

Bandstrukturrechnungen nach der FP-LAPW-Methode (*Programm Wien97/2K*)

Internes Seminar, 7.1.2003

Caroline Röhr, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg

Inhaltsverzeichnis

- I. Einleitung, elektronische Strukturen von Festkörpern
- II. Rechenverfahren
- III. Beispiele

I. Einleitung: Elektronische Strukturen von Festkörpern

- I. Einleitung: Elektronische Strukturen von Festkörpern
 - Problemstellung
 - Lösungen und deren Darstellung
 - für den eindimensionalen, potentialfreien Fall (PW)
 - 1-dim. Fall mit periodischem Potential (Bloch-Ansatz)
 - 2-dim. Fall
 - Chemische Bindungen und Bandstruktur/Zustandsdichten
- II. Rechenverfahren
- III. Beispiele

Problem

- Lösung des Energieeigenwertproblems für ein System mit N Elektronen und M Kernen
- Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt die Aufspaltung des Hamilton Operators nach

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$$

- mit die Operatoren
 - der kinetischen Energie aller Elektronen

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}$$

- der Coulomb-Wechselwirkung aller Elektronen untereinander

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

- der Coulomb-Wechselwirkung aller Elektronen mit allen Kernen

$$\hat{V}_{en} = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n|}$$

Einteilchen, eindimensional, potentialfrei

- Eigenwertproblem reduziert sich auf:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - E\right)\psi(x) = 0$$

- Lösungen: E-Eigenwerte (Quantenzahl n , Kastenlänge L)

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

- mit der neuen Quantenzahl k (Unabhängigkeit von L !)

$$k = \pm \frac{2\pi}{L} n$$

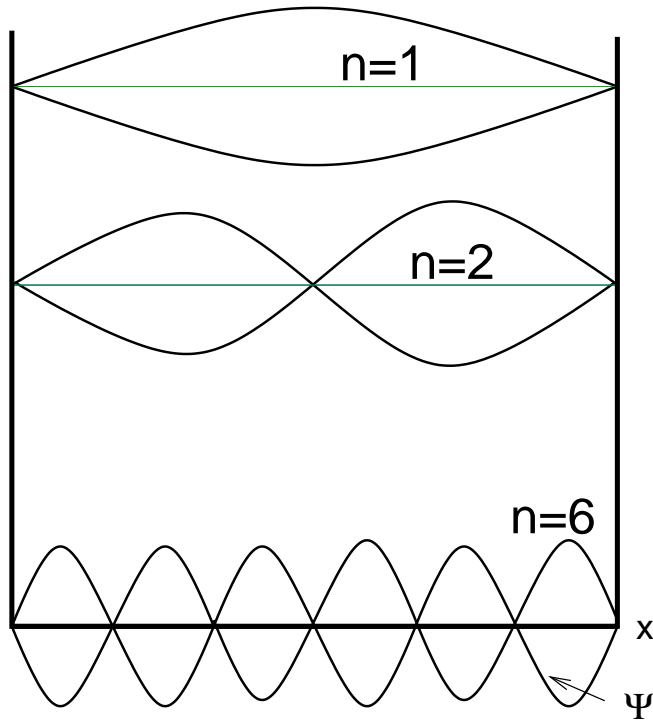
- folgt für die Energieeigenwerte:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

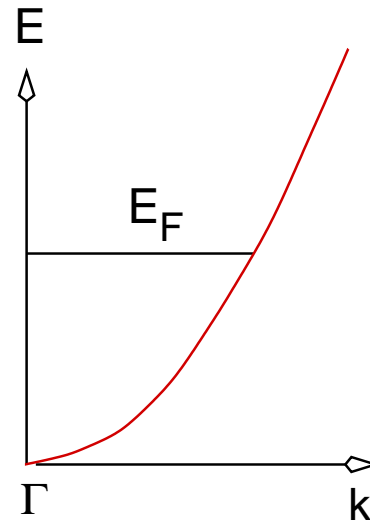
- Lösungen: Eigenfunktionen (zu den Eigenenergien $E(k)$), ebene Wellen, Plane Waves (PW)

$$\psi = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$$

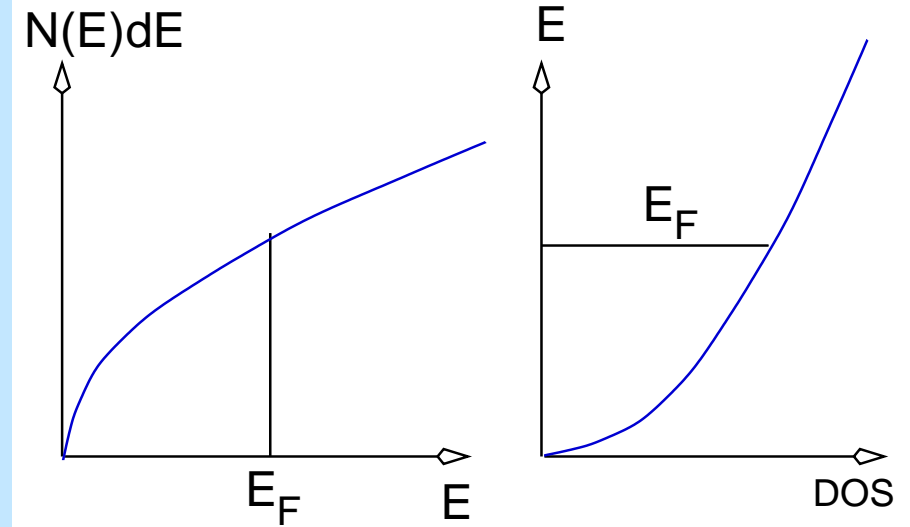
eindimensional, potentialfrei: Darstellung der Lösungen



Eigenfunktionen



Bandstruktur



Zustandsdichte

Bedeutung von k

..... k

- ist eine Quantenzahl
- ist proportional zum Impuls der Elektronen

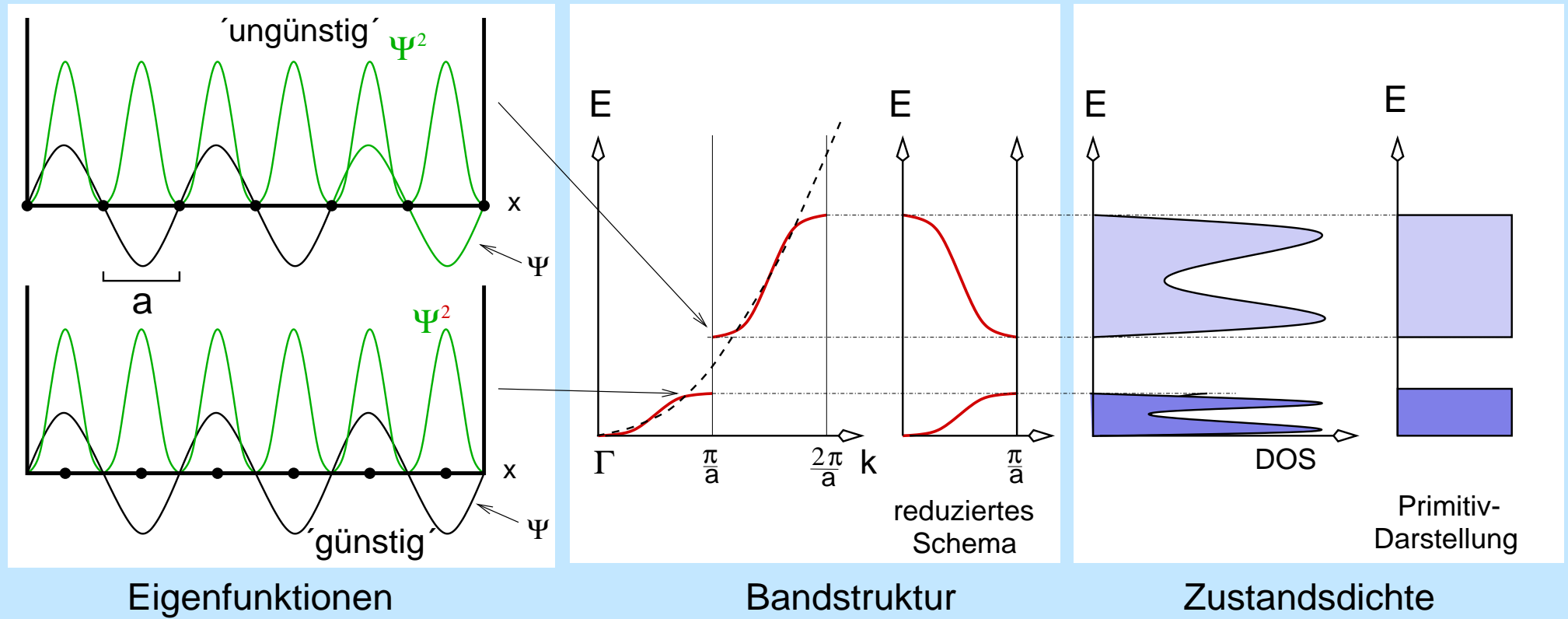
$$p = \hbar k$$

- ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge der PW:

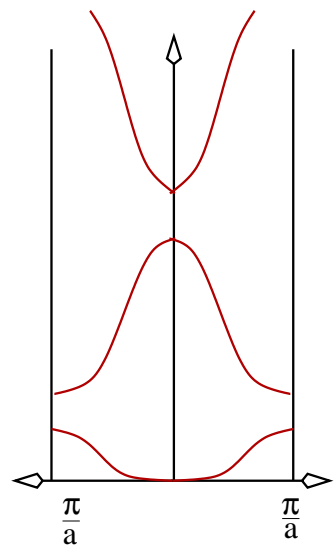
$$k \propto \frac{1}{\lambda}$$

- hat die Einheit einer reziproken Länge
- ist damit ein Vektor, der einen reziproken Raum (k-Raum) aufspannt
- der reziproke Raum ist zentrosymmetrisch

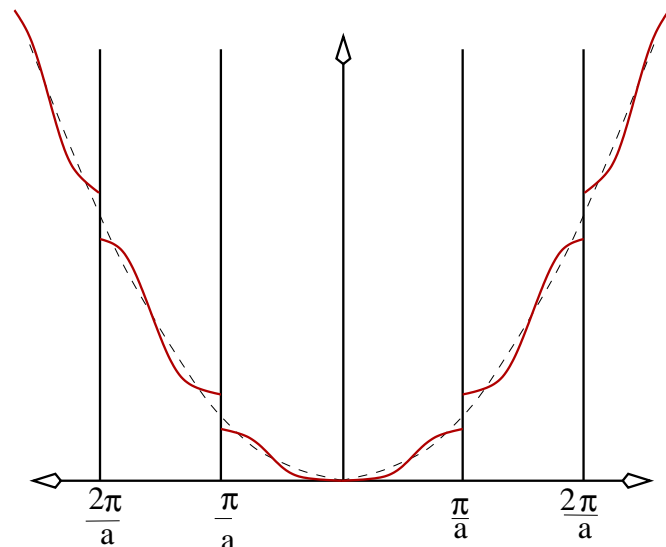
eindimensional, periodische Kernpotentiale



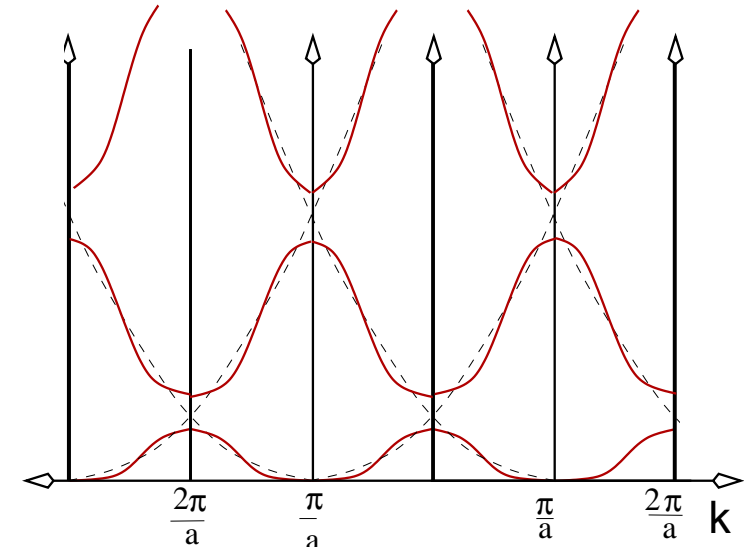
Unterschiedliche Darstellungen der Bandstruktur



reduziertes Schema



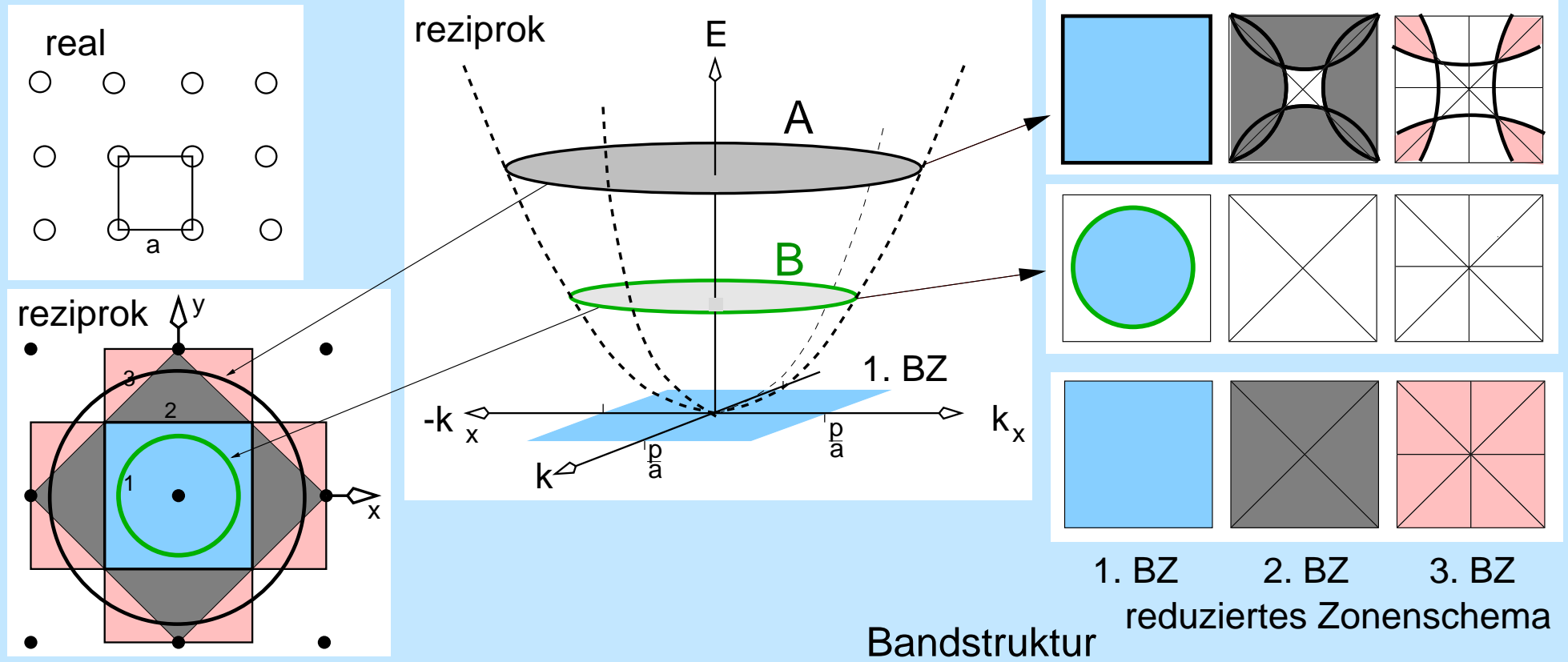
erweitertes Zonenschema



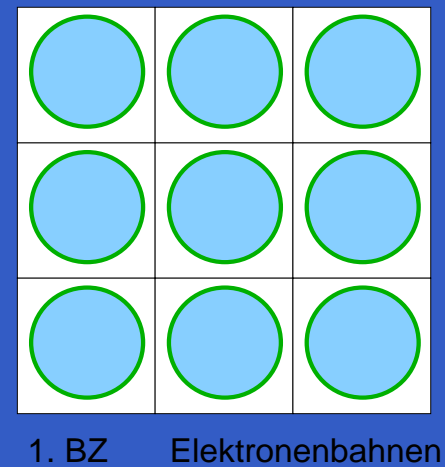
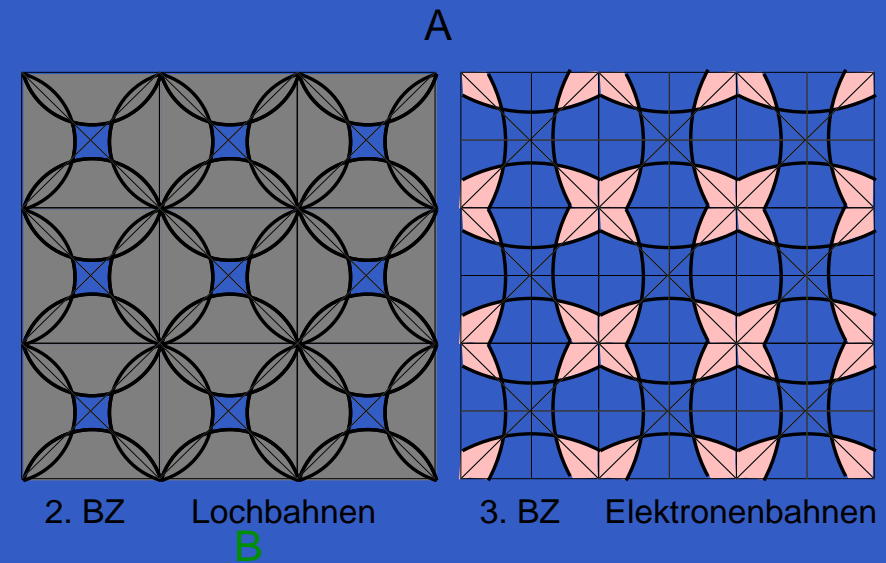
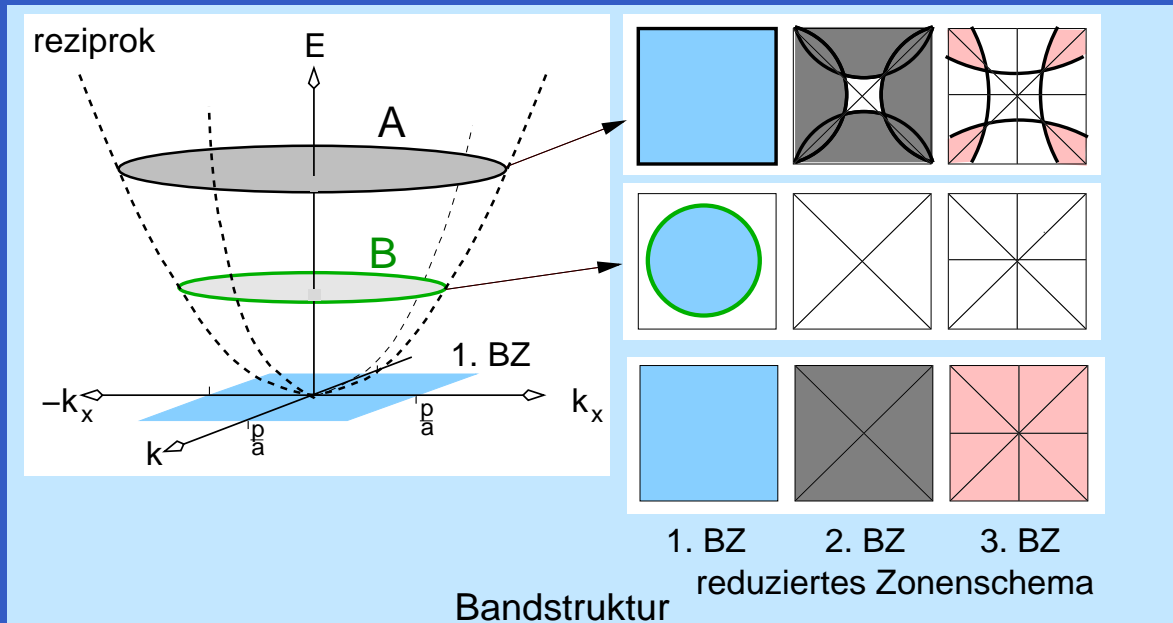
periodisches Zonenschema

reduzierte Schema: Darstellung in der Wigner-Seitz-Zelle = 1. Brillouin-Zone (EZ des k-Raums)

zweidimensional, potentialfrei, periodische Kernanordnung

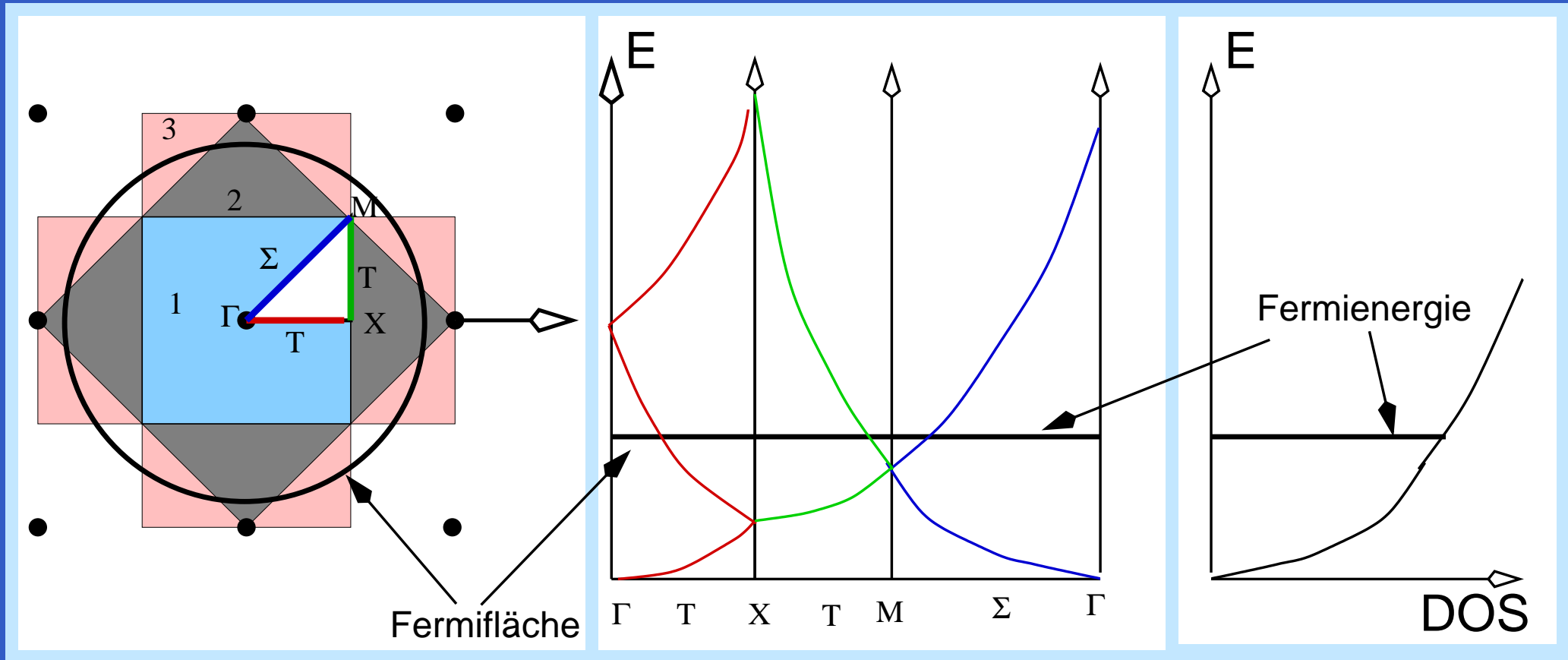


zweidimensional, periodische Kernanordnung



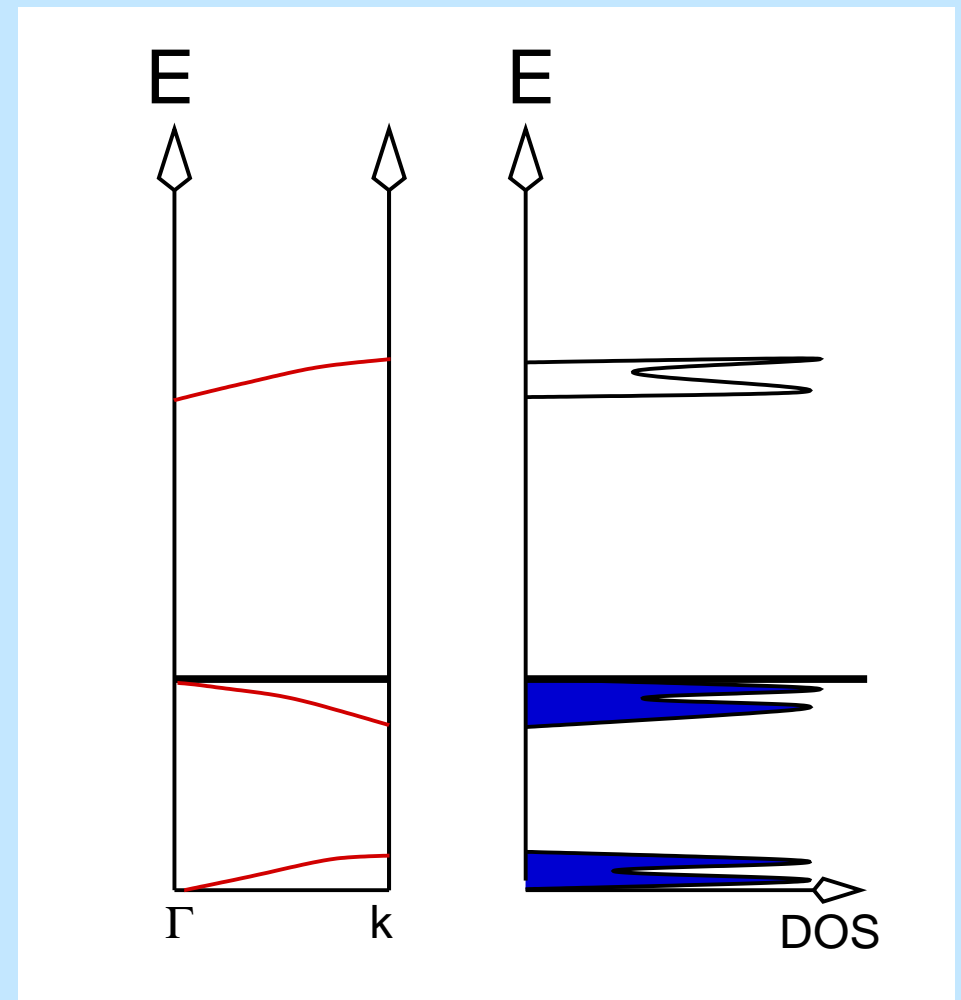
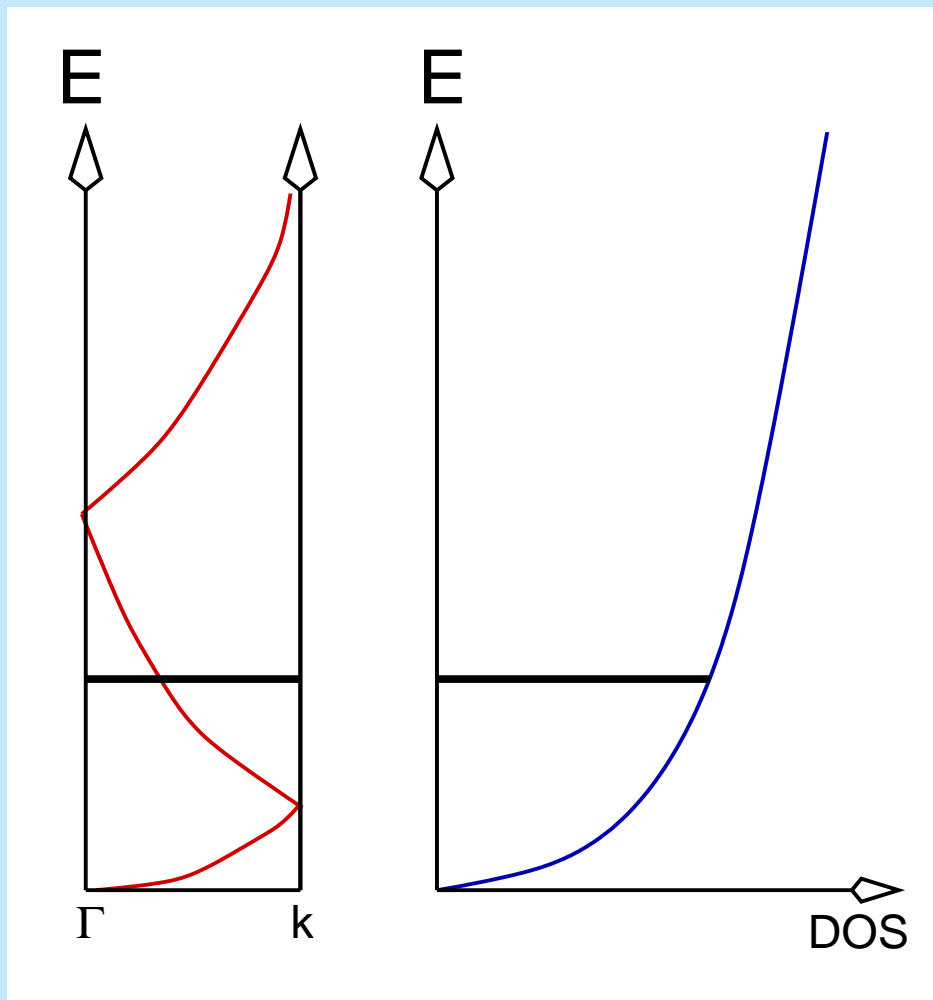
eindimensional, potentialfrei: Graphische Darstellung

Darstellung der Bandstruktur entlang ausgezeichneter Richtungen im k-Raum ('asymmetrische Einheit')

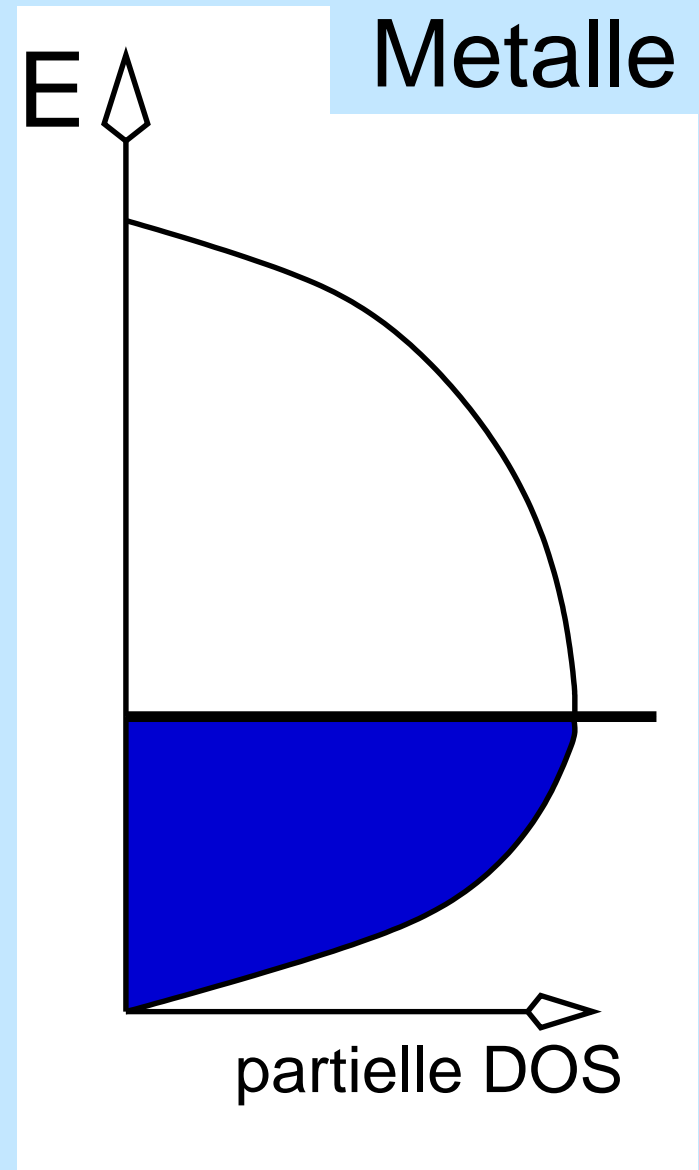
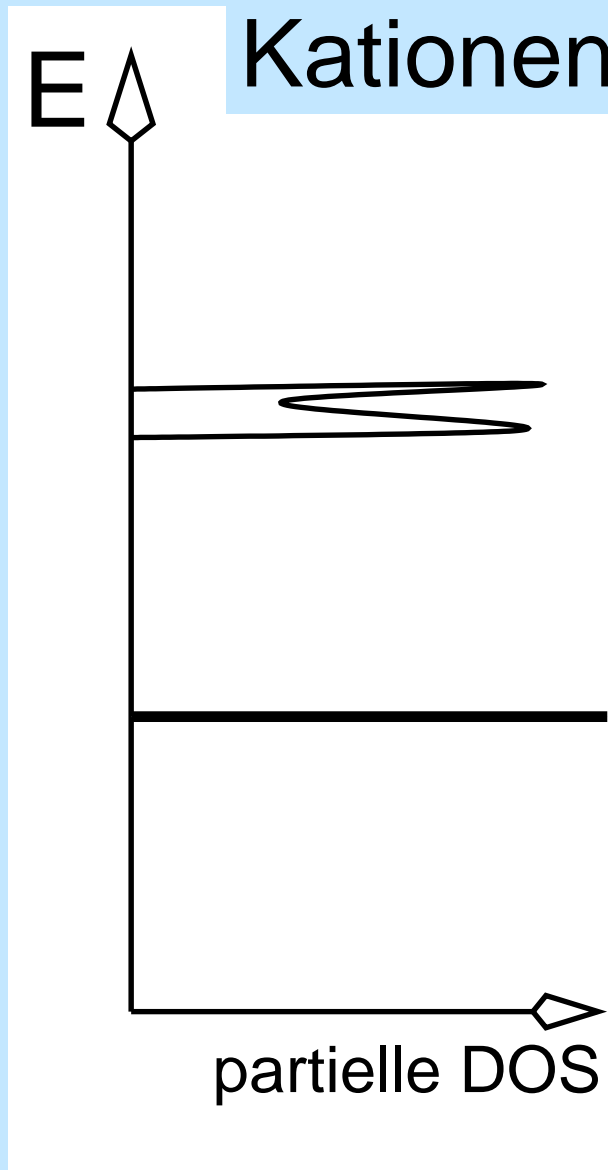
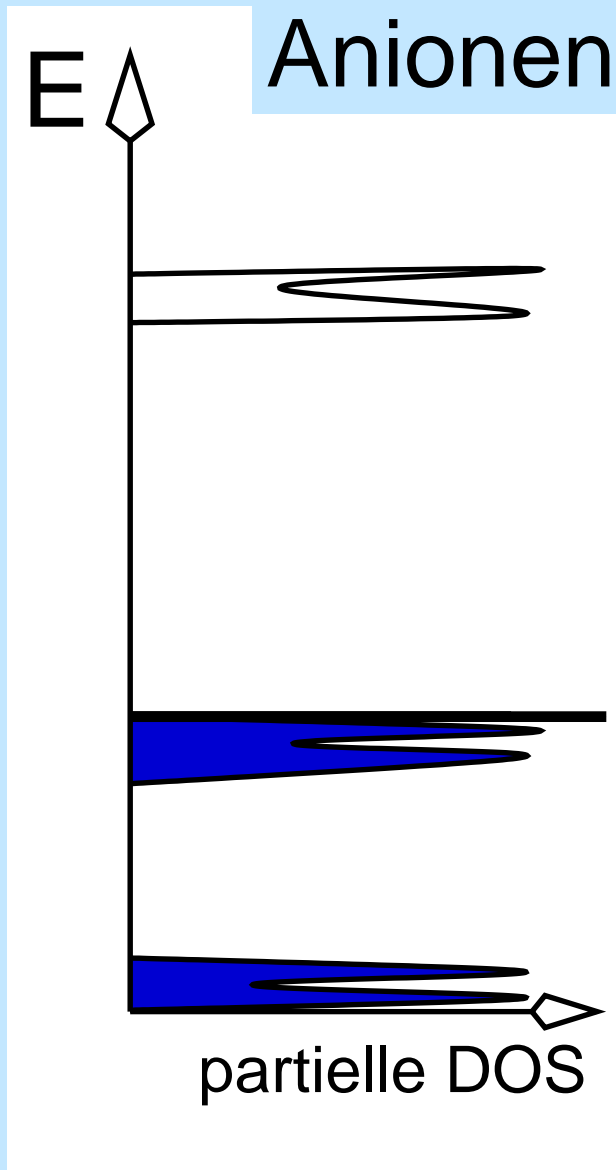


Chemische Bindung I: Bandbreiten (Dispersion)

- große Bandbreiten: metallische Bindung
- kleine Bandbreiten: kovalente/ionische Bindung



Chemische Bindung II: Partielle Zustandsdichten (Ionenkristalle, Metalle)

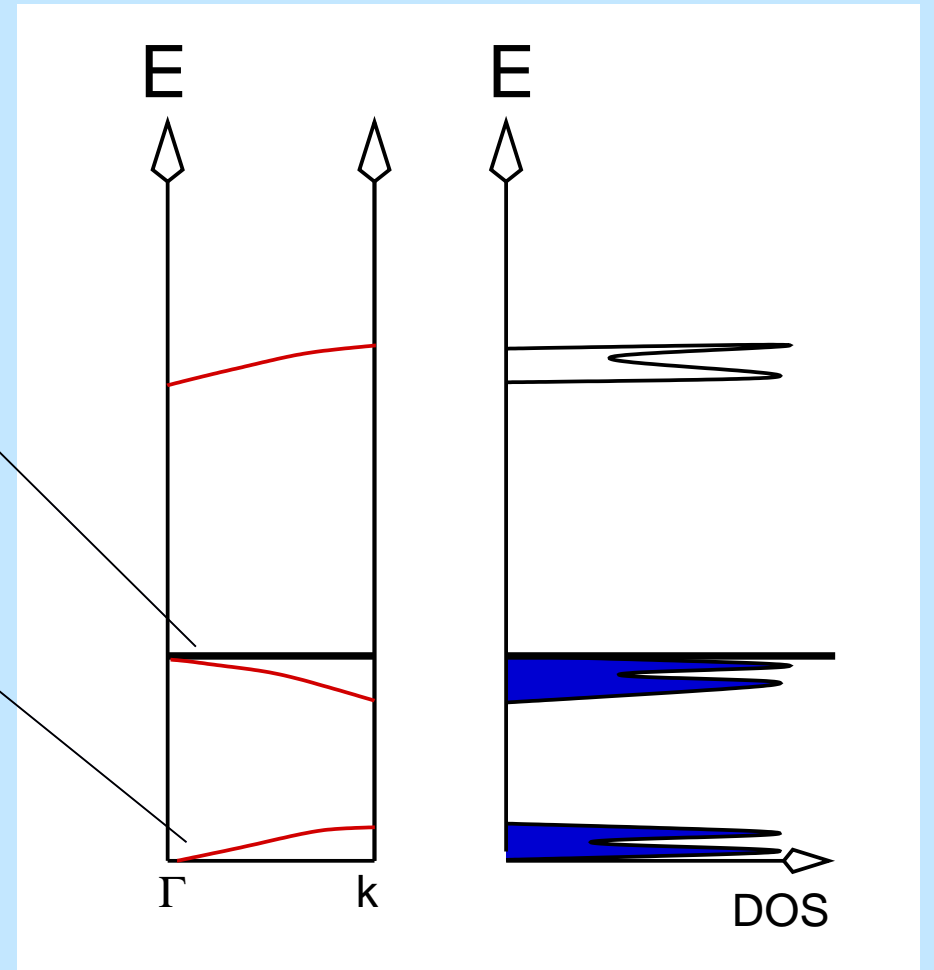
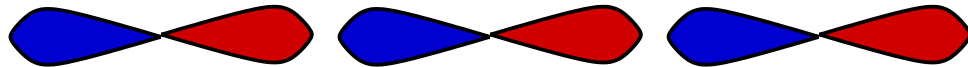


Chemische Bindung III: Totale DOS (kovalente Bindung)

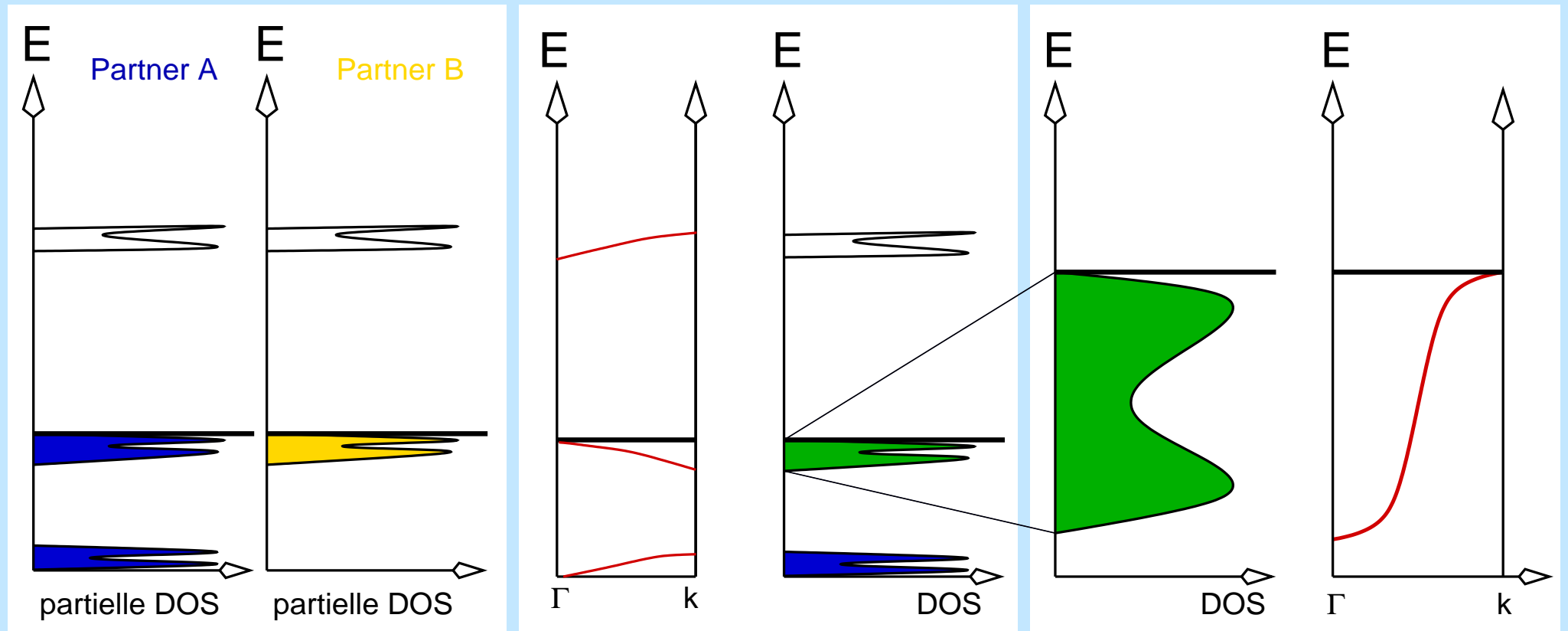
fallend: bindend



steigend: antibindend



Chemische Bindung IV: Partielle Zustandsdichten (kovalente Bindung)



- I. Einleitung, elektronische Strukturen von Festkörpern
- II. Rechenverfahren
 - Übersicht über die verschiedenen Ansätze
 - Prinzip der FP-(L)APW-Methode
 - Dichtefunktional-Theorie
 - LDA-Näherung
 - Muffin-Tin/FP
 - LAPW
 - Programm Wien
 - Vorbereitung der Rechnung (Struct-Gen., NN, LSTART, DSTART)
 - SCF-Zyklen (LAPW0, LAPW1, LAPW2, MIXER)
 - Ergebnisse
 - totale und partielle DOS
 - BS
 - weitere Eigenschaften
- III. Beispiele

Ab-initio BS-Rechnungen: Gemeinsamkeiten aller Verfahren

- Parameterfrei
- Born-Oppenheimer-Näherung (Grundzustand, $T = 0$ K)

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$$

- periodische Randbedingungen (Basisfunktionen sind Blochwellen):

$$\Psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}r}$$

- Lösung des Eigenwertproblems der Energie

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Ansatz: Ψ als Linearkombinationen von Basisfunktionen

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{kn}$$

- SCF-Berechnung der Parameter c_n

Ansätze bei den einzelnen Verfahren

● Basisfunktionen (Ψ)

- Configuration-Interaction (CI): Ψ sind LC von Slater-Determinanten
 - als BS-Methode extrem aufwendig
- Hartree-Fock (HF): Ψ sind Slater-Determinanten von Einteilchenfunktionen
 - für FK ungenau
- Tight-Binding (TB): Ψ sind LC von Einteilchenwellenfunktionen
 - Linearisierte Verfahren (z.B. LAPW, LMTO, ASW): TB mit energieunabhängigen Basisfunktionen

● Potentiale

- reine Plane Waves (PW): gesamten FK besteht aus ebenen Wellen (extrem aufwendig)
- Muffin-Tin (MT): FK geteilt in Kugeln um die Atome und Zwischenraum (Augmentierung der Basisfunktionen am Kugelrand)
 - LMTO/ASW: ASA-Näherung (überlappende Kugeln) Kugelsymmetrie innerhalb des Core, konstantes Potential dazwischen (Andersen, Kübler)
 - Augmented Plane Wave (APW): nicht überlappende Atomkugeln, dazwischen ebene Wellen
 - Full-Potential (FP): Kristallsymmetrie auch in den Atomkugeln voll berücksichtigt

● Berücksichtigung der Austausch/Korrelations-WW

- HF und CI: durch Slaterdeterminaten berücksichtigt (\mapsto Bandlücken bis ca. 50 % zu groß)
- Dichtefunktionaltheorie DFT mit LDA (\mapsto Bandlücken bis ca. 50 % zu klein)

● \rightarrow WIEN97/2k: TB-FP-LAPW-(lo)-DFT-Verfahren mit LDA- bzw. GGA-Näherung \leftarrow

Basisfunktionen in WIEN

- MT: Teilung des Kristalls in nicht überlappende Kugeln:
 - außerhalb der Kugeln ebene Wellen (PW)
 - innerhalb der Kugeln: Einelektronenwellenfunktionen
 - mit radialem und Winkelabhängigen Teil (FP)
 - nach Valenz- und Core-Zuständen differenziert

Rechnung: Selbstkonsistenz-Verfahren (Raleigh-Ritz-Variationsverfahren)

- Wahl der Basisfunktionen (LSTART und KGEN)
- Berechnung der Startdichte (DSTART)
- Berechnung des Operator \hat{H}_{KS} aus dieser Dichte (LAPW0)
- Lösung des Eigenwertproblems mit \hat{H}_{KS} (LAPW1)
- Berechnung der neuen Valenzzustands-Dichte $\rho_{val,neu}$ (LAPW2)
- Addition von ρ_{val} und ρ_{core}
- Vergleich von ρ_{neu} und ρ_{alt} (Mixer)
- Test auf Selbstkonsistenz (Charge distance)
- ggf. neuer Beginn bei 3.

- Theorem von Hohenberg/Kohn (1964) und Kohn/Sham (1965):
- Die exakte Grundzustandsdichte eines Systems aus N-Elektronen

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r})$$

- ergibt sich, wenn die Einteilchenwellenfunktionen diejenigen N der energetisch niedrigsten Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung $\hat{H}_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ sind.
- Der Operator \hat{H}_{KS}

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_o + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}$$

- hängt wegen

$$\hat{V}_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{bzw.} \quad \hat{V}_{ext} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

- nur ab von der Elektronendichte und dem Austauschkorrelations-Potential V_{xc} :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

Lokale Dichtenäherung (LDA)

- Annahmen für V_{xc} ,
- die sich aus der Tatsache ergeben,
- daß sich die Elektronendichte räumlich nur langsam ändert.

- Methode: TB-FP-LAPW-(lo)-DFT-Verfahren mit LDA- bzw. GGA-Näherung
- Autoren: Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Joachim Luitz
- Code: Fortran mit Unix-Skripten
- Frontend: tcl/tk/blt- bzw. web (verteiltes Rechnen implementiert)
 - !!
- Voraussetzungen: sh, fortran-Compiler; tcl/tk/blt; gnuplot
- Tools: XcrySDen (Tone Kokalj)
 - !!

- I. Einleitung, elektronische Strukturen von Festkörpern
- II. Rechenverfahren
- III. Beispiele
 - Ca ($Fm\bar{3}m$, fcc, Metall)
 - CaO ($Fm\bar{3}m$, NaCl; Salz)
 - GaAs ($F\bar{4}3m$, Zinkblende; kovalenter FK)

Beispiel Ca: Input I

File ca.struct

```
Ca, fcc
F LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 1 225 Fm-3m
MODE OF CALC=RELA
10.605147 10.605147 10.605147 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM= 1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 1 ISPLIT= 2
Ca1 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 3.0000 Z: 20.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
48 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
1 0 0 0.0000000
0-1 0 0.0000000
.....
```

File ca.in0

```
TOT 13 (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)
NR2V (R2V)
```

Beispiel Ca: Input II

File ca.inst

```
Ca 1
Ar 1 5
4,-1,1.0 N
4,-1,1.0 N
****      End of Input
```

File ca.in1

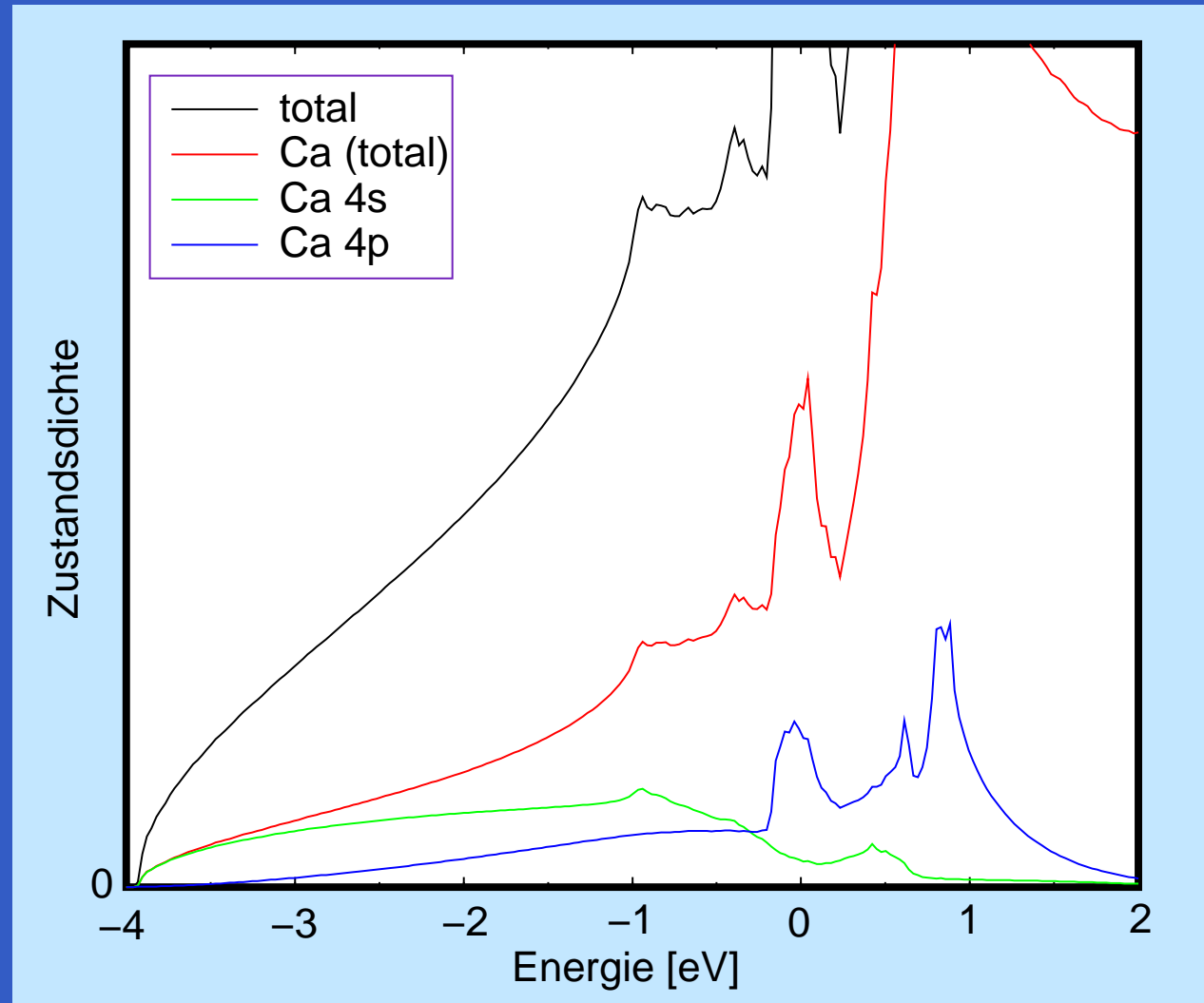
```
WFFIL          (WFPRI, SUPWF)
 8.00          10      4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
0.30      4      (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
0      0.30      0.000 CONT
0      -3.16      0.005 STOP
1      -1.75      0.010 CONT
1      0.30      0.000 CONT
K-VECTORS FROM UNIT:4      -7.0      1.5      emin/emax window
```

Interaktiv

 Zahl der k-Punkte (gesamt BZ): 25000

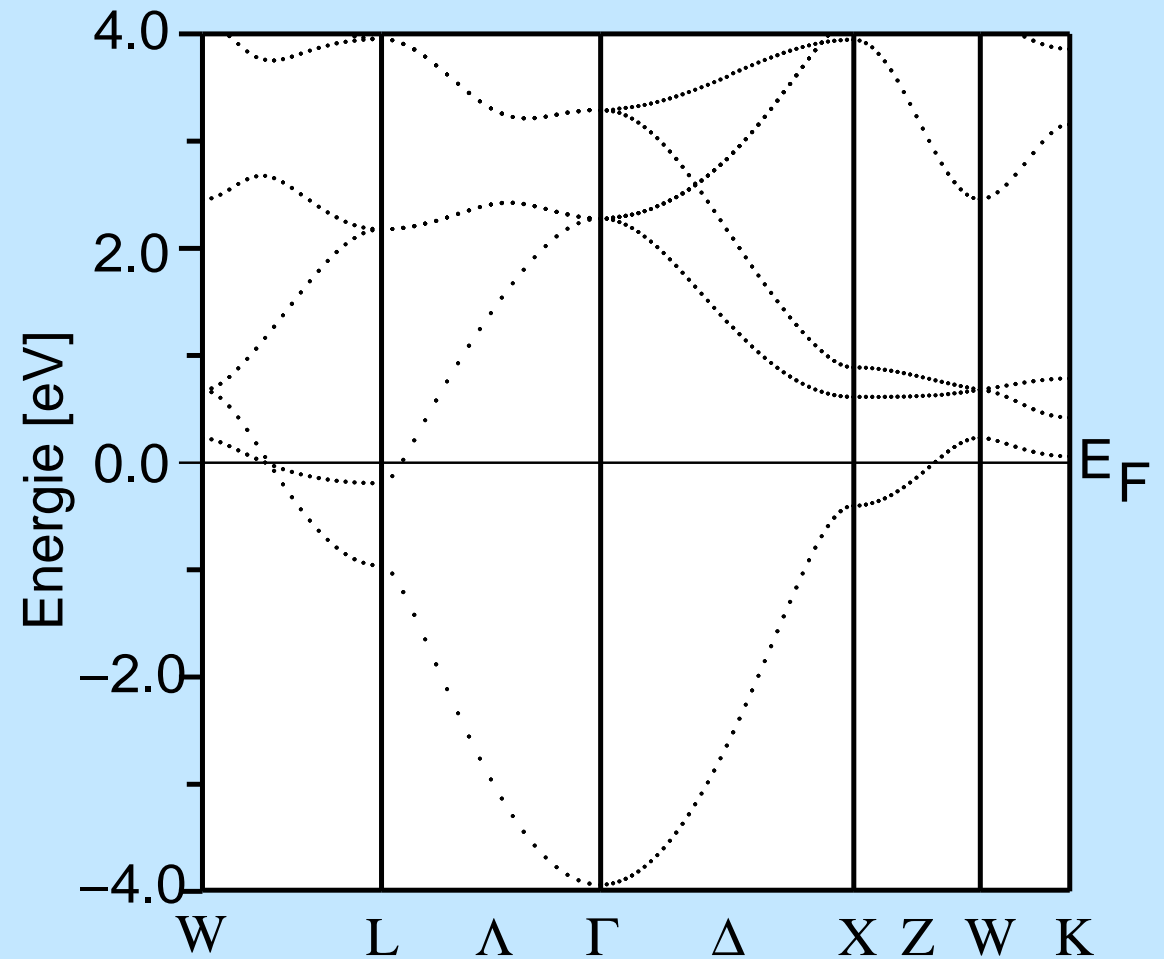
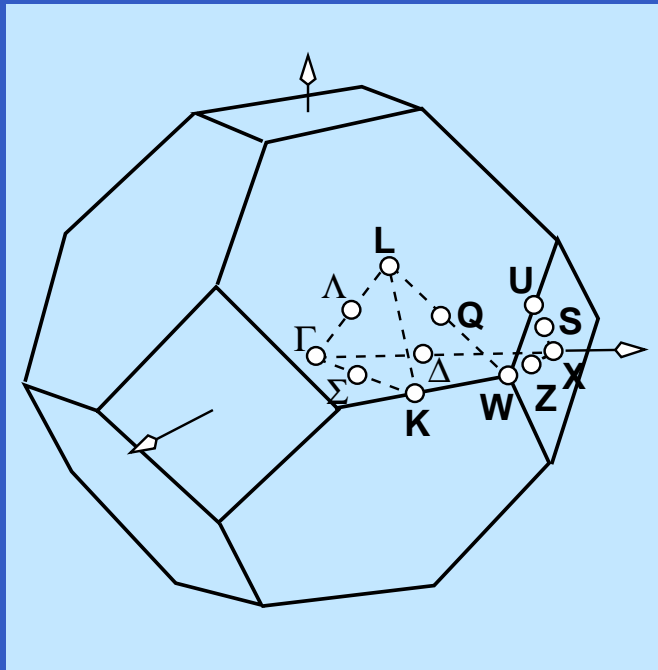
Beispiel Ca: Zustandsdichten

- totale = partielle DOS von Ca
- keine Bandlücke
- große Dispersionen
- 4s fast vollst. besetzt
- Überlappung von 4s und 4p



Beispiel Ca: Bandstruktur

- große Dispersionen
- keine Bandlücke
- 4s besetzt, von Γ steigend
- 4p schwach besetzt
- $E \sim k^2$ für s Unterkante
- $E \sim -k^2$ für s Oberkante
- spezielle k-Punkte:



Beispiel CaO: Input I

 File cao.struct

```
CaO
F  LATTICE,NONEQUIV.  ATOMS:  2                225  Fm-3m
MODE OF CALC=RELA
  9.068799  9.068799  9.068799  90.000000  90.000000  90.000000
ATOM=  1:  X=0.00000000  Y=0.00000000  Z=0.00000000
          MULT= 1          ISPLIT= 2
Ca1      NPT=  781  R0=0.00005000  RMT=    2.0000  Z:  20.0
LOCAL ROT MATRIX:    1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM=  2:  X=0.50000000  Y=0.50000000  Z=0.50000000
          MULT= 1          ISPLIT= 2
O 1      NPT=  781  R0=0.00010000  RMT=    2.1000  Z:   8.0
LOCAL ROT MATRIX:    1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000

  48      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
  1  0  0  0.0000000
.....
```

Beispiel CaO: Input II

File cao.in0

```
TOT    13      (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)
NR2V   (R2V)
```

File cao.inst

```
Ca 1
Ar 1 5
4,-1,1.0 N
4,-1,1.0 N
O 1
He 3 5
2,-1,1.0 N
2,-1,1.0 N
2, 1,1.0 N
2, 1,1.0 N
2,-2,2.0 N
2,-2,0.0 N
****      End of Input
```

Beispiel CaO: Input III

File cao.in1

```
TOT          (TOT, FOR, QTL, EFG, FERMI )
          -9.0      16.0          EMIN, NE
TETRA      0.000          (GAUSS, ROOT, TEMP, TETRA, ALL      eval)
  0 0 4 0 4 4 6 0 6 4
  0 0 4 0 4 4 6 0 6 4
  10.          GMAX
FILE          FILE/NOFILE  write recprlist
```

Interaktiv

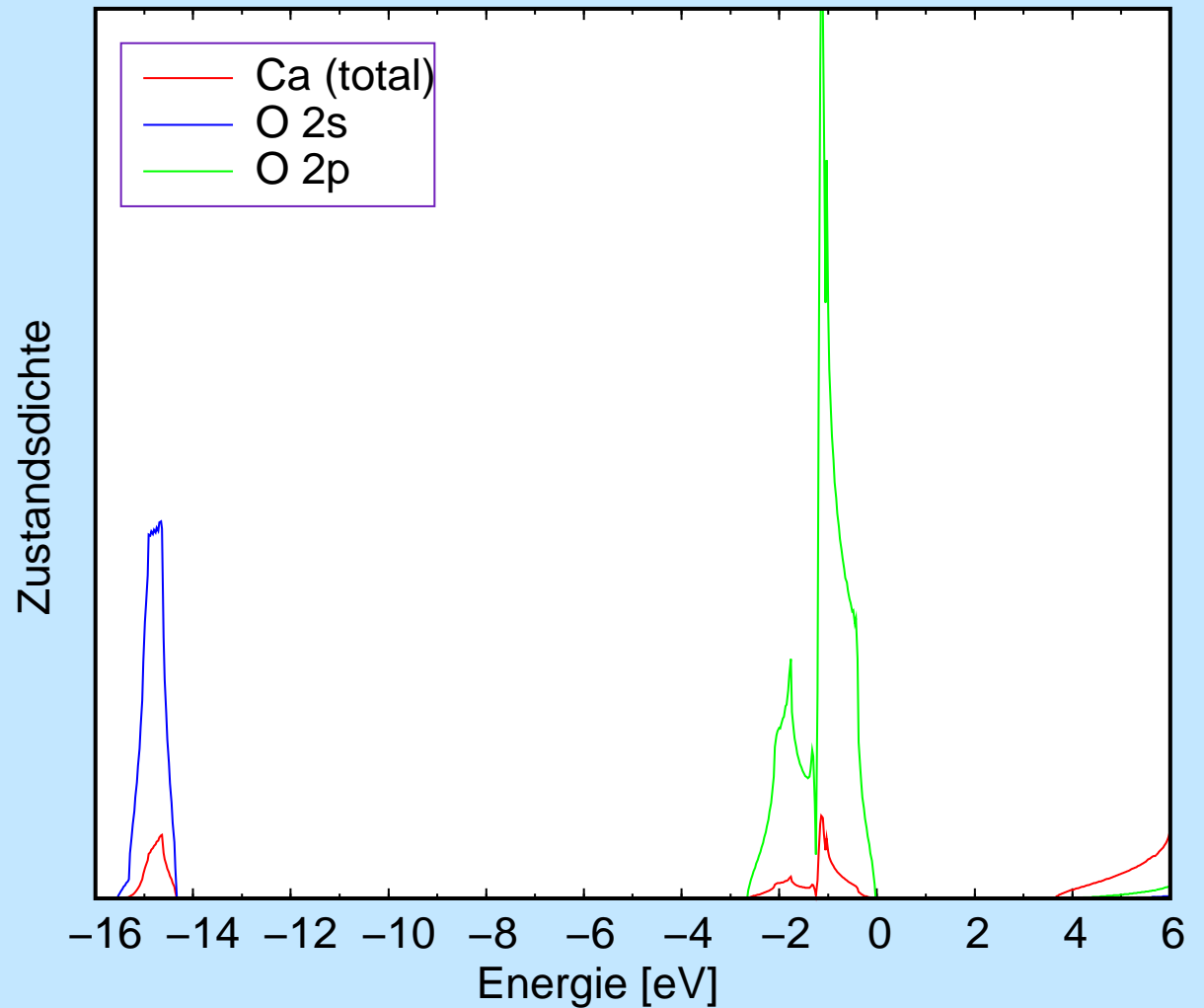
- Zahl der k-Punkte (gesamte BZ): 25000

Rechenzeit (1 Proz. Pentium mit 1 GHz)

- ca. 20 min. (6 SCF-Zyklen)

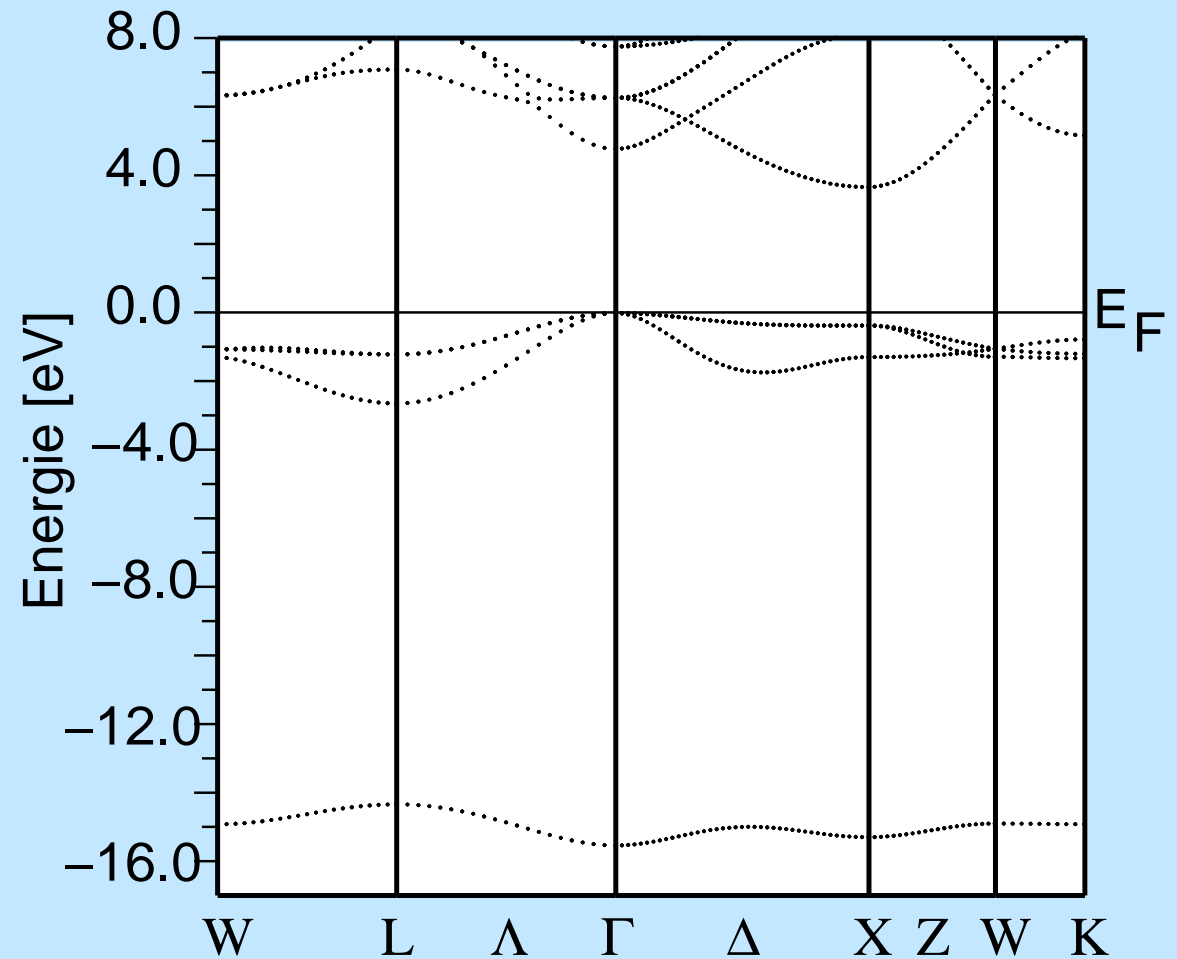
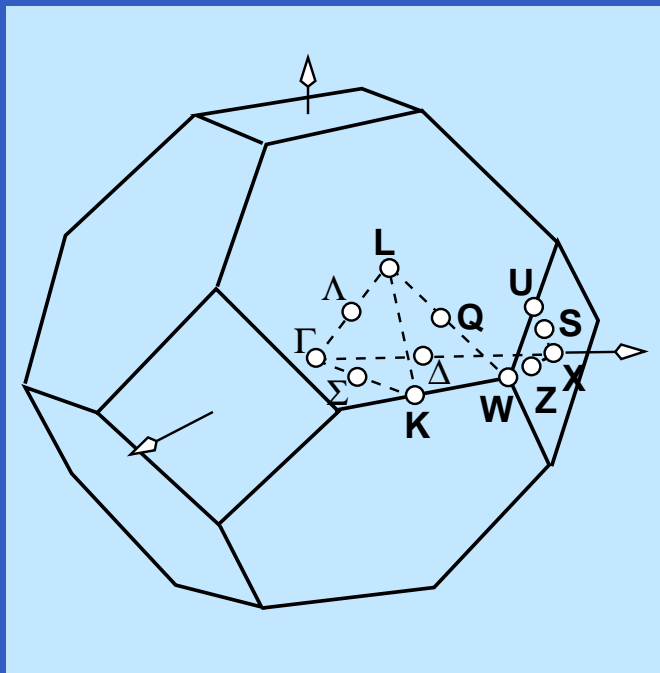
Beispiel CaO: Zustandsdichten

- O 2s und 2p besetzt
- VB mit O-2p Charakter
- LB: Ca-Zustände
- BL: 3.8 eV



Beispiel CaO: Bandstruktur

- kleine Dispersionen
- indirekte BL: 3.8 eV
- optische BL: 4.8 eV
- optische BL_{exp} : 7.0 eV
- VB: O-2p-Charakter
- LB-Charakter = $f(k\text{-Raum})$
- 1. BZ und spezielle k-Punkte:



Beispiel GaAs: Input I

File gaas.struct

```
GaAs
F   LATTICE,NONEQUIV.  ATOMS:  2                216 F-43m
MODE OF CALC=RELA
 10.408616 10.408616 10.408616 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM=  1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
      MULT= 1          ISPLIT= 2
Ga1      NPT=  781  R0=0.00005000 RMT=    2.1000  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:    1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM=  2: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000
      MULT= 1          ISPLIT= 2
As1      NPT=  781  R0=0.00005000 RMT=    2.1000  Z: 33.0
LOCAL ROT MATRIX:    1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000

 24      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
1 0 0 0.0000000
.....
```

File gaas.in0

```
TOT   13      (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)
NR2V      (R2V)
```

Beispiel GaAs: Input II

 File gaas.inst

```
Ga 1
Ar 4 5
3, 2,2.0 N
3, 2,2.0 N
3,-3,3.0 N
3,-3,3.0 N
4,-1,1.0 N
4,-1,1.0 N
4, 1,1.0 N
4, 1,0.0 N
As 1
Ar 5 5
3, 2,2.0 N
3, 2,2.0 N
3,-3,3.0 N
3,-3,3.0 N
4,-1,1.0 N
4,-1,1.0 N
4, 1,1.0 N
4, 1,0.0 N
4,-2,2.0 N
4,-2,0.0 N
```

```
**** End of Input
```

Beispiel GaAs: Input III

File gaas.in1

```
WFFIL          (WFPRI, SUPWF)
 8.00          10      4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
0.30          4          (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
0  0.30        0.000 CONT
0 -3.16        0.005 STOP
1 -1.75        0.010 CONT
1  0.30        0.000 CONT
0.30          3          (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
0 -1.55        0.010 CONT
0  0.30        0.000 CONT
1  0.30        0.000 CONT
K-VECTORS FROM UNIT:4      -7.0      1.5      emin/emax window
```

Interaktiv

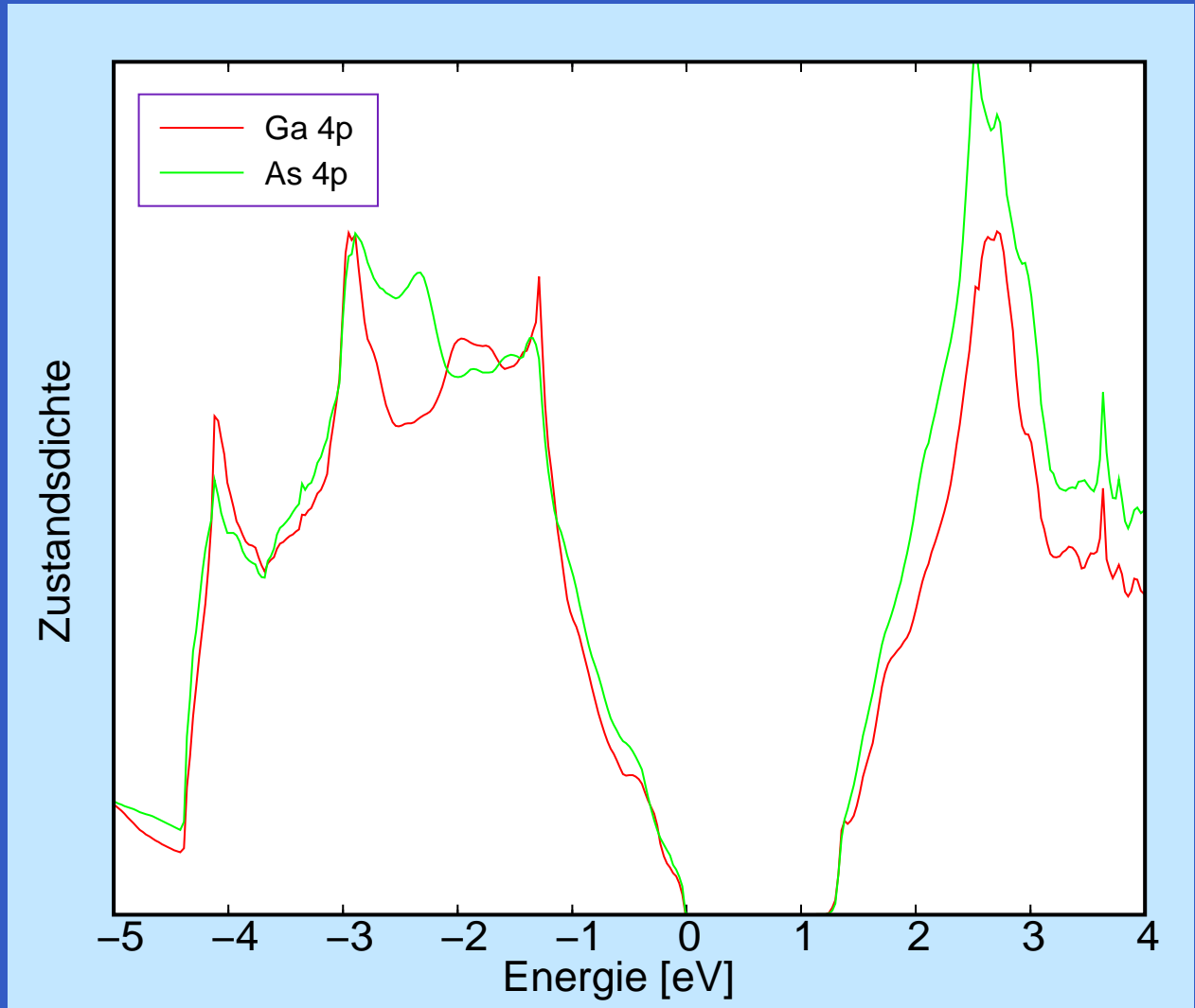
- Zahl der k-Punkte (gesamt BZ): 25000

Rechenzeit (1 Proz. Pentium mit 1 GHz)

- ca. 120 min. (7 SCF-Zyklen)

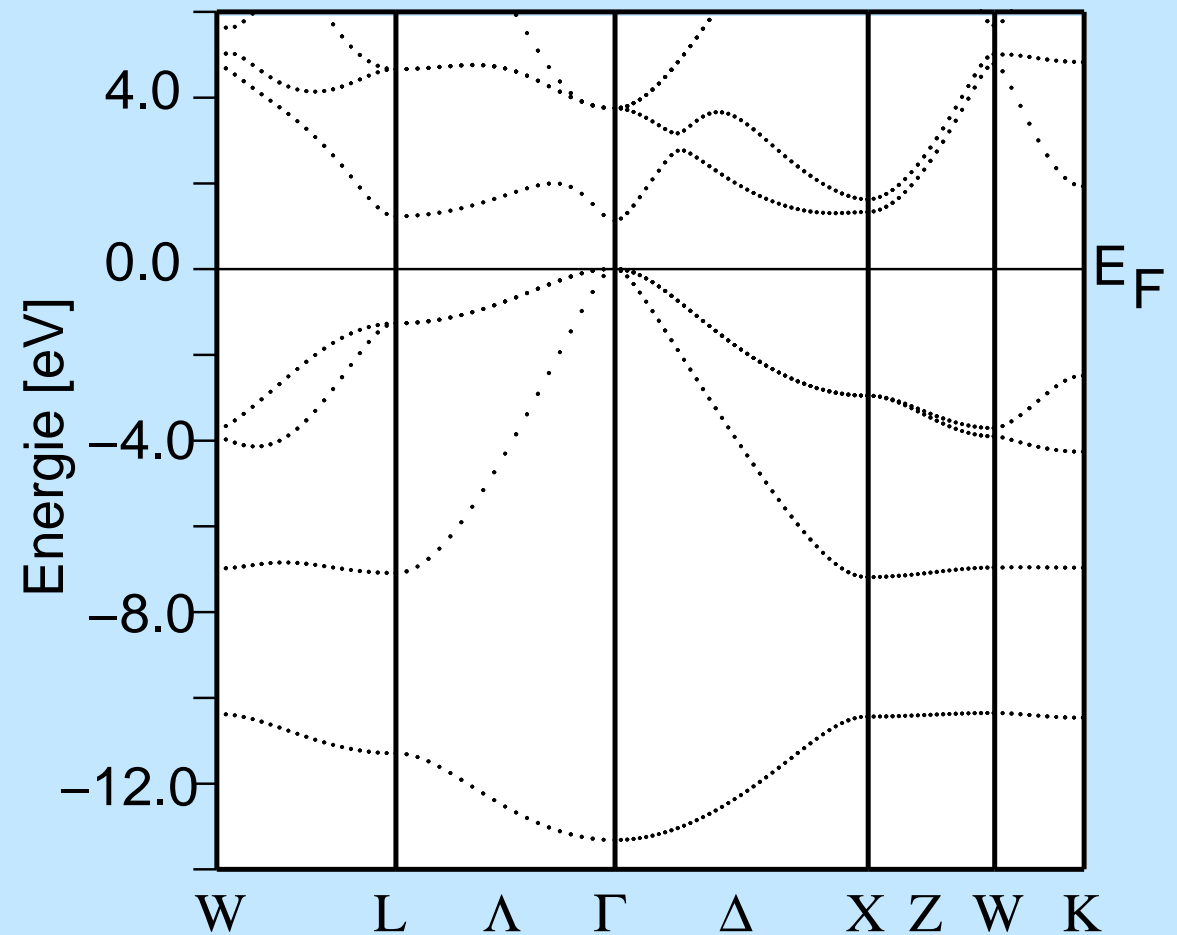
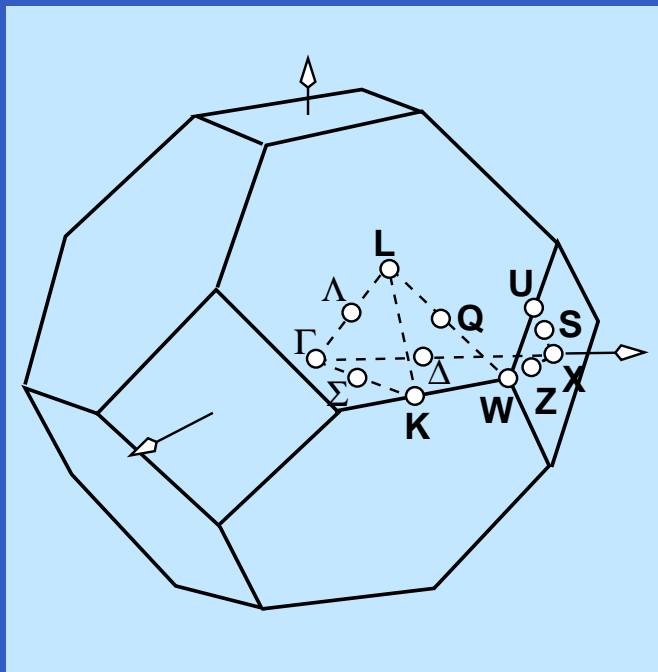
Beispiel GaAs: Zustandsdichten

- Bandlücke 1.3 eV
- VB mit mittlerer Dispersion
- Ga-4s bei ca. -15 eV
- As-4s bei ca. -12 eV
- Überlappung mit 4p von As/Ga
- kovalente Bindung

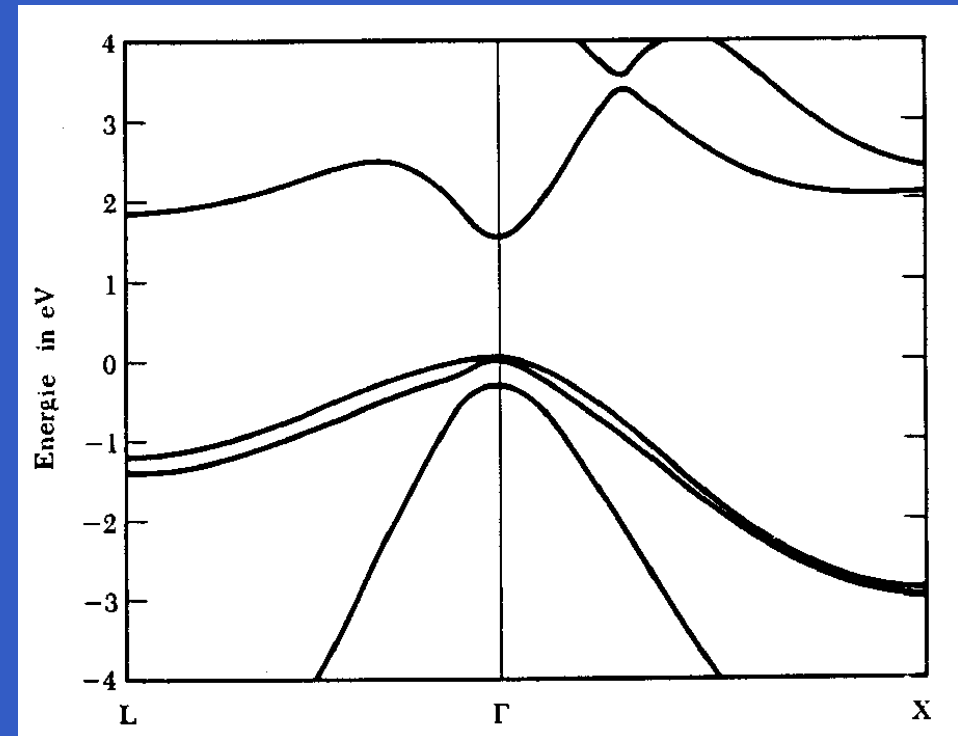
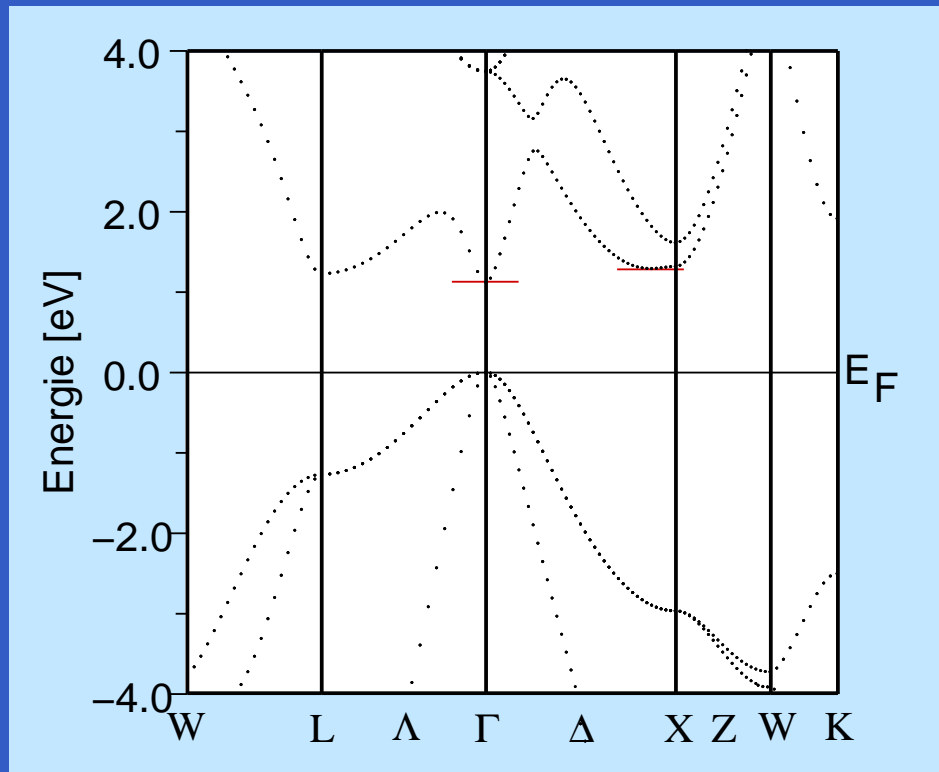


Beispiel GaAs: Bandstruktur (Gesamtansicht)

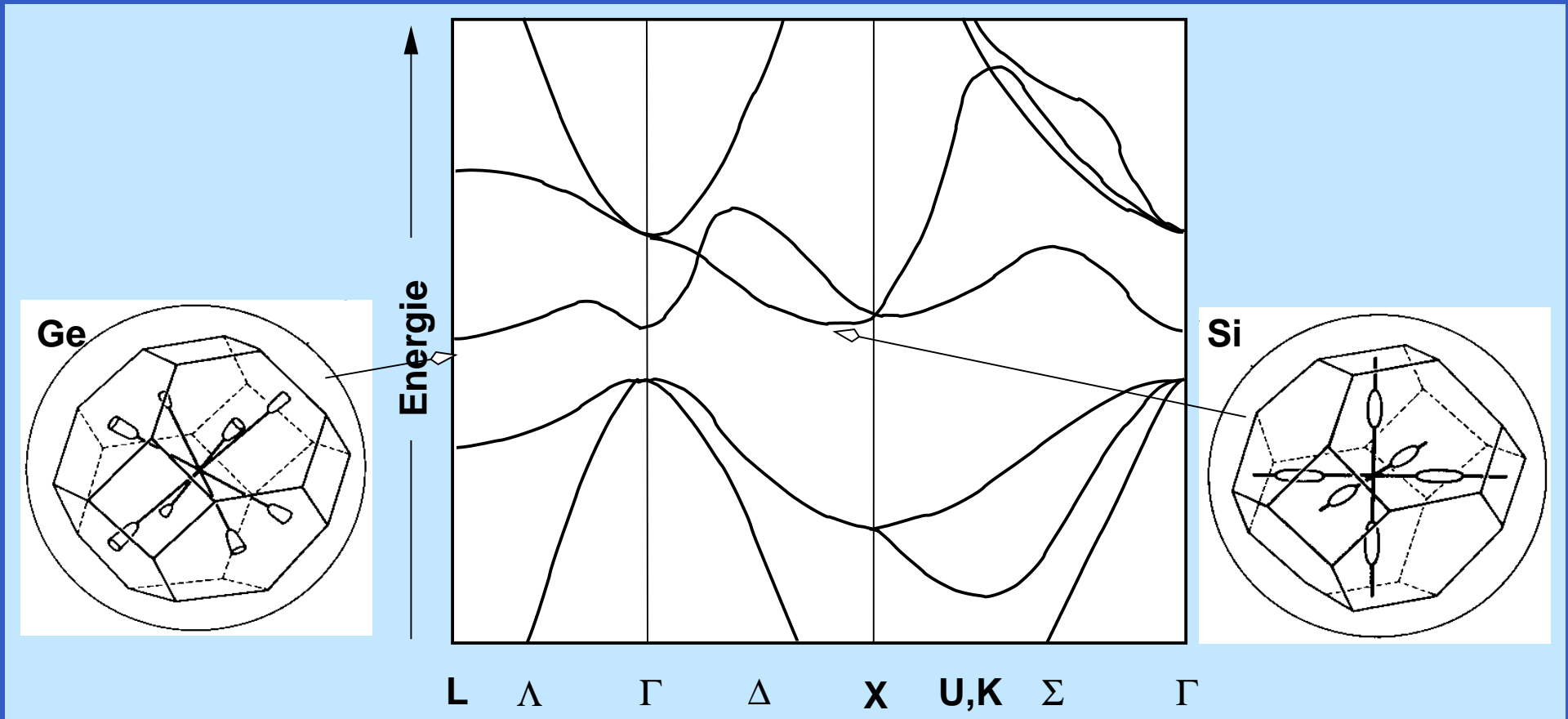
- mittlere Dispersionen
- direkte (!) BL bei Γ
- BL: 1.3 eV
- $BL_{\text{exp.}} = 1.43$ eV
- VB: Si+As-4p-Charakter
- VB: bei p-GaAs: schwere + leichte Löcher
- BZ und spezielle k-Punkte



Beispiel GaAs: Bandstruktur (Vergleich mit Literatur)



Halbleiter mit Diamant-Struktur: Allgemeine Bandstruktur



Zusammenfassung

- Basics elektronischer Strukturen kristalliner Festkörper
- WIEN97/2k
 - ermöglicht
 - ab-initio (parameterfrei)
 - auf relativ hohem Niveau (DFT, APW, FP)
 - mit relativ geringer Rechenpower (1 Proz., 2 GHz, 2G)
 - einigermaßen schnell
 - relativ einfach (Frontend) und
 - für kleine bis mittelgroße Systeme
 - die Bestimmung (und die Darstellung) von
 - Bandstrukturen
 - Zustandsdichten
 - Elektronendichten
 - EFG, optischen Eigenschaften, ELNES, Röntgenspektren, usw.
- Beispiele für typische Festkörper mit unterschiedlicher chemischer Bindung
 - Ca
 - CaO
 - GaAs