur des *bcc*- (links) und *rh*-Polymorphes (rechts) von In_2O_3 . Die in ihrer lokalen Bindungsgeometrie variierenden Bestandteile beider Strukturen sind im unteren Panel dargestellt und anhand der Wyckoff-Position des zentralen In-Atoms bezeichnet (vgl. Tab. 5.1).

Polymorph	Gitterkonstanten (\AA)	Wyckoff-Positionen der atomaren Basis			$E^{\text{coh}}/f.u.$ (eV)	
		Atom-Typ	x	y		z
<i>bcc</i>	$a_0 = 10.094$	In8b	0.2500	0.2500	0.2500	28.33
<i>SG206</i>		In24d	0.4665	0.0000	0.2500	
		O48e	0.3901	0.1543	0.3818	
<i>rh</i>	$a = 5.479$	In12c	0.0000	0.0000	0.3577	28.22
<i>SG167</i>	$c = 14.415$	O48e	0.2954	0.0000	0.2500	

Tabelle 5.1: Parameter der im Rahmen von DFT-LDA-Rechnungen relaxierten atomaren Struktur der stabilen Polymorphe (*rh*, *bcc*) des In_2O_3 . Die letzte Spalte zeigt die berechnete Kohäsionsenergie E^{coh} pro Formeleinheit (In_2O_3).

5.2 Anregungseigenschaften

Im Folgenden sollen die Anregungseigenschaften von In_2O_3 näher untersucht werden, wobei insbesondere die Bandstruktur in Bezug auf die durch experimentelle Ergebnisse in [182] aufgeworfene Frage nach dem Charakter des Gaps (direkt oder indirekt) im Mittelpunkt der Untersuchungen steht.

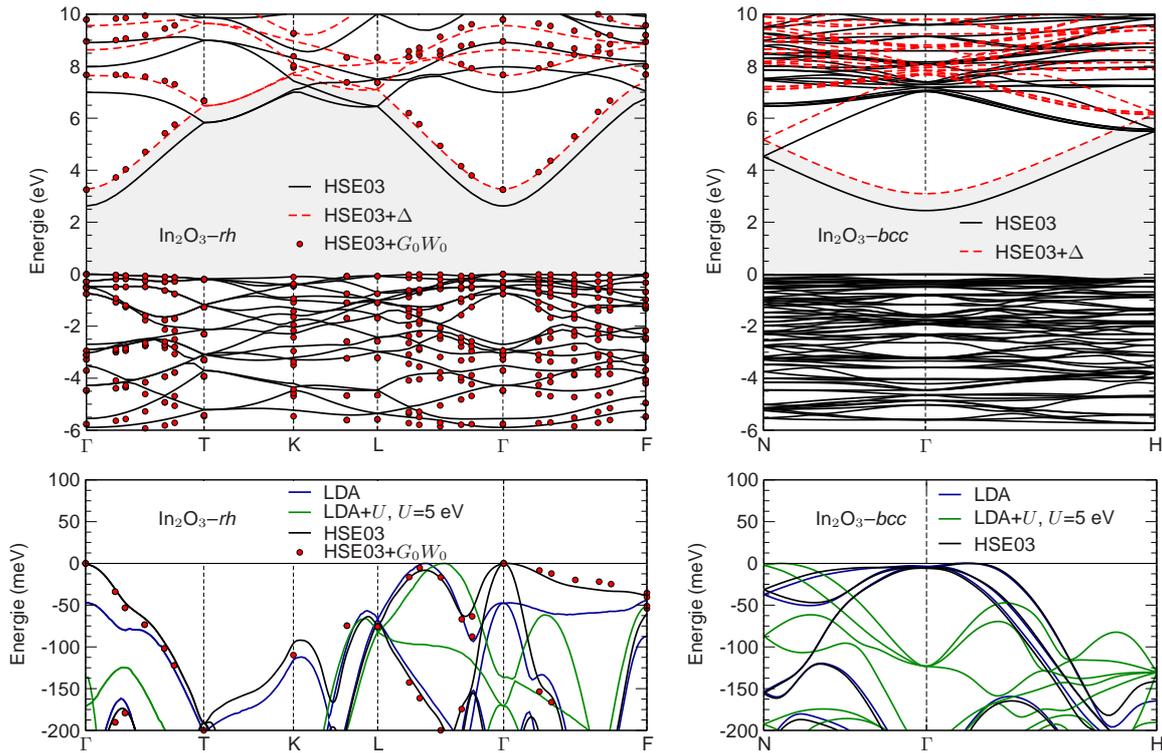


Abbildung 5.2: Bandstruktur des *rh*- (links) und *bcc*-Polymorphs (rechts) von In_2O_3 in den Näherungen HSE03 und HSE03+ G_0W_0 (*rh*) bzw. HSE03+ Δ (*bcc*). Die unteren Abbildungen zeigen die Details der Valenzbandoberkante, wobei für den Vergleich mit den HSE03- bzw. HSE03+ G_0W_0 -Resultaten auch die in LDA und LDA+ U berechneten Bandstrukturen dargestellt sind.

5.2.1 Quasiteilchen-Bandstruktur

Abbildung 5.2 zeigt die in HSE03 und HSE03+ G_0W_0 berechneten Bandstrukturen der *rh*- und *bcc*-Polymorphe von In_2O_3 in der Umgebung der Bandlücken.² Der abgebildete obere Valenzbandkomplex wird wesentlich durch von den atomaren O $2p$ -Niveaus abgeleitete Zustände bestimmt und weist für beide Polymorphe eine vergleichbare Breite von ca. 6 eV auf. Das oberste Valenzband ist in der gesamten BZ mit einem Variationsbereich von weniger als 200 meV äußerst flach. Im Gegensatz dazu ist die Dispersion des untersten Leitungsbandes mit den im Rahmen der HSE03 an Γ bestimmten effektiven Massen von $m_x^* = m_y^* = 0.22 m_0$, $m_z^* = 0.23 m_0$ (*rh*) und $m^* = 0.22 m_0$ (*bcc*) deutlich stärker ausgeprägt und zeigt, wenn auch in schwächerer Form als beim InN, ein nichtparabolisches Verhalten.

Der Vergleich der für den *rh*-Polymorph berechneten HSE03- und HSE03+ G_0W_0 -Bandstrukturen zeigt für die in Abb. 5.2 dargestellten Zustände in der Nähe der Bandlücke abgesehen von einer über die BZ nahezu konstanten Verschiebung zwischen den HSE03 und HSE03+ G_0W_0 -Leitungsbandern nur geringe Abweichungen, was die Beobachtungen bzgl. des Verlaufes der Quasiteilchen-Korrekturen aus den Abschnitten 3.1.1 und 4.1.2 bestätigt. Aufbauend auf dieser

² Ausgehend vom Startpunkt der LDA wurden keine GW -Korrekturen berechnet, da dies aufgrund der starken Gap-Unterschätzung (vgl. Tab. 5.2) wenig Erfolg verspricht, gleichzeitig jedoch aufgrund der Größe der In_2O_3 -Elementarzellen mit enormem numerischen Aufwand verbunden ist.

Polymorph	LDA	HSE03	HSE03+ G_0W_0/Δ	Exp.
<i>rh</i> , <i>SG167</i>	1.27 (1.23)	2.61 (2.57)	3.26	3.0 [187]
<i>bcc</i> , <i>SG206</i>	1.12 (1.11)	2.45 (2.44)	3.10	2.9 [185], 3.7 [187]

Tabelle 5.2: In verschiedenen Näherungen berechnete direkte und indirekte (in Klammern, falls durch das \mathbf{k} -Punkt-Sampling auflösbar) Bandlücken des *rh*- und *bcc*-Polymorphes von In_2O_3 . Der für den *bcc*-Polymorph angegebene HSE03+ Δ -Wert baut auf der für den *rh*-Polymorph berechneten Gap-Korrektur auf (siehe Text). Alle Werte sind in eV angegeben.

Beobachtung und unter der Annahme, dass die Quasiteilchen-Korrekturen für die Bandlücken zwischen beiden Polymorphen übereinstimmen, kann auch ein Wert für die Quasiteilchen-Bandlücke des *bcc*-Polymorphes abgeschätzt werden (HSE03+ Δ).³ Dieser ist in Tab. 5.2 mit den weiteren, in verschiedenen Näherungen berechneten, Werten für die Bandlücken beider Polymorphe zusammengefasst. Im Vergleich zu den ebenfalls in Tab. 5.2 aufgeführten experimentellen Ergebnissen für die Größe der Bandlücke ergibt sich insbesondere in Bezug auf den erst kürzlich (zeitgleich zur hier präsentierten Arbeit) mittels XPS und Röntgen-Emissionsspektroskopie bestimmten Wert [185], eine sehr gute Übereinstimmung. Die deutliche Unterschätzung gegenüber dem zweiten für die *bcc*-Struktur angegebenen Wert von 3.7 eV [187] lässt sich auf dessen Bestimmung aus der Extrapolation der optischen Absorptionskante zurückführen [203], was im nachfolgenden Abschnitt 5.2.4 eingehender diskutiert werden soll.

Zustandsdichten

Die im Rahmen der HSE03 und HSE03+ G_0W_0 berechneten Zustandsdichten des *rh*- und *bcc*-Polymorphes von In_2O_3 sind in Abb. 5.3 dargestellt. Abgesehen von der deutlichen Verschiebung der In *d*-Zustände um ca. 1 eV zu niedrigeren Energien und der Gap-Aufweitung erweisen sich die Auswirkungen der Quasiteilchen-Korrekturen ausgehend vom HSE03-Startpunkt auf die Zustandsdichte des *rh*-Polymorphes als gering, was den anhand der Bandstruktur gewonnenen Eindruck bestätigt. Die nur schwach dispersive Valenzbandoberkante spiegelt sich in der Zustandsdichte der besetzten Zustände in Form eines relativ stark ausgeprägten Peaks nahe dem VBM wider, welcher den ebenfalls in Abb. 5.3 gezeigten partiellen Zustandsdichten zufolge hauptsächlich durch *p*- (ca. 90 %) und *d*-symmetrische (ca. 10 %) Zustände gebildet wird.

5.2.2 Vergleich von Theorie und Experiment

Auch auf experimenteller Seite ist die Untersuchung von In_2O_3 zurzeit aktueller Forschungsgegenstand [185, 187, 188], wobei In_2O_3 bei weitem noch nicht so gut untersucht ist wie z.B. InN .

³ Für den *bcc*-Polymorph wurden aufgrund des hiermit verbundenen numerischen Aufwands keine G_0W_0 -Quasiteilchen-Korrekturen berechnet. Die aufbauend auf den Ergebnissen des *rh*-Polymorphes erwarteten Modifikationen gegenüber der HSE03-Bandstruktur und Zustandsdichte (vgl. Abb. 5.2 und 5.3) sind abgesehen von der diskutierten Gap-Aufweitung gering.

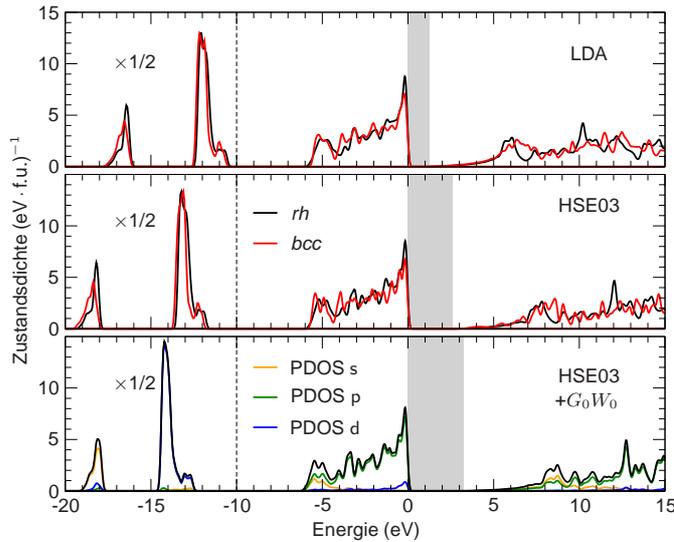


Abbildung 5.3: Zustandsdichten des *rh*- und *bcc*-Polymorphs von In_2O_3 in den Näherungen HSE03 und HSE03+ G_0W_0 (nur *rh*). Der Bereich des fundamentalen Gaps ist grau hinterlegt. Neben der gesamten Quasiteilchen-Zustandsdichte des *rh*-Polymorphs sind die auf *s*-, *p*- und *d*-symmetrische Orbitale projizierten partiellen Zustandsdichten (PDOS) abgebildet. Der Nullpunkt der Energieskala markiert das VBM. Die Zustandsdichten sind Gauß-förmig mit 0.2 eV FWHM verbreitert.

Abbildung 5.4 zeigt die für In_2O_3 in verschiedenen Approximationen berechneten Zustandsdichten im Vergleich zu kürzlich aufgenommenen XPS-Spektren des Valenzbandbereiches von *bcc*- In_2O_3 ⁴, welche dankenswerter Weise von Louis F. J. Piper für die Verwendung in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt wurden. Im Energiebereich der Valenzbänder nahe dem VBM kann der im vorhergehenden Abschnitt geführten Diskussion zufolge die HSE03-Zustandsdichte als gute Näherung an die Quasiteilchen-Zustandsdichte betrachtet werden, so dass die notgedrungene Vernachlässigung von Quasiteilchen-Korrekturen für den *bcc*-Polymorph in dem im rechten Paneel von Abb. 5.4 gezeigten Energiebereich wenig Einfluss haben sollte. Nach Anpassung der Verbreiterung der berechneten Zustandsdichten und Ausrichtung anhand der abfallenden Valenzbandoberkante⁵ zeigt sich für die drei wesentlichen Strukturen P1, S und P2 eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Dabei ist zudem eine leichte Überschätzung der Energiedifferenzen P1–S und P1–P2 gegenüber dem Experiment festzustellen, welche in vergleichbarem Umfang auch für InN in Abschnitt 4.1.3 beobachtet wurde.

Der bei einer auf das VBM bezogenen Bindungsenergie von ca. 7 eV im experimentellen Spektrum sichtbare Peak P_{Sn} wird durch keine der berechneten Zustandsdichten beschrieben und ist wahrscheinlich der Dotierung mit Sn zuzuschreiben [188, 189].⁴

Für die Zustände innerhalb des im linken Paneel von Abb. 5.4 gezeigten Energiebereiches sollte der Einfluss der Sn-Dotierung vernachlässigbar sein [189]. Allerdings verursachen in diesem Energiebereich die Quasiteilchen-Korrekturen eine Verschiebung des In 4*d*-Peaks zu niedrigeren Energien hin, welche für den *rh*-Polymorph ca. 1 eV beträgt. Unter Vernachlässigung des Einflusses der Polymorphie ergibt sich im Vergleich der Peak-Positionen von XPS und der

⁴ Bei der vermessenen Probe handelte es sich aller Wahrscheinlichkeit nach nicht um reines, sondern um mit Sn dotiertes Material. Der Dotierungsgrad (2% oder 10%) konnte leider auch nach Rücksprache mit den beteiligten Experimentatoren nicht abschließend geklärt werden.

⁵ Die hierfür erforderliche Verschiebung betrug 3.8 eV, was der Position des Fermi-Niveaus im Experiment gegenüber dem VBM entsprechen sollte. Das Fermi-Niveau liegt somit im ersten Leitungsband, was in vergleichbarer Art und Weise auch für InN beobachtet wird [213].

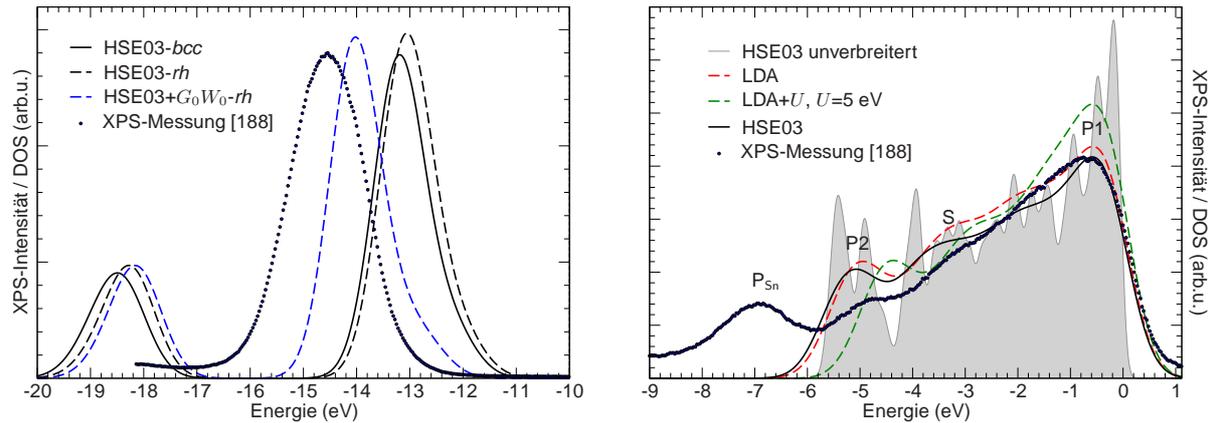


Abbildung 5.4: XPS-Messung [188] im Bereich der energetisch höchsten Valenzbänder von $bcc\text{-In}_2\text{O}_3$ im Vergleich zu in den Näherungen LDA, LDA+ U und HSE03 berechneten Zustandsdichten. Zum besseren Vergleich wurden die Zustandsdichten dem experimentellen Spektrum durch eine Gauß-förmige Verbreiterung von 1.0 eV FWHM angepasst (unverbreitert meint 0.2 eV Gauß-förmige Verbreiterung). Alle Spektren wurden auf das (extrapolierte) VBM, entsprechend dem Nullpunkt der Energieskala, ausgerichtet.

HSE03+ G_0W_0 -Zustandsdichte eine gute Übereinstimmung der d -Band-Bindungsenergien, mit dem ebenfalls den in Abschnitt 3.1.2 und 4.1.3 beobachteten Trend zur Unterschätzung der d -Band-Bindungsenergien.

5.2.3 Auswirkungen einer effektiven n-Dotierung

Für die experimentellen Hinweise auf ein indirektes Gap von ca. 2.5 eV [182], welches zudem mehr als ein 1 eV kleiner als die direkte Bandlücke sein soll, findet sich im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen wie auch in anderen theoretischen Arbeiten [183, 184] keine Bestätigung. Die in Abb. 5.2 dargestellte Breite des obersten Valenzbandes ist hierfür mit max. 0.2 eV zu gering.

Für die beobachtete Absorption bei ca. 2.5 eV, also unterhalb des direkten Gaps, lässt sich jedoch aufbauend auf den berechneten Bandstrukturen eine mögliche Erklärung geben. Demnach kann es durch das Zusammenspiel der speziellen Bandstruktur des In_2O_3 mit dem Einfluss der im Experiment vorhandenen freien Elektronen zu optischen Übergängen unterhalb der Absorptionskante kommen. Ursächlich hierfür ist die Kombination der in Abb. 5.5 (b) dargestellten Dichteabhängigkeit des Burstein-Moss-Shifts^{6,7} (vgl. A.2.2) mit der Lage des zweiten und höherer Leitungsbänder im In_2O_3 . Diese führt nach Abb. 5.5 (a) und (c) zum Auftreten optischer Übergänge aus dem ersten ins zweite oder dritte Leitungsband, welche ab Elektronendichten von ca. $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ energetisch unterhalb der Absorptionskante des undotierten Materials liegen.

⁶ Der Einfluss der Polymorphie auf die Dichteabhängigkeit des Burstein-Moss-Shifts ist ebenso wie der der in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Nichtparabolizität des ersten Leitungsbandes vergleichsweise gering.

⁷ Abbildung 5.5 (b) wurde aufbauend auf einem isotrop gemittelten Spline-Fit der HSE03-Bandstruktur um Γ berechnet. Die Abweichungen von den Ergebnissen eines hyperbolischen Fits nach Gl. (4.1) sind gering und treten hauptsächlich bei höheren Elektronendichten auf.

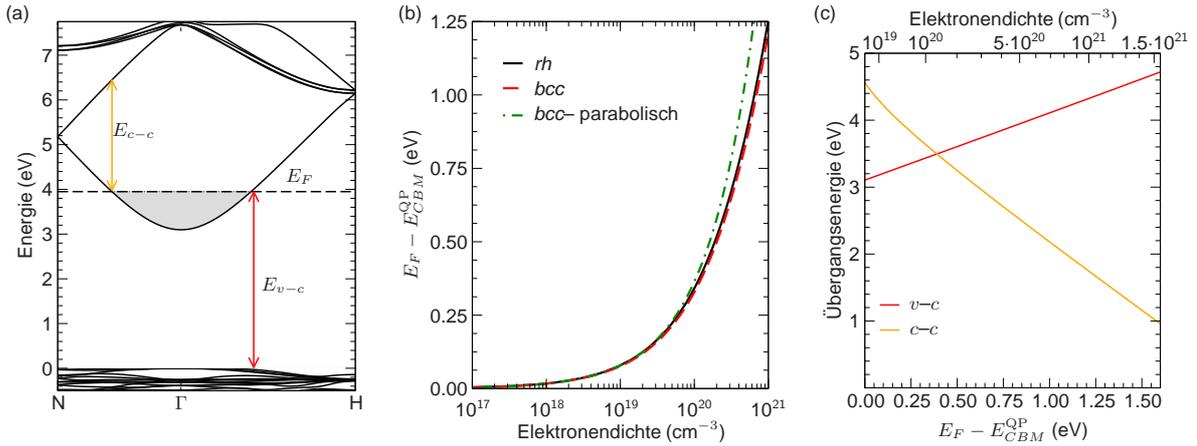


Abbildung 5.5: Auffüllung des untersten Leitungsbandes durch freie Elektronen. (a) – Verschiedene Möglichkeiten von Valenzband-Leitungsband- (E_{v-c}) und Leitungsband-Leitungsband-Übergängen (E_{c-c}) in der Bandstruktur von $bcc\text{-In}_2\text{O}_3$ in der HSE03+ Δ -Näherung. (b) – Abhängigkeit des Burstein-Moss-Shifts von der Konzentration freier Elektronen. (c) – Energetisch niedrigste Übergangsenergie und ihr Ursprung.

Eine durch Leitungsband-Leitungsband-Übergänge verursachte Absorptionskante bei der im Experiment [182] beobachteten Energie von ca. 2.5 eV ist nach Abb. 5.5 (c) mit einer Elektronendichte von ca. $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ verbunden, was sehr gut mit dem Wert von $2.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ für die im Experiment untersuchte Probe übereinstimmt.

5.2.4 Optische Eigenschaften

Auf der theoretischen Seite zieht die Beschreibung der optischen Eigenschaften von In_2O_3 einen vergleichsweise hohen numerischen Aufwand nach sich. Dies begründet sich mit der Größe der Elementarzellen und der relativ anspruchsvollen Konvergenz mit der Zahl der \mathbf{k} -Punkte und Bandpaare [203]. Alle dem Autor bekannten bisherigen Arbeiten [203, 184] beschränken sich daher auf die Untersuchung der dielektrischen Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen (2.89), aufbauend auf den Ergebnissen von DFT-Rechnungen im Rahmen einer (quasi)lokalen Approximation (LDA/GGA) für das XC-Funktional.

Im auch experimentell untersuchten Energiebereich in der Nähe der Absorptionskante [187] lassen sich jedoch schon anhand der dielektrischen Funktion unabhängiger Teilchen für die Interpretation der experimentellen Spektren wichtige Beobachtungen machen. Abbildung 5.6 zeigt für beide hier diskutierten Polymorphe die berechnete dielektrische Funktion unabhängiger Teilchen im Bereich zwischen 2.5...5.0 eV, wobei die dielektrische Funktion des rh -Polymorphs in die Komponenten der ordentlichen ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) und außerordentlichen ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) Polarisation aufgeteilt wurde.⁸ Offensichtlich liegt die Absorptionskante des rh -Polymorphs zumindest in ordentlicher Polarisationsrichtung ca. 0.2 eV unterhalb der Absorptionskante des bcc -Polymorphs, obwohl Letzterer das um 0.16 eV geringere Gap aufweist. Als Ursache hierfür lassen sich

⁸ Die in Abb. 5.6 dargestellten dielektrischen Funktionen zeigen Ergebnisse von DFT-LDA-Rechnungen. Das Gap wurde hierbei durch eine Verschiebung zu höheren Energien auf den HSE03+ G_0W_0/Δ -Wert aufgeweitet.

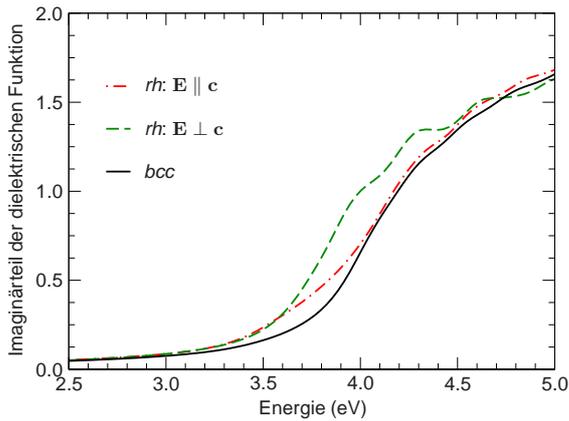


Abbildung 5.6: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von In_2O_3 in der Näherung unabhängiger Teilchen (2.89) im Energiebereich nahe der Absorptionskante. Für den *rh*-Polymorph sind die Komponenten der ordentlichen ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) und außerordentlichen ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) Polarisationsrichtung getrennt dargestellt.

die RPA-Oszillatorstärken (2.55) identifizieren, welche für den *bcc*-Polymorph im Gegensatz zu denen der *rh*-Struktur über einen Energiebereich von ca. 1 eV oberhalb des Einteilchen-Gaps nur schwach ansteigen. Die aus der Extrapolation der Absorptionskante ermittelten „optischen“ Gaps des In_2O_3 weisen also eine im Vergleich zu den Quasiteilchen-Gaps invertierte Ordnung auf. Tatsächlich ist die hier beschriebene Verschiebung auch im Experiment nachweisbar [187]. Die Interpretation der aus den optischen Spektren extrapolierten Absorptionskanten als Bandlücken muss jedoch in Bezug auf die soeben diskutierten theoretischen Resultate überdacht werden. Dabei sind allerdings für eine weitergehende Diskussion auch auf theoretischer Seite weitere Schritte wie die Einbeziehung von exzitonischen und Lokalfeldeffekten notwendig.

Zusammenfassung und Ausblick

We set sail on this new sea because there is new knowledge to be gained and new rights to be won.

John F. Kennedy

In der vorliegenden Arbeit wurden Methoden zur Berechnung der elektronischen Anregungseigenschaften von Halbleitern und Isolatoren unter Berücksichtigung von Vielteilchen-Effekten untersucht und angewandt. Das theoretische Fundament bildete dabei die Vielteilchen-Störungstheorie, welche im Formalismus der Green'schen Funktionen zusammen mit der GW -Approximation der Selbstenergie für zahlreiche Systeme eine akkurate Beschreibung ihrer Anregungseigenschaften erlaubt. Der hierbei üblicherweise verfolgte Ansatz zur Berechnung von Quasiteilchen-Energien, aufbauend auf einem in Verbindung mit einer (quasi)lokalen Approximation (LDA/GGA) des XC-Funktionalen bestimmten Startpunkt, versagt jedoch für einige Materialien wie z.B. InN vollständig.

Dies lieferte die Motivation für den ersten Teil dieser Arbeit, in dem der Standardansatz variiert und der Einfluss und Nutzen von Startpunkten des Typs verallgemeinerter Kohn-Sham-Funktionale auf die Quasiteilchen-Bandstruktur untersucht wurde. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich insbesondere bei der Verwendung des Hybrid-Funktional HSE03 als Grundlage einer einstufigen, als G_0W_0 bezeichneten, Quasiteilchen-Korrektur eine systematische Verbesserung gegenüber dem allgemein gebräuchlichen Ansatz ergibt. Enorme Verbesserungen ergeben sich dabei für zahlreiche durch den Standardansatz nur schlecht beschriebene Materialien. Dies gilt im Speziellen auch für die im Verlauf dieser Arbeit detailliert untersuchten Stoffe InN und In_2O_3 , für welche die erreichte Präzision direkt im Vergleich zu qualitativ hochwertigen experimentellen Daten bewertet werden konnte. Hiermit ist klar, dass das Versagen des Standardansatzes für zahlreiche Systeme auf ein Versagen des zugrunde liegenden LDA/GGA-Startpunktes und nicht, wie vielfach proklamiert, auf die GW -Approximation zurückzuführen ist. Inwieweit sich mit Hilfe des hier vorgestellten HSE03+ G_0W_0 -Schemas auch üblicherweise als stark korreliert bezeichnete Systeme, wie Übergangsmetalloxide (z.B. NiO, MnO), erfolgreich beschreiben lassen, ist aktueller Forschungsgegenstand.

Ein weiterer wesentlicher Teil dieser Arbeit widmete sich der Untersuchung isolierter exzitonicer Anregungen. Hierfür wurde ein numerisch höchst effizienter Ansatz vorgeschlagen, welcher die Berechnung der energetisch niedrigsten Exzitonen-Eigenwerte erlaubt. Durch die

dabei erreichte Reduktion auf ein $\mathcal{O}(N^2)$ -Skalierungsverhalten wird im Vergleich zu den sonst benutzten, wie $\mathcal{O}(N^3)$ skalierenden, Diagonalisierungsverfahren die Grenze der maximal behandelbaren Anzahl von Paar-Zuständen N um mehr als eine Größenordnung angehoben. Dies ermöglichte die numerische Untersuchung des Wannier-Mott-Modells ohne Ausnutzung der für reale Materialien i.A. nicht gegebenen sphärischen Symmetrie. Die dabei gewonnenen Aussagen zur Konvergenz der berechneten Exziton-Anregungen bzgl. des \mathbf{k} -Punkt-Samplings erweisen sich als auch auf „echte“ Materialien übertragbar, was hier anhand von InN und MgO demonstriert wurde. Für Letzteres sowie das in diesem Zusammenhang hier nicht diskutierte ZnO wurde dabei eine signifikante Überschätzung der experimentellen Werte der Bindungsenergien festgestellt, welche wahrscheinlich auf die Vernachlässigung dynamischer Effekte der Abschirmung zurückzuführen ist. Es ist zu vermuten, dass es sich bei der festgestellten Überschätzung um einen allgemeinen Effekt für polare Nichtmetalle handelt, was große Teile der in der Literatur veröffentlichten Exziton-Bindungsenergien Wannier-Mott-artiger Anregungen infrage stellt. Hier sind eindeutig weitere Untersuchungen erforderlich.

Die in den abschließenden Kapiteln dargestellten Ergebnisse für InN und In_2O_3 bauen grundlegend auf den methodischen Entwicklungen dieser Arbeit auf und geben einen Eindruck von den Möglichkeiten und dem Nutzen der modernen Festkörperphysik bei der vorhersagekräftigen Beschreibung von Materialien und als begleitendes Instrument bei der Interpretation experimenteller Ergebnisse. Für InN wird an dieser Stelle die Existenz Wannier-Mott-artiger Exziton-Anregungen mit Bindungsenergien kleiner als 10 meV vorhergesagt, deren Nachweis die Debatte um die Bandlücke endgültig beenden kann. Das im Rahmen dieser Arbeit prognostizierte Gap von In_2O_3 wurde mittlerweile von experimenteller Seite bestätigt. Der hier für In_2O_3 diskutierte Einfluss der Polymorphie auf die Position der optischen Absorptionskante demonstriert noch einmal die Notwendigkeit der Rückkopplung zwischen Experiment und Theorie, insbesondere bei der Interpretation der Resultate indirekter Messmethoden.

A Anhang

A.1 Transformationen, Darstellungen, Identitäten

A.1.1 Fourier-Transformationen

Die Fourier-Transformation zwischen zeit- und frequenzabhängigen Größen erfolgt im Rahmen dieser Arbeit stets gemäß

$$A(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega A(\omega) e^{-i\omega\tau} \iff A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau A(\tau) e^{i\omega\tau}. \quad (\text{A.1})$$

Für die Transformation zwischen Orts- und Impulsraum ergibt sich eine analoge Darstellung, wobei die Berücksichtigung der für Kristalle fundamentalen Gitterperiodizität zur Bloch-Darstellung führt. Die Einführung eines zum Kristallgitter $\{\mathbf{R}\}$ reziproken Gitters $\{\mathbf{G}\}$ mit

$$2\pi n = \mathbf{R}\mathbf{G}, \quad \mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad n, n_i \in \mathbb{N} \quad (\text{A.2})$$

erleichtert die Diskussion gitterperiodischer Systeme [23, 24]. Zur Beschreibung ausgedehnter Festkörper werden i.A. Born-von-Kármán-Randbedingungen [24] – also die periodische Fortsetzung des betrachteten Grundgebietes mit dem Volumen Ω – angenommen. Die Fourier-Transformation zwischen Orts- und Impulsraum ist dabei wie folgt definiert:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} f(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \iff f(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} f(\mathbf{r}), \quad (\text{A.3})$$

wobei die stets mögliche Zerlegung eines allgemeinen \mathbf{k} -Vektors in einen Vektor \mathbf{q} der ersten Brillouin-Zone und einen Vektor \mathbf{G} des reziproken Gitters genutzt wurde. Für endliche Grundgebiete Ω ist die Menge der \mathbf{k} -Vektoren mit nicht verschwindenden Fourier-Komponenten diskret. Weist die zu transformierende Größe selbst Gitterperiodizität auf, so verschwinden darüber hinaus die Fourier-Komponenten bei $\mathbf{q} \neq 0$. Für Funktionen zweier Ortskoordinaten erweist sich folgende symmetrische Aufteilung des Vorfaktors als günstig,

$$f(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}' + \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{q}'+\mathbf{G}')\mathbf{r}'}, \quad (\text{A.4})$$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}'\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} f(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q}' + \mathbf{G}') e^{-i(\mathbf{q}'+\mathbf{G}')\mathbf{r}'}, \quad (\text{A.5})$$

um z.B. die Fourier-transformierte dielektrische Funktion einheitenfrei zu erhalten. Die Fourier-Transformierte einer gitterperiodischen Funktion, welche die Bedingung $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R})$ erfüllt, ist notwendigerweise diagonal in \mathbf{q} und \mathbf{q}' , weshalb sich die Schreibweise

$$f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) := f(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') \quad (\text{A.6})$$

anbietet.

A.1.2 Bloch-Darstellung

Eng mit der Fourier-Darstellung verwandt ist die Entwicklung in Bloch-Funktionen [23, 24]. Diese ergeben sich als Lösungen einer zeitunabhängigen Einteilchen-Schrödinger-Gleichung mit einem gitterperiodischen Potential $v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r})$ zu

$$\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{A.7})$$

$$\Rightarrow \varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{k}} \Omega^{-1/2} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (\text{A.8})$$

mit \mathbf{k} als einem Vektor der ersten Brillouin-Zone und dem Bandindex n , welcher die Eigenfunktionen und Eigenwerte zum selben Wellenvektor \mathbf{k} durchnummeriert. Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Indizes meist als $\lambda := n\mathbf{k}$ zusammengefasst. Setzt man die Vollständigkeit und Orthonormalität der $\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ voraus, so ergeben sich folgende Darstellungen für Funktionen einer oder zweier Ortskoordinaten:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} f_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad f_{\lambda} = \int d\mathbf{r} \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) \quad \text{sowie} \quad (\text{A.9})$$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\lambda\lambda'} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) f_{\lambda\lambda'} \varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}') \quad \text{mit} \quad f_{\lambda\lambda'} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}'). \quad (\text{A.10})$$

Dabei wird aus der Kombination von (A.10) und (A.7) ersichtlich, dass gitterperiodische Funktionen diagonal bzgl. des Wellenvektors sein müssen.

A.1.3 Identitäten

Dirac-Identität

Bei der Diskussion der Ein- und Zweiteilchen-Green-Funktionen treten mitunter Grenzwerte der Form

$$F(x \pm i0^+) := \lim_{y \rightarrow 0^+} \int dx' \frac{f(x')}{x' - x \pm iy} = \mathcal{P} \int dx' \frac{f(x')}{x' - x} \mp i\pi f(x) \quad (\text{A.11})$$

auf, wobei \mathcal{P} den Cauchy-Hauptwert bezeichnet. Durch Subtraktion von $F(x + i0^+)$ und $F(x - i0^+)$ ergibt sich die Umkehrung,

$$f(x) = \frac{i}{2\pi} [F(x + i0^+) - F(x - i0^+)]. \quad (\text{A.12})$$

Fourier-Transformierte der Theta-Funktion

Die Fourier-Transformierte der Heaviside-Funktion ergibt sich als folgender Grenzwert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{i\omega\tau} := \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Theta(\tau) e^{-\delta\tau} e^{i\omega\tau} = \frac{i}{\omega + i0^+}. \quad (\text{A.13})$$

A.1.4 Matsubara-Formalismus

Wie nachfolgend in Abschnitt A.1.5 dargelegt existiert für die kausale Green-Funktion außer im Grenzfall $T \rightarrow 0$ K keine Spektraldarstellung der Form (2.16) bzw. (A.27) an reellen Frequenzen. Ursache hierfür ist die Inkompatibilität des statistischen Operators mit dem der Zeitentwicklung für reelle Zeiten. Durch den Übergang zu imaginären Zeiten $t \rightarrow -it$, auch bekannt als Wick-Rotation, lassen sich Temperatur- und Zeitabhängigkeit formal vereinheitlichen [12, 190]. Dies

erlaubt die im Folgenden demonstrierte Ableitung der Martin-Schwinger-Relation, welche eine Fourier-Entwicklung entlang der imaginären Zeitachse ermöglicht und schließlich doch wieder auf eine Spektraldarstellung nach (2.16) bzw. (A.27) – allerdings an den sogenannten Matsubara-Frequenzen – führt.

Martin-Schwinger-Relation

Um die durch (2.11a) und (2.11b) definierten Propagatoren näher zu untersuchen, soll ihre Zeitabhängigkeit explizit ausgeschrieben und die Spurbildung der thermischen Mittelung ausgeführt werden. Für den Elektronen-Propagator ergibt sich:

$$G^>(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{i\hbar} \sum_{m,l} \rho_m \langle m | e^{\frac{i}{\hbar} H t} \Psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | l \rangle \langle l | e^{\frac{i}{\hbar} H t'} \Psi^\dagger(\mathbf{r}') e^{-\frac{i}{\hbar} H t'} | m \rangle \quad (\text{A.14})$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m,l} \rho_m \langle m | \Psi(\mathbf{r}) | l \rangle \langle l | \Psi^\dagger(\mathbf{r}') | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_l)(t - t')} \quad (\text{A.15})$$

$$= -e^{-\beta\mu} G^<(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t' + i\hbar\beta), \quad (\text{A.16})$$

wobei vom Verschwinden der Matrixelemente $\langle m | \Psi(\mathbf{r}) | l \rangle$ im Fall $N_l - N_m \neq 1$ und der Beziehung

$$\rho_m = \frac{e^{-\beta(E_m - \mu N_m)}}{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}} = \rho_l e^{-\beta[(E_m - E_l) - \mu(N_m - N_l)]} \quad (\text{A.17})$$

Gebrauch gemacht wurde. Gleichung (A.15) verdeutlicht noch einmal die zeitliche Homogenität des Propagators – und damit der Green-Funktionen – im hier angenommenen Fall eines zeitunabhängigen Hamilton-Operators. Für die frequenzabhängigen Propagatoren folgt aus (A.16) sofort

$$G^>(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} G^<(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \quad (\text{A.18})$$

Matsubara-Frequenzen

Die Martin-Schwinger-Relation der Propagatoren (A.16) überträgt sich nach (2.18) auf die kausale Green-Funktion und führt so zur Quasi-Periodizität

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = -e^{-\beta\mu} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t' - i\hbar\beta) \quad (\text{A.19})$$

entlang der (imaginären) Zeitachse. Dies kann für eine Fourier-Reihen-Entwicklung nach

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{-1}{i\hbar\beta} \sum_n G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z_n) e^{-iz_n(t-t')} \iff G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z_n) = \int_0^{-i\hbar\beta} d\tau G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) e^{iz_n\tau} \quad (\text{A.20})$$

genutzt werden, wobei für die kausale Green-Funktion aufgrund der Martin-Schwinger-Relation (2.19) bzw. (A.19) nur die fermionischen Matsubara-Frequenzen (2.20) $\hbar z_n = \mu - \frac{(2n+1)\pi}{i\beta}$, $n \in \mathbb{Z}$ beitragen.

Für entlang der (imaginären) Zeitachse nach $F(\tau) = F(\tau - i\hbar\beta)$ echt periodische Funktionen ergibt sich ebenfalls eine (A.20) entsprechende Entwicklung, wobei die Koeffizienten einer

solchen Funktion jedoch nur an den bosonischen Matsubara-Frequenzen

$$\hbar\zeta_n = \frac{2\pi n}{i\beta}, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (\text{A.21})$$

von Null verschieden sind.

A.1.5 Spektraldarstellungen

Spektraldarstellung der kausalen Green-Funktion

Ausgehend von der Definition der kausalen Green-Funktion (2.15) erhält man für deren Fourier-Transformierte (die Ortskoordinaten werden unterdrückt)

$$G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left[\frac{G^>(\omega')}{\omega - \omega' + i0^+} - \frac{G^<(\omega')}{\omega - \omega' - i0^+} \right] \quad (\text{A.22a})$$

$$= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left[\mathcal{P} \left(\frac{G^>(\omega') - G^<(\omega')}{\omega - \omega'} \right) - i\pi\delta(\omega - \omega')(G^>(\omega') + G^<(\omega')) \right] \quad (\text{A.22b})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left[\mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega - \omega'} \right) - i\pi\delta(\omega - \omega') \tanh \left(\frac{\beta}{2}(\hbar\omega' - \mu) \right) \right] A(\omega'). \quad (\text{A.22c})$$

Dabei wurde im letzten Schritt die Spektralfunktion oder auch Spektraldichte

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) := i[G^>(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - G^<(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] \quad (\text{A.23})$$

eingeführt und die Martin-Schwinger-Relation (A.18) zur Darstellung der Spektralfunktion nach

$$A(\omega) = i[1 + e^{-\beta(\hbar\omega - \mu)}]G^>(\omega) = i[1 - f(\omega)]^{-1}G^>(\omega) \quad (\text{A.24})$$

$$= -i[e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} + 1]G^<(\omega) = -i[f(\omega)]^{-1}G^<(\omega) \quad (\text{A.25})$$

$$\Rightarrow G^>(\omega) + G^<(\omega) = -i \tanh \left(\frac{\beta}{2}(\hbar\omega - \mu) \right) A(\omega) \quad (\text{A.26})$$

benutzt. Für $T \rightarrow 0$ K geht der \tanh in (A.22c) über in $\text{sgn}(\hbar\omega' - \mu)$, was die erneute Anwendung der Dirac-Identität und somit eine Spektraldarstellung der Form

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega')}{\omega - \omega' + i \text{sgn}(\hbar\omega' - \mu)0^+} \quad (\text{A.27})$$

erlaubt, die Gl. (2.16) in Kombination mit dem in Abb. 2.1 als G^C gekennzeichneten Pfad entspricht.

Eigenschaften der Spektralfunktion

Unter Verwendung der Dirac-Identität und der Spektraldarstellung der Green-Funktion (2.16) lässt sich zeigen, dass folgender Ausdruck

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = i \{ G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \} \quad (\text{A.28})$$

gilt. Weiterhin erweist sich die Spektralfunktion nach Betrachtung von (A.15) und (A.23) als hermitesch,

$$A^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = A(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega). \quad (\text{A.29})$$

Die Spektralfunktion erfüllt darüber hinaus folgende wichtige Summenregel:

$$\frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{A.30})$$

welche sich direkt aus der Definition der Spektralfunktion (A.23) und den Antikommutationsregeln (2.4) der Feldoperatoren ergibt.

Beziehung der Spektralfunktion zur Selbstenergie

Die Spektralfunktion kann mit Hilfe von (A.28) durch Ausnutzung der Dyson-Gleichung in Relation zur Selbstenergie gesetzt werden. Dafür sollen, wie in Abschnitt 2.3.2, Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie vernachlässigt werden,

$$G_{\lambda\lambda}(\omega) = G_{\lambda\lambda}^0(\omega) [1 + \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)G_{\lambda\lambda}(\omega)], \quad (\text{A.31})$$

$$\Rightarrow G_{\lambda\lambda}(\omega) = \frac{1}{G_{\lambda\lambda}^{0-1}(\omega) - \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)} \quad (\text{A.32})$$

$$= \frac{\hbar\omega - (\varepsilon_\lambda + \text{Re } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)) + i \text{Im } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)}{(\hbar\omega - (\varepsilon_\lambda + \text{Re } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)))^2 + (\text{Im } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega))^2}. \quad (\text{A.33})$$

Ferner gilt folgende Beziehung zwischen der retardierten und avancierten Green-Funktion:

$$[G_{\lambda\lambda'}^{\text{R}}(\omega)]^* = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A_{\lambda\lambda'}(\omega')}{\omega - \omega' + i0^+} \right]^* = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A_{\lambda'\lambda}(\omega')}{\omega - \omega' - i0^+} = G_{\lambda'\lambda}^{\text{A}}(\omega). \quad (\text{A.34})$$

Damit ergibt sich für die Spektralfunktion

$$A_{\lambda\lambda}(\omega) = i\{G_{\lambda\lambda}^{\text{R}}(\omega) - G_{\lambda\lambda}^{\text{A}}(\omega)\} = i\{2i \text{Im } G_{\lambda\lambda}^{\text{R}}(\omega)\} \quad (\text{A.35})$$

$$= \frac{-2 \text{Im } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}^{\text{R}}(\omega)}{(\hbar\omega - \varepsilon_\lambda - \text{Re } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}^{\text{R}}(\omega))^2 + (\text{Im } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}^{\text{R}}(\omega))^2}. \quad (\text{A.36})$$

Der Index R an der Selbstenergie weist hierbei darauf hin, dass in (A.36) eigentlich die retardierte Selbstenergie zu verwenden ist. Die retardierte und avancierte Selbstenergie können analog zur kausalen Selbstenergie definiert werden (vgl. Gl. (2.28)) und erfüllen dann zu (2.33) vergleichbare Dyson-Gleichungen für G^{R} bzw. G^{A} [9]. Nach [8] lassen sich, analog zu den Green-Funktionen, alle genannten Selbstenergien auf eine gemeinsame Spektralfunktion A^Σ zurückführen. Dabei gilt vergleichbar zu (A.35)

$$A_{\lambda\lambda}^\Sigma(\omega) = -2 \text{Im } \Sigma_{\lambda\lambda}^{\text{R}}(\omega). \quad (\text{A.37})$$

Beschränkt man sich auf reelle XC-Potentiale v_{XC} , so gilt mit $\text{Im } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega) = \text{Im } \Sigma_{\lambda\lambda}(\omega)$

$$A_{\lambda\lambda}(\omega) = \frac{A_{\lambda\lambda}^\Sigma(\omega)}{(\hbar\omega - \varepsilon_\lambda - \text{Re } \delta\Sigma_{\lambda\lambda}(\omega))^2 + \left(\frac{A_{\lambda\lambda}^\Sigma(\omega)}{2}\right)^2}, \quad (\text{A.38})$$

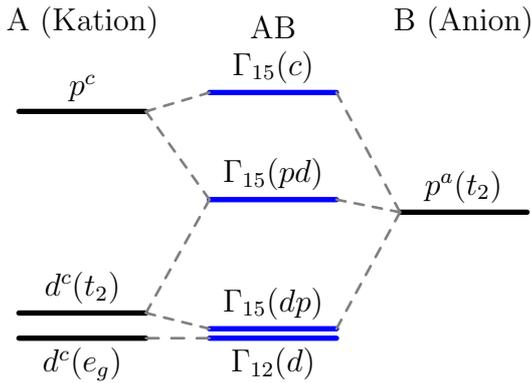


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der p - d -Abstoßung in binären Halbleitern (AB) unter dem Einfluss eines tetraedrischen Kristallfeldes (nach [158]). Dabei ist zu beachten, dass hier nur p - und d -artige Zustände an Γ dargestellt sind und das hier mit $\Gamma_{15}(c)$ bezeichnete Niveau nicht das CBM bildet.

wobei noch verwendet wurde, dass die Realteile der Selbstenergien (C, R, A) übereinstimmen.

A.2 Effekte

A.2.1 p - d -Abstoßung

Einige der in dieser Arbeit diskutierten Materialien, wie z.B. ZnO, InN und In₂O₃, zeigen in ihrer Bandstruktur Einflüsse der sogenannten p - d -Abstoßung [158, 213]. Hierbei handelt es sich um ein Konzept der *tight-binding*-Theorie [24], welches die Hybridisierung der besetzten Kationen- d - mit den Anionen- p -Zuständen und die damit einhergehende Vergrößerung ihres energetischen Abstands gegenüber den atomaren Niveaus beschreibt. Dies ist in der [158] entlehnten Abb. A.1 verdeutlicht. Im Tetraederfeld koppeln am Γ -Punkt der BZ p -artige und d -artige Zustände der gemeinsamen Symmetrie t_2 . Ihr energetischer Abstand vergrößert sich, man sagt die Zustände stoßen einander ab. Das durch das $\Gamma_{15}(pd)$ -Niveau gebildete VBM ist dadurch gegenüber den atomaren Niveaus zu höheren Energien verschoben und verringert somit das Gap. Der Betrag der p - d -Abstoßung ($E(\Gamma_{15}(pd)) - E(p^a)$) variiert dabei mit dem energetischen Abstand des Kationen- d - und Anionen- p -Zustandes und lässt sich aus dem Grad der Hybridisierung im Festkörper näherungsweise bestimmen [199, 158]. Der Effekt der p - d -Abstoßung ist mit ca. 0.1...0.3 eV typischerweise relativ gering, kann jedoch für II-VI-Halbleiter wie ZnO oder den unter diesem Aspekt sehr speziellen III-V-Halbleiter InN mit Werten in der Größenordnung 1 eV deutlich stärker ausfallen [199, 158].

Im Rahmen der LDA bzw. GGA wird die p - d -Abstoßung typischerweise aufgrund der Unterschätzung der d -Band-Bindungsenergien überschätzt, was für ZnO und InN, aber auch die in Abschnitt 3.1.2 diskutierten Materialien GaAs, CdS, GaN und ZnS, wesentlich zu den Problemen bei der Beschreibung ihrer elektronischen Struktur beiträgt.

A.2.2 Burstein-Moss-Effekt

Durch die Anwesenheit freier Elektronen als Folge von Verunreinigungen oder gezielter Dotierung verschiebt sich, wie in Abb. 5.5 schematisch anhand der Bandstruktur von In₂O₃ dargestellt, die Fermi-Energie E_F ins Leitungsband. Die damit einhergehende Verschiebung der optischen Absorptionskante, bekannt als Burstein-Moss-Effekt [173, 174], entspricht im Wesentlichen der Differenz $E_F - E_{\text{CBM}}^{\text{QP}}$.¹

¹ Hierbei wird der Einfluss der freien Elektronen auf die Bandstruktur ignoriert. Tatsächlich verringert deren Anwesenheit jedoch aufgrund der erhöhten Abschirmung das Gap, verschiebt also $E_{\text{CBM}}^{\text{QP}}$ nach unten [191, 192]. Im Bereich der hier betrachteten Elektronendichten ist die Renormierung des Gaps jedoch gegenüber dem Effekt des Burstein-Moss-Shifts vernachlässigbar [193].

Die Dichteabhängigkeit des Burstein-Moss-Shifts $E_F - E_{\text{CBM}}^{\text{QP}}$ kann durch Umkehrung der Gleichung

$$n(E_F) = \frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \Theta(E_F - E_{\mathbf{ck}}^{\text{QP}}) \quad (\text{A.39})$$

bestimmt werden. Im Fall eines nichtparabolischen Bandverlaufes kann (A.39) meist nur numerisch ausgewertet werden. Für ein parabolisches Leitungsband der effektiven Masse m_c^* ergibt sich dagegen die bekannte Relation [23]

$$E_F - E_{\text{CBM}}^{\text{QP}} = \frac{\hbar^2}{2m_c^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (\text{A.40})$$

zwischen der Fermi-Energie und der Dichte der Elektronen n .

A.3 Numerische Details

A.3.1 Numerische Details der *GW*-Rechnungen

Die verwendete Implementation der *GWA* kann an dieser Stelle nicht erschöpfend diskutiert werden, die wesentlichen Details sind in [96–98] beschrieben.

Ein entscheidender Punkt soll jedoch hervorgehoben werden. Im Rahmen der PAW-Implementation wird die Selbstenergie in den PAW-Sphären auf den Hartree-Fock-Anteil reduziert. Gleiches gilt für die Wechselwirkung von Rumpf- und Valenzelektronen. Da der aus den PAW-Sphären generierte Anteil der Selbstenergie im Wesentlichen durch kurzwellige (große $|\mathbf{G}|$) Anteile bestimmt wird,² welche nur einer schwachen Abschirmung unterliegen, erscheint dies gerechtfertigt. Die Berücksichtigung des räumlich nichtlokalen HF-Austauschs zwischen Rumpf- und Valenzelektronen unterscheidet sich dabei grundlegend von der anderen Pseudopotential-Schemata inhärenten Behandlung auf dem Niveau der LDA. Die HF-Approximation wird hierfür jedoch allgemein als zuverlässiger erachtet [5, 6, 96, 194].

A.3.2 Numerische Details der BSE-Rechnungen

BSE-Cutoff-Energie

Neben der in Abb. 3.2.1 diskutierten Diskretisierung der \mathbf{k} -Vektoren muss für eine numerische Umsetzung der BSE in Form des Eigenwertproblems (2.84) auch die Zahl der betrachteten Bänder eingeschränkt werden. Hierfür existieren im Wesentlichen zwei Ansätze, wobei im Rahmen des ersten die Zahl der Bänder unabhängig vom betrachteten \mathbf{k} -Punkt vorgegeben wird. Der in dieser Arbeit verfolgte zweite Ansatz beschränkt dagegen die Zahl der Bänder durch eine auf die Paar-Energien nichtwechselwirkender Paar-Zustände bezogene Abschneide-Energie $E_{\text{cut}}^{\text{BSE}}$, welche als BSE-Cutoff-Energie bezeichnet wird. Die Zahl der in den exzitonischen Hamilton-Operator eingehenden Bänder ist somit i.A. von \mathbf{k} -Punkt zu \mathbf{k} -Punkt verschieden. In beiden Ansätzen ist die Bandzahl bzw. der Cutoff ein Konvergenzparameter, welcher entsprechend zu ermitteln bzw. testen ist [47]. Die Parameter der in dieser Arbeit durchgeführten BSE-Rechnungen sind im Haupttext oder Anhang A.3.3 aufgeführt.

² Die Beiträge aus den PAW-Sphären beschreiben die Differenz von All-Elektronen-Wellenfunktion und Pseudo-Wellenfunktion, und enthalten daher im Wesentlichen nur hochfrequente Anteile.

Dielektrische Modell-Funktion

Für die Berechnung exzitonischer Eigenschaften wird in dieser Arbeit das abgeschirmte Coulomb-Potential mit Hilfe einer Modellfunktion für die dielektrische Abschirmung bestimmt [195]. Das Modell der inversen dielektrischen Funktion,

$$\varepsilon^{-1}(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|, n) = 1 - \frac{1}{\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty - 1} + \left(\frac{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|}{q_{\text{TF}}(n)}\right)^2 + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^4}{4m_0^2 \omega_p^2(n)}}, \quad (\text{A.41})$$

hängt dabei parametrisch von der elektronischen dielektrischen Konstante ε_∞ und über den Thomas-Fermi-Wellenvektor $q_{\text{TF}} = 2 \left(\frac{3n}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{6}}$ und die Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m_0}}$ von der Elektronendichte n ab. Letztere wird durch die über die Elementarzelle gemittelte Dichte der Valenzelektronen approximiert. Ferner werden in \mathbf{G} und \mathbf{G}' nichtdiagonale Anteile vernachlässigt.

single-precision-Genauigkeit

Um dem enormen Speicherbedarf bei der Berechnung exzitonischer Effekte Herr zu werden, wird der exzitonische Hamilton-Operator nur in einfacher Genauigkeit (*single precision*), entsprechend jeweils 4 Byte für Real- und Imaginärteil, gespeichert und diagonalisiert.

A.3.3 Konvergenzparameter

Jedes Ergebnis numerischer Simulationen hängt entscheidend von der Wahl der spezifischen Konvergenzparameter ab. Für die in den Kapiteln 3, 4 und 5 dargestellten Ergebnisse der DFT-Rechnungen sind im Wesentlichen die Cutoff-Energie der ebenen Wellen sowie das \mathbf{k} -Punkt-Sampling der BZ entscheidend.³ Für die Berechnung der *GW*-Korrekturen sowie exzitonischer Effekte kommen weitere Parameter hinzu.

Wahl der Konvergenzparameter in Abschnitt 3.1

Innerhalb des Abschnittes 3.1 wurde für alle *GW*-Rechnungen eine einheitliche Bandzahl von 150 Bändern gewählt, was sich für die an dieser Stelle betrachteten Materialien mit ausschließlich zweiatomigen Elementarzellen als ausreichend für die Konvergenz der Abschirmung in *W* erweist. Für das \mathbf{k} -Punkt-Sampling wurde bis auf wenige Ausnahmen ein Satz von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten verwendet, welcher den Γ -Punkt mit einschloss. Die Ausnahmen bilden ZnO (mit dem Startpunkt LDA) sowie InN (sX, HSE03), für welche aufgrund der vergleichsweise langsamen Konvergenz der Abschirmung $16 \times 16 \times 16$ Punkte umfassende \mathbf{k} -Punkt-Sätze verwendet wurden (ebenfalls unter Einschluss von Γ), wobei die Selbstenergie Σ anhand der Γ nicht einschließenden Untermenge von $8 \times 8 \times 8$ regulär angeordneten \mathbf{k} -Punkten bestimmt wurde.

Tabelle A.1 fasst die verwendeten Werte der Cutoff-Energien der ebenen Wellen zusammen.

Wahl der Konvergenzparameter in Abschnitt 3.2

Die Konvergenzparameter der BSE-Rechnungen sind in Abschnitt 3.2 selbst Untersuchungsgegenstand und daher dort zusammengefasst. Für MgO beträgt der Cutoff ebener Wellen in den DFT-Rechnungen 400 eV. Im Rahmen des verwendeten PAW-Potentials werden für Mg die im Atom besetzten $2p$ - und $3s$ -Zustände, für O die $2s$ - und $2p$ -Zustände als Valenzelektronen

³ Die Wahl des Pseudopotentials beeinflusst die Ergebnisse i.A. ebenfalls, ist allerdings nicht als Parameter konvergierbar. Im Rahmen des hier verwendeten PAW-Schemas ist der Einfluss auf den Grundzustand gering.

Material	InN*	Ge*	Si	GaAs*	SiC	CdS*	AlP	GaN*
Cutoff (eV)	400	339	300	370	414	362	255	421
Material	ZnO*	ZnS*	C	BN	MgO	LiF	Ar	Ne
Cutoff (eV)	414	402	500	450	414	498	300	400

Tabelle A.1: Cutoff-Energien ebener Wellen in den *GW*-Rechnungen in Abschnitt 3.1.

Die mit einem Stern * gekennzeichneten Materialien schließen *d*-Zustände ein, welche als Valenzzustände behandelt werden.

behandelt. Für die Abschirmung des Coulomb-Potentials im exzitonischen Hamilton-Operator wurde für MgO die in A.3.2 dargestellte Modellfunktion verwendet.

Wahl der Konvergenzparameter in Kapitel 4

Für die Rechnungen zum InN wurde stets ein Ebene-Wellen-Cutoff von 400 eV genutzt, welcher anhand von Grundzustandsrechnungen ermittelt wurde.⁴ Die Details der *GW*-Rechnungen des *zb*-Polytypen gleichen den im vorausgehenden Kommentar zu Abschnitt 3.1 diskutierten. Für den *wz*-Polytypen wurden die *GW*-Korrekturen mit 300 Bändern für einen **k**-Punkt-Satz von $18 \times 18 \times 10$ bestimmt. Die Selbstenergie wurde dabei nur anhand des in allen Richtungen um einen Faktor Zwei reduzierten **k**-Punkt-Satzes bestimmt.

Zwischen den Rechnungen zum *wz*- und *zb*-Polytypen wurde von Prof. Georg Kresse eine Änderung an der VASP-PAW-Implementation der *GWA* vorgeschlagen. Da die *GW*-Implementation innerhalb der PAW-Sphären nur den Austausch-Anteil berücksichtigt (siehe A.3.1), existierte bis zu dieser Änderung eine vergleichsweise starke Abhängigkeit der Bindungsenergie stärker lokalisierter Zustände, wie z.B. In *4d*, von den Details der Pseudopotential-Generation wie dem Pseudoisierungsradius. Im Rahmen der veränderten Behandlung werden nun die wesentlichen Anteile der All-Elektronen-Blochintegrale (2.50) bis zu einer Ebene-Wellen-Energie von ca. 100 eV aus den PAW-Sphären auf das Ebene-Wellen-Gitter verlagert und somit auch in die Berechnung der Korrelations-Selbstenergie einbezogen. Für die damit in den PAW-Sphären verbleibenden kurzwelligeren Anteile der Selbstenergie stellt die Beschränkung auf den reinen Austauschterm eine gute Näherung dar (vgl. A.3.1). Wie schon in Abschnitt 4.1.2, Fußnote 4 diskutiert, beeinflusst die geänderte Behandlung im Wesentlichen die Bindungsenergien der In *d*-Zustände. Da der Effekt für die Bandlücke nur klein ist, wurde aufgrund des hohen numerischen Aufwands keine erneute *GW*-Rechnung für den *wz*-Polytypen durchgeführt.

Wahl der Konvergenzparameter in Kapitel 5

Die Grundzustandseigenschaften des In_2O_3 sind vergleichsweise schwierig zu konvergieren. Für die in Kapitel 5 dargestellten Rechnungen wurde daher ein Ebene-Wellen-Cutoff von 550 eV genutzt. Ähnlich verhält es sich für die **k**-Punkt-Konvergenz, welche trotz der großen Elementarzellen Gitter von mindestens $5 \times 5 \times 5$ (*bcc*) bzw. $8 \times 8 \times 8$ (*rh*) **k**-Punkten erfordert. Diese Gitter wurden ebenfalls für HSE03- und eventuell darauf aufbauende *GW*-Rechnungen verwendet. Für die *GW*-Rechnungen des *rh*-Polymorphs wurden 512 Bänder verwendet. Für das **k**-Punkt-Sampling zur Berechnung der optischen RPA-Spektren wurden Gitter von $14 \times 14 \times 14$ (*bcc*) und $20 \times 20 \times 20$ (*rh*) **k**-Punkten verwendet.

⁴ Die resultierenden Gitterkonstanten von InN betragen $a_0 = 4.97$ für den *zb*-Polytyp, sowie $a = 3.52$ Å und $c = 5.69$ Å für den *wz*-Polytyp [199].

Literatur

- [1] J. M. Lifschitz und L. Pitajewski : *Lehrbuch der theoretischen Physik - Statistische Physik 2*, Bd. 9, Landau, Lifschitz - Theoretische Physik, Berlin: Akademie Verlag, 1992, ISBN: 3-05-500063-3.
- [2] L. Hedin : New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. In: *Phys. Rev.* 139 (1965), Nr. 3A, A796–A823, DOI: 10.1103/PhysRev.139.A796.
- [3] L. Hedin und S. Lundqvist : Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids. In: *Solid State Physics*, hg. von H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull, Bd. 23, New York, San Francisco, London: Academic Press, 1969, S. 1–181.
- [4] T. Kotani und M. van Schilfgaarde : All-electron GW approximation with the mixed basis expansion based on the full-potential LMTO method. In: *Solid State Commun.* 121 (2002), Nr. 9, S. 461, DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00028-5.
- [5] W. Ku und A. G. Eguiluz : Band-Gap Problem in Semiconductors Revisited: Effects of Core States and Many-Body Self-Consistency. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), Nr. 12, S. 126401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.126401.
- [6] R. Gómez-Abal, X. Li, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl : Influence of the Core-Valence Interaction and of the Pseudopotential Approximation on the Electron Self-Energy in Semiconductors. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Nr. 10, S. 106404, DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.106404.
- [7] M. Born und R. Oppenheimer : Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Ann. Phys.* 84 (1927), S. 457, DOI: 10.1002/andp.19273892002.
- [8] H. Stolz : *Einführung in die Vielelektronentheorie der Kristalle*, Berlin: Akademie-Verlag, 1974.
- [9] W. Nolting : *Grundkurs Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie*, 6. Aufl., Bd. 7, Berlin: Springer, 2005, ISBN: 978-3-540-24117-1.
- [10] A. Dawydov : *Quantenmechanik*, 8. Aufl., Leipzig, Germany: Johann Ambrosius Barth, 1992.
- [11] E. N. Economou : *Green's Functions in Quantum Physics*, 3. Aufl., Bd. 7, Springer Series in Solid State Sciences, Berlin: Springer, 2006, ISBN: 978-3-540-28838-1.
- [12] T. Matsubara : A New Approach to Quantum-Statistical Mechanics. In: *Progr. Theoret. Phys.* 14 (1955), Nr. 4, S. 351, DOI: 10.1143/PTP.14.351.
- [13] L. J. Sham und W. Kohn : One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 145 (1966), Nr. 2, S. 561–567, DOI: 10.1103/PhysRev.145.561.
- [14] W. E. Pickett und C. S. Wang : Local-density approximation for dynamical correlation corrections to single-particle excitations in insulators. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), Nr. 8, S. 4719–4733, DOI: 10.1103/PhysRevB.30.4719.
- [15] M. Gatti, V. Olevano, L. Reining, I. V. Tokatly : Transforming Nonlocality into a Frequency Dependence: A Shortcut to Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), Nr. 5, S. 057401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.057401.
- [16] C. Rödl : Spinabhängige GW-Approximation. Diplomarbeit, Jena: Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2005.
- [17] G. Onida, L. Reining und A. Rubio : Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. In: *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002), Nr. 2, S. 601–659, DOI: 10.1103/RevModPhys.74.601.
- [18] V. M. Galitskii und A. B. Migdal : Application of Quantum Field Theory Methods to the Many-Body Problem. In: *Sov. Phys. JETP* 7 (1958), S. 96.
- [19] B. Holm : Total Energies from GW Calculations. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Nr. 4, S. 788–791, DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.788.
- [20] B. Holm und F. Aryasetiawan : Total energy from the Galitskii-Migdal formula using realistic spectral functions. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), Nr. 8, S. 4858–4865, DOI: 10.1103/PhysRevB.62.4858.

- [21] T. Miyake, F. Aryasetiawan, H. Kino, K. Terakura : Total energy from the many-body perturbation approach with a model spectral function: An application to simple metals. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), Nr. 23, S. 233109, DOI: 10.1103/PhysRevB.64.233109.
- [22] P. García-González und R. W. Godby : Self-consistent calculation of total energies of the electron gas using many-body perturbation theory. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), Nr. 7, S. 075112, DOI: 10.1103/PhysRevB.63.075112.
- [23] C. Kittel : *Introduction to Solid State Physics*, 8. Aufl., New York, Chichester: John Wiley und Sons, 2004, ISBN: 978-0-471-41526-8.
- [24] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin : *Festkörperphysik*, 3. Aufl., Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2007, ISBN: 978-3-486-58273-4.
- [25] L. Reining, V. Olevano, A. Rubio, G. Onida : Excitonic Effects in Solids Described by Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 6, S. 066404, DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.066404.
- [26] F. Sottile, V. Olevano und L. Reining : Parameter-Free Calculation of Response Functions in Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 5, S. 056402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.056402.
- [27] G. Adragna, R. Del Sole und A. Marini : Ab initio calculation of the exchange-correlation kernel in extended systems. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), Nr. 16, S. 165108, DOI: 10.1103/PhysRevB.68.165108.
- [28] F. Sottile, M. Marsili, V. Olevano, L. Reining : Efficient ab initio calculations of bound and continuum excitons in the absorption spectra of semiconductors and insulators. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 16, S. 161103, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.161103.
- [29] K. Shindo : Effective Electron-Hole Interaction in Shallow Excitons. In: *J. Phys. Soc. Japan* 29 (1970), S. 287, DOI: 10.1143/JPSJ.29.287.
- [30] R. Zimmermann : Dynamical Screening of the Wannier Exciton. In: *phys. stat. sol. (b)* 48 (1971), Nr. 2, S. 603, DOI: 10.1002/pssb.2220480218.
- [31] J. D. Jackson : *Klassische Elektrodynamik*, 4. Aufl., Berlin/New York: de Gruyter, 2006, ISBN: 978-3-11-018970-4.
- [32] S. L. Adler : Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids. In: *Phys. Rev.* 126 (1962), Nr. 2, S. 413–420, DOI: 10.1103/PhysRev.126.413.
- [33] N. Wiser : Dielectric Constant with Local Field Effects Included. In: *Phys. Rev.* 129 (1963), Nr. 1, S. 62–69, DOI: 10.1103/PhysRev.129.62.
- [34] S. Albrecht : Optical Absorption Spectra of Semiconductors and Insulators: Ab initio Calculations of Many-Body Effects. Diss., Paris: École Polytechnique, 1999, URL: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=191799>.
- [35] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, F. Bechstedt, R. Del Sole : Nonlocality and many-body effects in the optical properties of semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Nr. 15, S. 9797–9808, DOI: 10.1103/PhysRevB.53.9797.
- [36] B. Adolph, J. Furthmüller und F. Bechstedt : Optical properties of semiconductors using projector-augmented waves. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), Nr. 12, S. 125108, DOI: 10.1103/PhysRevB.63.125108.
- [37] M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt : Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), Nr. 4, S. 045112, DOI: 10.1103/PhysRevB.73.045112.
- [38] A. Schindlmayr und R. W. Godby : Systematic Vertex Corrections through Iterative Solution of Hedin's Equations Beyond the *GW* Approximation. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Nr. 8, S. 1702–1705, DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.1702.
- [39] W. Kohn und L. J. Sham : Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nr. 4A, A1133–A1138, DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [40] R. Del Sole, L. Reining und R. W. Godby : $GW\Gamma$ approximation for electron self-energies in semiconductors and insulators. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Nr. 12, S. 8024–8028, DOI: 10.1103/PhysRevB.49.8024.
- [41] A. Fleszar und W. Hanke : Electronic structure of II_B -VI semiconductors in the GW approximation. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Nr. 4, S. 045207, DOI: 10.1103/PhysRevB.71.045207.

- [42] F. Bruneval, F. Sottile, V. Olevano, R. D. Sole, L. Reining : Many-Body Perturbation Theory Using the Density-Functional Concept: Beyond the GW Approximation. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Nr. 18, S. 186402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.186402.
- [43] A. J. Morris, M. Stankovski, K. T. Delaney, P. Rinke, P. García-González, R. W. Godby : Vertex corrections in localized and extended systems. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 15, S. 155106, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.155106.
- [44] W. Hanke und L. J. Sham : Many-particle effects in the optical spectrum of a semiconductor. In: *Phys. Rev. B* 21 (1980), Nr. 10, S. 4656–4673, DOI: 10.1103/PhysRevB.21.4656.
- [45] M. Rohlfing und S. G. Louie : Electron-Hole Excitations in Semiconductors and Insulators. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), Nr. 11, S. 2312–2315, DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.2312.
- [46] G. Baym und L. P. Kadanoff : Conservation Laws and Correlation Functions. In: *Phys. Rev.* 124 (1961), Nr. 2, S. 287–299, DOI: 10.1103/PhysRev.124.287.
- [47] P. H. Hahn : Berechnung von Vielteilcheneffekten in den Anregungsspektren von Kristallen, Oberflächen und Molekülen. Diss., Jena: Friedrich-Schiller-Universität, 2004, URL: <http://d-nb.info/973939079>.
- [48] A. J. Layzer : Properties of the One-Particle Green's Function for Nonuniform Many-Fermion Systems. In: *Phys. Rev.* 129 (1963), Nr. 2, S. 897–907, DOI: 10.1103/PhysRev.129.897.
- [49] F. Aryasetiawan und O. Gunnarsson : The GW method. In: *Reports on Progress in Physics* 61 (1998), Nr. 3, S. 237–312, DOI: 10.1088/0034-4885/61/3/002.
- [50] W. G. Aulbur, L. Jonsson und J. W. Wilkins : Quasiparticle Calculations in Solids. In: *Solid State Physics, Advances in Research and Applications* 54 (1999), S. 1–218.
- [51] S. V. Faleev, M. van Schilfgaarde und T. Kotani : All-Electron Self-Consistent GW Approximation: Application to Si, MnO, and NiO. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Nr. 12, S. 126406, DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.126406.
- [52] M. van Schilfgaarde, T. Kotani und S. Faleev : Quasiparticle Self-Consistent GW Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), Nr. 22, S. 226402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.226402.
- [53] F. Bechstedt, K. Tenelsen, B. Adolph, R. Del Sole : Compensation of Dynamical Quasiparticle and Vertex Corrections in Optical Spectra. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), Nr. 8, S. 1528–1531, DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1528.
- [54] M. Rohlfing und S. G. Louie : Electron-hole excitations and optical spectra from first principles. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), Nr. 8, S. 4927–4944, DOI: 10.1103/PhysRevB.62.4927.
- [55] P. H. Hahn, W. G. Schmidt und F. Bechstedt : Bulk Excitonic Effects in Surface Optical Spectra. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2001), Nr. 1, S. 016402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.016402.
- [56] P. Puschnig und C. Ambrosch-Draxl : *Going beyond the Tamm-Dancoff approximation in the Bethe-Salpeter approach to the optical properties of solids*. APS March Meeting, 2007, URL: <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2007.MAR.L19.4>.
- [57] P. Hohenberg und W. Kohn : Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nr. 3B, B864–B871, DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [58] D. M. Ceperley und B. J. Alder : Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), Nr. 7, S. 566–569, DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [59] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross : *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Berlin: Springer, 1990, ISBN: 3-540-51993-9.
- [60] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham : Accurate Exchange-Correlation Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), Nr. 22, S. 2415–2418, DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.2415.
- [61] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, M. Levy : Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Nr. 7, S. 3764–3774, DOI: 10.1103/PhysRevB.53.3764.
- [62] M. Städele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, A. Görling : Exact exchange Kohn-Sham formalism applied to semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 15, S. 10031–10043, DOI: 10.1103/PhysRevB.59.10031.
- [63] E. K. U. Gross, M. Marques, M. Lüders, L. Fast : Calculating the critical temperature of superconductors from first principles. In: *American Institute of Physics Conf. Proc. : Density Functional Theory and its Application to Materials* 577 (2001), S. 177, DOI: 10.1063/1.1390187.

- [64] N. N. Lathiotakis, M. A. L. Marques, M. Lüders, L. Fast, E. K. U. Gross : Density functional theory for superconductors. In: *Int. J. of Quant. Chem.* 99 (2004), Nr. 5, S. 790, DOI: 10.1002/qua.20044.
- [65] A. Floris, G. Profeta, N. N. Lathiotakis, M. Lüders, M. A. L. Marques, C. Franchini, E. K. U. Gross, A. Continenza, S. Massidda : Superconducting Properties of MgB₂ from First Principles. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Nr. 3, S. 037004, DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.037004.
- [66] M. Levy : Electron densities in search of Hamiltonians. In: *Phys. Rev. A* 26 (1982), Nr. 3, S. 1200–1208, DOI: 10.1103/PhysRevA.26.1200.
- [67] E. H. Lieb : Density functionals for coulomb systems. In: *Int. J. of Quant. Chem.* 24 (1983), Nr. 3, S. 243, DOI: 10.1002/qua.560240302.
- [68] U. von Barth und L. Hedin : A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5 (1972), Nr. 13, S. 1629–1642, DOI: 10.1088/0022-3719/5/13/012.
- [69] A. K. Rajagopal und J. Callaway : Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), Nr. 5, S. 1912–1919, DOI: 10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [70] J. Harris : Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory. In: *Phys. Rev. A* 29 (1984), Nr. 4, S. 1648–1659, DOI: 10.1103/PhysRevA.29.1648.
- [71] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair : Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations: A critical analysis. In: *Can. J. Phys.* 58 (1980), S. 1200, URL: http://pubs.nrc-cnrc.gc.ca/cgi-bin/rp/rp2_abst_e?cjp_p80-159_58_ns_nf_cjp.
- [72] J. P. Perdew und A. Zunger : Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. In: *Phys. Rev. B* 23 (1981), Nr. 10, S. 5048–5079, DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [73] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais : Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), Nr. 11, S. 6671–6687, DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6671.
- [74] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof : Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 18, S. 3865–3868, DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [75] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof : Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 18, S. 8207–8215, DOI: 10.1063/1.1564060.
- [76] C. Adamo und V. Barone : Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), Nr. 13, S. 6158–6170, DOI: 10.1063/1.478522.
- [77] A. D. Becke : A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 2, S. 1372–1377, DOI: 10.1063/1.464304.
- [78] F. Bruneval, N. Vast und L. Reining : Effect of self-consistency on quasiparticles in solids. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), Nr. 4, S. 045102, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.045102.
- [79] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, L. Reining : Understanding Correlations in Vanadium Dioxide from First Principles. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), Nr. 26, S. 266402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.266402.
- [80] L. J. Sham und M. Schlüter : Density-Functional Theory of the Energy Gap. In: *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983), Nr. 20, S. 1888–1891, DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1888.
- [81] L. J. Sham und M. Schlüter : Density-functional theory of the band gap. In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), Nr. 6, S. 3883–3889, DOI: 10.1103/PhysRevB.32.3883.
- [82] J. D. Talman und W. F. Shadwick : Optimized effective atomic central potential. In: *Phys. Rev. A* 14 (1976), Nr. 1, S. 36–40, DOI: 10.1103/PhysRevA.14.36.
- [83] M. E. Casida : Generalization of the optimized-effective-potential model to include electron correlation: A variational derivation of the Sham-Schlüter equation for the exact exchange-correlation potential. In: *Phys. Rev. A* 51 (1995), Nr. 3, S. 2005–2013, DOI: 10.1103/PhysRevA.51.2005.
- [84] J. P. Perdew und M. Levy : Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. In: *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983), Nr. 20, S. 1884–1887, DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1884.
- [85] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham : Trends in self-energy operators and their corresponding exchange-correlation potentials. In: *Phys. Rev. B* 36 (1987), Nr. 12, S. 6497–6500, DOI: 10.1103/PhysRevB.36.6497.
- [86] M. Städele, J. A. Majewski, P. Vogl, A. Görling : Exact Kohn-Sham Exchange Potential in Semiconductors. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), Nr. 11, S. 2089–2092, DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.2089.

- [87] R. J. Magyar, A. Fleszar und E. K. U. Gross : Exact-exchange density-functional calculations for noble-gas solids. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), Nr. 4, S. 045111, DOI: 10.1103/PhysRevB.69.045111.
- [88] P. Rinke, A. Qteish, J. Neugebauer, C. Freysoldt, M. Scheffler : Combining GW calculations with exact-exchange density-functional theory: an analysis of valence-band photoemission for compound semiconductors. In: *New Journal of Physics* 7 (2005), S. 126, DOI: 10.1088/1367-2630/7/1/126.
- [89] G. Kresse und J. Furthmüller : Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 16, S. 11169–11186, DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [90] G. Kresse und J. Furthmüller : Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996), S. 15, DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [91] P. E. Blöchl : Projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Nr. 24, S. 17953–17979, DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [92] G. Kresse und D. Joubert : From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 3, S. 1758–1775, DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [93] *WIEN2k DFT Code*, URL: <http://www.wien2k.at/>.
- [94] *EXCITING FP-LAPW Code*, URL: <http://exciting.sourceforge.net/>.
- [95] *Fleur - Jülich FLAPW Code family*, URL: <http://www.flapw.de>.
- [96] M. Shishkin und G. Kresse : Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), Nr. 3, S. 035101, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.035101.
- [97] M. Shishkin und G. Kresse : Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Nr. 23, S. 235102, DOI: 10.1103/PhysRevB.75.235102.
- [98] M. Shishkin, M. Marsman und G. Kresse : Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), Nr. 24, S. 246403, DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.246403.
- [99] P. H. Hahn : Parameterfreie Berechnung optischer Spektren von Halbleitern unter Einbeziehung der Elektron-Loch-Wechselwirkung. Diplomarbeit, Jena: Friedrich-Schiller-Universität, 2001.
- [100] W. G. Schmidt, S. Glutsch, P. H. Hahn, F. Bechstedt : Efficient $O(N^2)$ method to solve the Bethe-Salpeter equation. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Nr. 8, S. 085307, DOI: 10.1103/PhysRevB.67.085307.
- [101] P. H. Hahn, W. G. Schmidt, K. Seino, M. Preuss, F. Bechstedt, J. Bernholc : Optical Absorption of Water: Coulomb Effects versus Hydrogen Bonding. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Nr. 3, S. 037404, DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.037404.
- [102] M. S. Hybertsen und S. G. Louie : First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), Nr. 13, S. 1418–1421, DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.1418.
- [103] M. S. Hybertsen und S. G. Louie : Electron correlation and the band gap in ionic crystals. In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), Nr. 10, S. 7005–7008, DOI: 10.1103/PhysRevB.32.7005.
- [104] M. S. Hybertsen und S. G. Louie : Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. In: *Phys. Rev. B* 34 (1986), Nr. 8, S. 5390–5413, DOI: 10.1103/PhysRevB.34.5390.
- [105] C. Friedrich, A. Schindlmayr, S. Blügel, T. Kotani : Elimination of the linearization error in GW calculations based on the linearized augmented-plane-wave method. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), Nr. 4, S. 045104, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.045104.
- [106] M. P. Surh, S. G. Louie und M. L. Cohen : Quasiparticle energies for cubic BN, BP, and BAs. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), Nr. 11, S. 9126–9132, DOI: 10.1103/PhysRevB.43.9126.
- [107] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen, S. G. Louie : Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Nr. 15, S. 10780–10787, DOI: 10.1103/PhysRevB.50.10780.
- [108] S. Sharma, J. K. Dewhurst und C. Ambrosch-Draxl : All-Electron Exact Exchange Treatment of Semiconductors: Effect of Core-Valence Interaction on Band-Gap and d-Band Position. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), Nr. 13, S. 136402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.136402.

- [109] J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, H. Kalt : Molecular beam epitaxy of phase pure cubic InN. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), Nr. 26, S. 261903, DOI: 10.1063/1.2422913.
- [110] P. Schley, R. Goldhahn, C. Napierala, G. Gobsch, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, M. Feneberg, K. Thonke : Dielectric function of cubic InN from the mid-infrared to the visible spectral range. In: *Semiconductor Science and Technology* 23 (2008), Nr. 5, S. 055001, DOI: 10.1088/0268-1242/23/5/055001.
- [111] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof : Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), Nr. 21, S. 219906, DOI: 10.1063/1.2204597.
- [112] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, J. G. Ángyán : Screened hybrid density functionals applied to solids. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), Nr. 15, S. 154709, DOI: 10.1063/1.2187006.
- [113] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, J. G. Ángyán : Erratum: “Screened hybrid density functionals applied to solids” [J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006)]. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), Nr. 24, S. 249901, DOI: 10.1063/1.2403866.
- [114] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, D. A. Shirley : Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 9 (1974), Nr. 2, S. 600–621, DOI: 10.1103/PhysRevB.9.600.
- [115] R. T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Soderholm, U. O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau : Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. In: *Surface Science* 373 (1997), S. 409–417, DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01181-8.
- [116] M. Grüning, A. Marini und A. Rubio : Effect of spatial nonlocality on the density functional band gap. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), Nr. 16, S. 161103, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.161103.
- [117] C. Rödl, Private Kommunikation. 2008.
- [118] P. Schley, R. Goldhahn, A. T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, H. Lu, W. J. Schaff, M. Kurouchi, Y. Nanishi, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser : Dielectric function and Van Hove singularities for In-rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys: Comparison of N- and metal-face materials. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Nr. 20, S. 205204, DOI: 10.1103/PhysRevB.75.205204.
- [119] R. Goldhahn, A. Winzer, V. Cimalla, O. Ambacher, C. Cobet, W. Richter, N. Esser, J. Furthmüller, F. Bechstedt, H. Lu, W. Schaff : Anisotropy of the dielectric function for wurtzite InN. In: *Superlattices and Microstructures* 36 (2004), S. 591, DOI: 10.1016/j.spmi.2004.09.016.
- [120] Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. In: Hg. von W. Martienssen und H. Warlimont, Berlin: Springer, 2005, S. 660.
- [121] L. X. Benedict, E. L. Shirley und R. B. Bohn : Optical Absorption of Insulators and the Electron-Hole Interaction: An Ab Initio Calculation. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Nr. 20, S. 4514–4517, DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4514.
- [122] L. X. Benedict und E. L. Shirley : Ab initio calculation of $\epsilon_2(\omega)$ including the electron-hole interaction: Application to GaN and CaF_2 . In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 8, S. 5441–5451, DOI: 10.1103/PhysRevB.59.5441.
- [123] R. C. Whited und W. C. Walker : Exciton Spectra of CaO and MgO. In: *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969), Nr. 26, S. 1428–1430, DOI: 10.1103/PhysRevLett.22.1428.
- [124] R. J. Elliott : Intensity of Optical Absorption by Excitons. In: *Phys. Rev.* 108 (1957), Nr. 6, S. 1384–1389, DOI: 10.1103/PhysRev.108.1384.
- [125] G. H. Wannier : The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. In: *Phys. Rev.* 52 (1937), Nr. 3, S. 191–197, DOI: 10.1103/PhysRev.52.191.
- [126] N. F. Mott : Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals. In: *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938), S. 500, DOI: 10.1039/TF9383400500.
- [127] M. Shinada und S. Sugano : Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. I. Bound and Unbound Exciton Absorption. In: *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966), S. 1936, DOI: 10.1143/JPSJ.21.1936.
- [128] P. Puschnig und C. Ambrosch-Draxl : Optical absorption spectra of semiconductors and insulators including electron-hole correlations: An ab initio study within the LAPW method. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), Nr. 16, S. 165105, DOI: 10.1103/PhysRevB.66.165105.
- [129] R. Laskowski, N. E. Christensen, G. Santi, C. Ambrosch-Draxl : Ab initio calculations of excitons in GaN. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Nr. 3, S. 035204, DOI: 10.1103/PhysRevB.72.035204.

- [130] R. Laskowski und N. E. Christensen : Ab initio calculation of excitons in ZnO. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), Nr. 4, S. 045201, DOI: 10.1103/PhysRevB.73.045201.
- [131] R. Laskowski und N. E. Christensen : Ab initio calculations of excitons in AlN and Elliott's model. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), Nr. 7, S. 075203, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.075203.
- [132] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos : Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. In: *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992), Nr. 4, S. 1045–1097, DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045.
- [133] T. Kalkreuter und H. Simma : An Accelerated Conjugate Gradient Algorithm to Compute Low-Lying Eigenvalues — a Study for the Dirac Operator in SU(2) Lattice QCD. In: *Comput. Phys. Commun.* 93 (1996), S. 33, DOI: 10.1016/0010-4655(96)00126-3.
- [134] *Linear Algebra PACKage*, URL: <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [135] H. J. Monkhorst und J. D. Pack : Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), Nr. 12, S. 5188–5192, DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [136] R. C. Whited, C. J. Flaten und W. C. Walker : Exciton thermorefectance of MgO and CaO. In: *Solid State Commun.* 13 (1973), Nr. 11, S. 1903–1905, DOI: 10.1016/0038-1098(73)90754-0.
- [137] A. Baldereschi und N. C. Lipari : Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands. In: *Phys. Rev. B* 3 (1971), Nr. 2, S. 439–451, DOI: 10.1103/PhysRevB.3.439.
- [138] D. M. Roessler und W. C. Walker : Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO. In: *Phys. Rev.* 159 (1967), Nr. 3, S. 733–738, DOI: 10.1103/PhysRev.159.733.
- [139] F. Bechstedt, R. Enderlein und M. Koch : Theory of Core Excitons in Semiconductors. In: *phys. stat. sol. (b)* (1980), DOI: 10.1002/pssb.2220990104.
- [140] N. P. Wang, M. Rohlfing, P. Krüger, J. Pollmann : Electronic excitations of CO adsorbed on MgO(001). In: *App. Phys. A* 72 (2004), Nr. 2, S. 213, DOI: 10.1007/s00339-003-2305-3.
- [141] A. Schleife, Private Kommunikation. 2008.
- [142] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. A. III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi : Unusual properties of the fundamental band gap of InN. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Nr. 21, S. 3967–3969, DOI: 10.1063/1.1482786.
- [143] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto : Optical bandgap energy of wurtzite InN. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 7, S. 1246–1248, DOI: 10.1063/1.1499753.
- [144] V. Davydov, A. Klochikhin, R. Seisyan, V. Emtsev, S. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul : Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap. In: *phys. stat. sol. (b)* 229 (2002), Nr. 3, R1, DOI: 10.1002/1521-3951(200202)229:3<R1::AID-PSSB99991>3.0.CO;2-0.
- [145] H. Lu, W. J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, G. Koley, L. F. Eastman : Effect of an AlN buffer layer on the epitaxial growth of InN by molecular-beam epitaxy. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), Nr. 10, S. 1489–1491, DOI: 10.1063/1.1402649.
- [146] M. Higashiwaki und T. Matsui : High-Quality InN Film Grown on a Low-Temperature-Grown GaN Intermediate Layer by Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002), S. 540, DOI: 10.1143/JJAP.41.L540.
- [147] A. P. Lima, A. Tabata, J. R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schottker, T. Frey, D. J. As, K. Lischka : Growth of cubic InN on InAs(001) by plasma-assisted molecular beam epitaxy. In: *J. Cryst. Growth* 201 (1999), S. 396, DOI: 10.1016/S0022-0248(98)01359-1.
- [148] F. Bechstedt und J. Furthmüller : Do we know the fundamental energy gap of InN?, in: *J. Cryst. Growth* 246 (2002), Nr. 3, S. 315, DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01756-6.
- [149] K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P. H. Shingu, A. Ohtsuki : Fundamental absorption edge in GaN, InN and their alloys. In: *Solid State Commun.* 11 (1972), S. 617, DOI: 10.1016/0038-1098(72)90474-7.
- [150] T. L. Tansley und C. P. Foley : Optical band gap of indium nitride. In: *Journal of Applied Physics* 59 (1986), Nr. 9, S. 3241–3244, DOI: 10.1063/1.336906.
- [151] K. L. Westra, R. P. W. Lawson und M. J. Brett : The effects of oxygen contamination on the properties of reactively sputtered indium nitride films. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 6 (1988), S. 1730, DOI: 10.1116/1.575280.

- [152] K. Ikuta, Y. Inoue und O. Takai : Optical and electrical properties of InN thin films grown on ZnO/ α -Al₂O₃ by RF reactive magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 334 (1998), S. 49, DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01115-8.
- [153] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann : Native defects and impurities in InN: First-principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 12, R7846–R7849, DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R7846.
- [154] T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, D. D. Solnyshkov, V. A. Vekshin, P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic, B. Monemar : Mie Resonances, Infrared Emission, and the Band Gap of InN. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Nr. 11, S. 117407, DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.117407.
- [155] F. Bechstedt, J. Furthmüller, O. Ambacher, R. Goldhahn : Comment on “Mie Resonances, Infrared Emission, and the Band Gap of InN”. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Nr. 26, S. 269701, DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.269701.
- [156] T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, B. Gil, O. Briot, B. Monemar : Shubina et al. Reply: In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Nr. 26, S. 269702, DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.269702.
- [157] D. Bagayoko, L. Franklin, H. Jin, G. L. Zhao : Comment on “Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasiparticle and excitonic effects”. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 3, S. 037101, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.037101.
- [158] S.-H. Wei und A. Zunger : Role of metal d states in II-VI semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Nr. 15, S. 8958–8981, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.8958.
- [159] E. O. Kane : Band structure of indium antimonide. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1 (1957), Nr. 4, S. 249, DOI: 10.1016/0022-3697(57)90013-6.
- [160] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, M. Scheffler : Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 7, S. 075202, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.075202.
- [161] S. P. Fu und Y. F. Chen : Effective mass of InN epilayers. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), Nr. 9, S. 1523–1525, DOI: 10.1063/1.1787615.
- [162] T. Hofmann, T. Chavdarov, V. Darakchieva, H. Lu, W. J. Schaff, M. Schubert : Anisotropy of the Gamma-point effective mass and mobility in hexagonal InN. In: *phys. stat. sol. (c)* 3 (2006), Nr. 6, S. 1854, DOI: 10.1002/pssc.200565467.
- [163] R. Goldhahn, P. Schley, A. T. Winzer, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu, W. J. Schaff : Critical points of the band structure and valence band ordering at the Γ point of wurtzite InN. In: *J. Cryst. Growth* 288 (2006), S. 273, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.12.007.
- [164] P. D. C. King, T. D. Veal, P. H. Jefferson, C. F. McConville, T. Wang, P. J. Parbrook, H. Lu, W. J. Schaff : Valence band offset of InN/AlN heterojunctions measured by x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), Nr. 13, S. 132105, DOI: 10.1063/1.2716994.
- [165] *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameter*, URL: <http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>.
- [166] J. J. Yeh und I. Lindau : Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32 (1985), Nr. 1, S. 1–155, DOI: 10.1016/0092-640X(85)90016-6.
- [167] I. Mahboob, T. D. Veal, C. F. McConville, H. Lu, W. J. Schaff : Intrinsic Electron Accumulation at Clean InN Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Nr. 3, S. 036804, DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.036804.
- [168] S. X. Li, K. M. Yu, J. Wu, R. E. Jones, W. Walukiewicz, J. W. Ager, III, W. Shan, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff : Fermi-level stabilization energy in group III nitrides. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Nr. 16, S. 161201, DOI: 10.1103/PhysRevB.71.161201.
- [169] S. Hüfner : *Photoelectron Spectroscopy*, 3. Aufl., Original veröffentlicht in Band 82 in: Springer Series in Solid-State Sciences, Berlin: Springer, 2003, ISBN: 978-3-540-41802-3.
- [170] A. Kotani und S. Shin : Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids. In: *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001), Nr. 1, S. 203–246, DOI: 10.1103/RevModPhys.73.203.
- [171] J. Stöhr : *NEXAFS Spectroscopy*, 1. Aufl., Bd. 25, Springer Series in Surface Sciences, Berlin: Springer, 1992, ISBN: 978-3-540-54422-7.

- [172] R. Goldhahn, P. Schley, A. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu, W. Schaff : Detailed analysis of the dielectric function for wurtzite InN and In-rich InAlN alloys. In: *phys. stat. sol. (a)* 203 (2006), Nr. 1, S. 42, DOI: 10.1002/pssa.200563507.
- [173] E. Burstein : Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. In: *Phys. Rev.* 93 (1954), Nr. 3, S. 632–633, DOI: 10.1103/PhysRev.93.632.
- [174] T. S. Moss : The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 67 (1954), Nr. 10, S. 775–782, DOI: 10.1088/0370-1301/67/10/306.
- [175] V. I. Anisimov, J. Zaanen und O. K. Andersen : Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), Nr. 3, S. 943–954, DOI: 10.1103/PhysRevB.44.943.
- [176] S. L. Chuang und C. S. Chang : **kp** method for strained wurtzite semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 4, S. 2491–2504, DOI: 10.1103/PhysRevB.54.2491.
- [177] D. G. Thomas und J. J. Hopfield : Exciton Spectrum of Cadmium Sulfide. In: *Phys. Rev.* 116 (1959), Nr. 3, S. 573–582, DOI: 10.1103/PhysRev.116.573.
- [178] V. Davydov, A. Klochikhin, M. Smirnov, V. Emtsev, V. Petrikov, I. Abroyan, A. Titov, I. Goncharuk, A. Smirnov, V. Mamutin, S. Ivanov, T. Inushima : Phonons in Hexagonal InN. Experiment and Theory. In: *phys. stat. sol. (b)* 216 (1999), Nr. 1, S. 779, DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199911)216:1<779::AID-PSSB779>3.0.CO;2-H.
- [179] C. Falcony, J. R. Kirtley, D. J. DiMaria, T. P. Ma, T. C. Chen : Electroluminescence emission from indium oxide and indium-tin-oxide. In: *Journal of Applied Physics* 58 (1985), Nr. 9, S. 3556–3558, DOI: 10.1063/1.335730.
- [180] C. G. Granqvist : Transparent conductive electrodes for electrochromic devices: A review. In: *Applied Physics A* 57 (1993), S. 19, DOI: 10.1007/BF00331211.
- [181] C. G. Granqvist und A. Hultaker : Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. In: *Thin Solid Films* 411 (2002), S. 1, DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00163-3.
- [182] F. Matino, L. Persano, V. Arima, D. Pisignano, R. I. R. Blyth, R. Cingolani, R. Rinaldi : Electronic structure of indium-tin-oxide films fabricated by reactive electron-beam deposition. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Nr. 8, S. 085437, DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085437.
- [183] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, K. Albe : Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Nr. 15, S. 153205, DOI: 10.1103/PhysRevB.75.153205.
- [184] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T. G. Finstad, H. F. g : Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 7, S. 075129, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.075129.
- [185] A. Walsh, J. L. F. D. Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell : Nature of the Band Gap of In₂O₃ Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Nr. 16, S. 167402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.167402.
- [186] F. Karlsruhe : *ICSD, Inorganic Crystal Structure Database*, 2002, URL: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.
- [187] C. Y. Wang, V. Cimalla, H. Romanus, T. Kups, G. Ecke, T. Stauden, M. Ali, V. Lebedev, J. Pezoldt, O. Ambacher : Phase selective growth and properties of rhombohedral and cubic indium oxide. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), Nr. 1, S. 011904, DOI: 10.1063/1.2219125.
- [188] L. F. Piper, Private Kommunikation. 2008.
- [189] J.-M. Themlin, M. Chtaïb, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, J.-M. Gilles : Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), Nr. 4, S. 2460–2466, DOI: 10.1103/PhysRevB.46.2460.
- [190] A. M. Zagoskin : *Quantum Theory of Many-Body Systems*, Graduate Texts in Contemporary Physics, New York: Springer, 1998, ISBN: 978-0-387-98384-4.
- [191] R. Zimmermann : *Many-Particle Theory of Highly Excited Semiconductors*. Leipzig: Teubner, 1988.
- [192] K. F. Berggren und B. E. Sernelius : Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 24 (1981), Nr. 4, S. 1971–1986, DOI: 10.1103/PhysRevB.24.1971.
- [193] A. Walsh, J. L. F. D. Silva und S.-H. Wei : Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), Nr. 7, S. 075211, DOI: 10.1103/PhysRevB.78.075211.

- [194] S. Lebègue, B. Arnaud, M. Alouani, P. E. Bloechl : Implementation of an all-electron GW approximation based on the projector augmented wave method without plasmon pole approximation: Application to Si, SiC, AlAs, InAs, NaH, and KH. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Nr. 15, S. 155208, DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155208.
- [195] F. Bechstedt, R. D. Sole, G. Cappellini, L. Reining : An efficient method for calculating quasiparticle energies in semiconductors. In: *Solid State Commun.* 84 (1992), Nr. 7, S. 765, DOI: 10.1016/0038-1098(92)90476-P.

Publikationen

Einige Resultate dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- [196] A. Schleife, C. Rödl, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt : Strain influence on valence-band ordering and excitons in ZnO: An ab initio study. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), Nr. 24, S. 241915, DOI: 10.1063/1.2825277.
- [197] C. Rödl, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt : Ab initio theory of excitons and optical properties for spin-polarized systems: Application to antiferromagnetic MnO. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 18, S. 184408, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.184408.
- [198] **F. Fuchs**, C. Rödl, A. Schleife, F. Bechstedt : Efficient $\mathcal{O}(N^2)$ approach to solve the Bethe-Salpeter equation for excitonic bound states. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), Nr. 8, S. 085103, DOI: 10.1103/PhysRevB.78.085103.
- [199] J. Furthmüller, P. H. Hahn, **F. Fuchs**, F. Bechstedt : Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasiparticle and excitonic effects. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Nr. 20, S. 205106, DOI: 10.1103/PhysRevB.72.205106.
- [200] Z. Zanolli, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, U. von Barth, F. Bechstedt : Model GW band structure of InAs and GaAs in the wurtzite phase. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Nr. 24, S. 245121, DOI: 10.1103/PhysRevB.75.245121.
- [201] A. Schleife, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt : First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), Nr. 24, S. 245212, DOI: 10.1103/PhysRevB.73.245212.
- [202] L. F. J. Piper, T. D. Veal, P. H. Jefferson, C. F. McConville, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt, H. Lu, W. J. Schaff : Valence-band structure of InN from x-ray photoemission spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Nr. 24, S. 245319, DOI: 10.1103/PhysRevB.72.245319.
- [203] **F. Fuchs** und F. Bechstedt : Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 15, S. 155107, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.155107.
- [204] **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin, G. Kresse : Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 11, S. 115109, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.115109.
- [205] J. Furthmüller, P. H. Hahn, **F. Fuchs**, F. Bechstedt : Reply to ‘‘Comment on ‘Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasiparticle and excitonic effects’ ’’. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 3, S. 037102, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.037102.
- [206] P. Schley, C. Napierala, R. Goldhahn, G. Gobsch, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, M. Feneberg, K. Thonke, **F. Fuchs**, F. Bechstedt : Band gap and effective electron mass of cubic InN. In: *phys. stat. sol. (c)* 5 (2008), Nr. 6, S. 2342, DOI: 10.1002/pssc.200778482.
- [207] P. D. C. King, T. D. Veal, C. F. McConville, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, H. Lu, W. J. Schaff : Valence band density of states of zinc-blende and wurtzite InN from x-ray photoemission spectroscopy and first-principles calculations. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 11, S. 115213, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.115213.
- [208] P. D. C. King, T. D. Veal, C. F. McConville, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt, P. Schley, R. Goldhahn, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, D. Muto, H. Naoi, Y. Nanishi, H. Lu, W. J. Schaff : Universality of electron accumulation at wurtzite c- and a-plane and zinc-blende InN surfaces. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), Nr. 9, S. 092101, DOI: 10.1063/1.2775807.

- [209] L. F. J. Piper, L. Colakerol, T. Learmonth, P.-A. Glans, K. E. Smith, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt, T.-C. Chen, T. D. Moustakas, J.-H. Guo : Electronic structure of InN studied using soft x-ray emission, soft x-ray absorption, and quasiparticle band structure calculations. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), Nr. 24, S. 245204, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.245204.
- [210] M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, **F. Fuchs**, F. Bechstedt, R. Goldhahn, W. G. Schmidt, W. Schaff : GaN and InN conduction-band states studied by ellipsometry. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 11, S. 115120, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.115120.
- [211] L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, A. Schleife, **F. Fuchs**, F. Bechstedt, J. Zuniga-Pérez, V. Munoz-Sanjósé : Electronic structure of single-crystal rocksalt CdO studied by soft x-ray spectroscopies and ab initio calculations. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 12, S. 125204, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.125204.
- [212] R. Goldhahn, P. Schley, J. Schörmann, D. As, K. Lischka, **F. Fuchs**, F. Bechstedt, C. Cobet, N. Esser : Dielectric function and band structure of cubic InN. In: *BESSY Annual Report* (2006), S. 529, URL: http://www.bessy.de/upload/publicRelations/publications/files/Annual_Report_2006.pdf.
- [213] P. D. C. King, T. D. Veal, P. H. Jefferson, S. A. Hatfield, L. F. J. Piper, C. F. McConville, **F. Fuchs**, J. Furthmüller, F. Bechstedt, H. Lu, W. J. Schaff : Determination of the branch-point energy of InN: Chemical trends in common-cation and common-anion semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Nr. 4, S. 045316, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.045316.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich im Verlauf meiner Promotion, in welcher Form auch immer, unterstützten und motivierten, und somit zum Gelingen der hier vorgestellten Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein Dank dabei Prof. Friedhelm Bechstedt für die umfassende Unterstützung dieser Arbeit, insbesondere seine unermüdliche Suche nach Finanzierung von Personal und Technik, welche mir und meiner Familie Sicherheit verschaffte und die Konzentration auf die wissenschaftliche Arbeit ermöglichte. Prof. Bechstedts stete Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion und die Gewährung außergewöhnlicher Freiheiten bei der Bearbeitung und Auswahl interessanter Fragestellungen haben diese Arbeit in ihrer vorliegenden Form geprägt.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Prof. Georg Kresse für die intensive Zusammenarbeit zur Diskussion der Einteilchen-Anregungen, die Unterbringung und Betreuung in Wien sowie die Bereitstellung und das regelmäßige Update von für die Öffentlichkeit noch nicht zugänglichen Versionen des VASP-Codes bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin Dr. Jürgen Furthmüller, dessen Wissen, gerade auch bei Fragen zu VASP-spezifischen Implementationen, von unschätzbarem Wert für diese Arbeit war. Im gleichem Atemzug möchte ich mich bei allen (z.T. ehemaligen) Kollegen der Arbeitsgruppe des Instituts für Festkörpertheorie und -optik für die von ihnen geprägte offene und motivierende Arbeitsatmosphäre bedanken.

I would also like to thank my international collaborators, especially the members of the European network Nanoquanta and my experimental colleagues Dr. Louis F. J. Piper (Boston), Philip King, and Dr. Tim Veal (Warwick), for their free sharing of data and thoughts.

Besonderer Dank gebührt meinen Kollegen und Freunden Claudia Rödl und André Schleife, deren Mitarbeit und Diskussion zu wissenschaftlichen Themen und darüber hinaus ich zutiefst schätze.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meiner Familie für die uneingeschränkte Unterstützung während der gesamten Zeit meiner Promotion. Insbesondere möchte ich dabei meiner Frau und meiner Tochter für ihre Liebe, ihren Zuspruch und ihre Toleranz danken.

Danke!

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Prof. Dr. Georg Kresse als Partner einer wissenschaftlichen Kooperation zur methodischen Entwicklung bei der Berechnung von Einteilchen-Anregungen, die zu den in Abschnitt 3.1 dargestellten und an entsprechender Stelle hervorgehobenen Ergebnissen führte,
2. Dipl.-Phys. Claudia Rödl bei den in Abschnitt 3.2 dargestellten und an entsprechender Stelle hervorgehobenen Ableitungen zur Behandlung von Zweiteilchen-Anregungen,
3. Prof. Dr. sc. nat. Friedhelm Bechstedt als betreuender Hochschullehrer.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 18. September 2008