

**MASTER**

**GW berekeningen van de effecten van elektron-elektron interacties in silicium**

Stoof, T.H.

*Award date:*  
1993

[Link to publication](#)

**Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

411753

*GW* berekeningen van de effecten van  
elektron-elektron interacties in silicium.

T.H. Stoof.

Verslag van een afstudeeronderzoek verricht in de periode van oktober 1992 tot augustus 1993 bij de Vakgroep Theoretische Natuurkunde.

Afstudeerbegeleider: Dr. P.A. Bobbert.

Afstudeerhoogleraar: Prof. dr. W. van Haeringen.

### Der Aufbruch.

Ich befahl mein Pferd aus dem Stall zu holen. Der Diener verstand mich nicht. Ich ging selbst in den Stall, sattelte mein Pferd und bestieg es. In der Ferne hörte ich eine Trompete blasen, ich fragte ihn, was das bedeute. Er wuste nichts und hatte nichts gehört. Beim Tore hielt er mich auf und fragte: »Wohin reitest du, Herr?« »Ich weiß es nicht«, sagte ich, »nur weg von hier, nur weg von hier. Immerfort weg von hier, nur so kann ich mein Ziel erreichen.« »Du kennst also dein Ziel?« fragte er. »Ja«, antwortete ich, »ich sagte es doch: »Weg-von-hier«, das ist mein Ziel.« »Du hast kein Eßvorrat mit«, sagte er. »Ich brauche keinen«, sagte ich, »die Reise ist so lang, daß ich verhungern muß, wenn ich auf dem Weg nichts bekomme. Kein Eßvorrat kan mich retten. Es ist ja zum Glück eine wahrhaft ungeheuere Reise.«

Franz Kafka.

# Samenvatting

Tijdens dit afstudeeronderzoek zijn zogenaamde *GW* correcties op bandstructuren van silicium berekend. Deze *GW* bandstructuren kunnen op verschillende manieren worden berekend en twee veel gebruikte uitgangspunten voor deze berekeningen waar ook tijdens dit onderzoek mee is gewerkt zijn de *Local Density Approximation* (LDA) en de *Empirical Pseudopotential Method* (EPM).

LDA heeft als voordeel dat hij *ab initio* is en goede golffuncties oplevert maar nadelig is het feit dat de LDA energieën slecht overeenkomen met experimentele waarden. EPM energieën daarentegen zijn veel beter (de EPM parameters zijn namelijk zodanig aangepast dat de energieën kloppen met het experiment) maar de EPM golffuncties zijn weer slechter dan de LDA golffuncties.

Bovendien moeten er in een LDA berekening vaak meer vlakke golven worden meegenomen (grotere matrices) om goed uitgeconvergeerde resultaten te verkrijgen dan wanneer van EPM wordt uitgegaan. De EPM berekeningen convergeren dus sneller.

Omdat de *GW* berekeningen niet zelfconsistent werden uitgevoerd, maar slechts één iteratieslag werd uitgerekend, kan het van belang zijn van welke golffuncties en energieën wordt uitgegaan. Indien wel zelfconsistent te werk zou worden gegaan maakt het niet uit of van EPM of LDA wordt uitgegaan. Een van de doelen van het onderzoek was bepalen welk van de twee uitgangspunten het beste kon worden gebruikt om na één iteratieslag al een zo goed mogelijke overeenkomst met experimentele waarden te krijgen, waarbij vooral naar overeenstemming met de experimentele energiegaps werd gekeken. Bovendien werd gekeken of en in hoeverre de oorspronkelijke LDA- en EPM golffuncties werden veranderd door de *GW* operatie.

Het bleek dat LDA het beste uitgangspunt was voor het berekenen van de *GW* correcties. Uitgaande van deze methode bleek de beste overeenstemming met experimentele waarden te worden behaald. Bovendien veranderen de LDA golffuncties maar weinig door de *GW* operatie hetgeen een voorwaarde is voor de snelle convergentie van de methode.

Voor EPM werd een slechte overeenkomst met het experiment gevonden. Dit was waarschijnlijk te wijten aan het feit dat de EPM golffuncties veel sterker veranderden dan de LDA golffuncties na de *GW* operatie. Hierbij speelt misschien de manier waarop voor EPM een exchange-correlatiepotentiaal wordt geconstrueerd een belangrijke rol.

# Inhoudsopgave

<b>Hoofdstuk 1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>Hoofdstuk 2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
2.1	Inleiding	3
2.2	Feynmandiagrammen	3
2.3	De één-deeltje propagator	5
2.4	Berekening van de Feynmandiagrammen	8
2.4.1	De Greense functie of propagator	8
2.4.2	De Coulombinteractie	10
2.4.3	De gescreende interactie	12
2.4.4	Enkele relevante diagrammen	14
2.5	Quasideeltjes en collectieve excitaties	16
2.5.1	Quasideeltjes en de Greense functie $G$	17
2.5.2	Plasmonen en de volle polariseerbaarheid $\chi$	19
2.5.3	Het plasmonpoolmodel	21
<b>Hoofdstuk 3</b>	<b>Numerieke methoden</b>	<b>27</b>
3.1	Inleiding	27
3.2	Het rooster	27
3.3	Symmetrierelaties	30
3.4	Singulariteiten	31
<b>Hoofdstuk 4</b>	<b>Resultaten</b>	<b>35</b>
4.1	Inleiding	35
4.2	De plasmonbandstructuur	35
4.3	De LDA- en EPM bandstructuren	38
4.4	De energiecorrecties	41
4.4.1	De eerste orde Taylorbenadering	43
4.4.2	De golffuncties in het $\Gamma$ -punt	44
<b>Hoofdstuk 5</b>	<b>Conclusies en suggesties</b>	<b>49</b>

---

<b>Appendix A</b>	<b>Het tweede kwantisatie formalisme</b>	<b>51</b>
<b>Appendix B</b>	<b>Fouriertransformaties</b>	<b>55</b>
<b>Literatuuropgave</b>		<b>57</b>

# Hoofdstuk 1

## Inleiding

In de groep Vaste Stof Fysica van de vakgroep Theoretische Natuurkunde aan de Technische Universiteit Eindhoven wordt onderzoek gedaan aan energiecorrecties op berekende elektronbandstructuren van bijvoorbeeld silicium. De overeenkomst van deze bandstructuren met de experimentele bandstructuren kan namelijk nog aanzienlijk worden verbeterd.

Voor het bepalen van deze energiecorrecties wordt naast het Hartreediagram in de ontwikkeling van de zelfenergieoperator het zogenaamde *GW* diagram meegenomen. Op deze manier wordt de *GW* benadering [Hed65] voor de zelfenergieoperator verkregen. Hoewel deze benadering geenszins een rigoureuze is, in tegenstelling tot bijvoorbeeld de "ladder approximatie" of de "bubble approximatie" voor systemen met een lage- respectievelijk hoge dichtheid, zijn met deze benadering nauwkeurige resultaten verkregen in bijvoorbeeld het berekenen van energiegap in verschillende halfgeleiders [Hyb86].

Het doel van dit afstudeerproject was onder andere het berekenen van een gerenormaliseerde bandstructuur voor silicium. Tevens was het de bedoeling om te kijken in hoeverre de golf functies werden beïnvloed door de *GW* benadering. Zo werd uitgegaan van zowel een *ab initio* LDA- als een EPM Hamiltoniaan waarna voor beide gevallen de energiecorrecties op de bandstructuur werden berekend. Daarna werden in het  $\Gamma$ -punt ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ) de golf functies van de Hamiltoniaan met en zonder de *GW* bijdrage met elkaar vergeleken.

Ter inleiding wordt in hoofdstuk 2 ingegaan op veel-deeltjes storingstheorie. Onderwerpen die aan de orde komen zijn onder meer een korte inleiding in Feynmandiagrammen toegespitst op halfgeleiders alsmede de diagrammen van de relevante processen. Verder worden verschillende interacties van het elektron met het veel-deeltjes systeem en de één-deeltje propagator besproken. Vervolgens worden de begrippen quasideeltje en collectieve excitatie ingevoerd en wordt ingegaan op de zelfenergieoperator. Tenslotte wordt een recentelijk ontwikkeld plasmonpoolmodel [Eng92] besproken dat werd gebruikt voor het berekenen van het *GW* diagram.

De numerieke theorie staat in hoofdstuk 3 beschreven. Hierin wordt de methode uitgelegd die werd gebruikt om de verschillende diagrammen te berekenen. Aan bod komen onder andere het rooster dat gebruikt is om integralen over de eerste Brillouinzone te berekenen alsmede symmetrierelaties die zijn gebruikt om de berekeningen te versnellen.

In hoofdstuk 4 staan de numerieke resultaten die met behulp van het nieuwe

plasmonpoolmodel zijn verkregen. Er wordt een genormaliseerde bandstructuur gepresenteerd die met behulp van dit model is berekend. Verder wordt een verklaring gegeven voor de slechte overeenkomst met het experiment indien wordt uitgegaan van een EPM Hamiltoniaan en ten slotte worden de golffuncties bij het  $\Gamma$ -punt, voor zowel EPM als LDA, vóór en na de *GW* benadering vergeleken.

In hoofdstuk 5 tenslotte worden de conclusies gepresenteerd. Tevens wordt kort een indicatie gegeven van mogelijk toekomstig onderzoek.



# Hoofdstuk 2

## Theorie

### 2.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de theorie van dit afstudeerproject. In het bijzonder wordt een introductie gegeven in het veel-deeltjesformalisme bij  $T=0$  toegepast op situaties zoals die voorkomen in de vaste stof fysica. Een algemenere beschrijving van de diagrammatische analyse van de storingstheorie voor een gegeven operator is te vinden in verschillende boeken over veel-deeltjes theorieën (zie bijvoorbeeld [Fet71] of [Neg88]) maar valt buiten het kader van dit verslag.

In paragraaf 2.2 worden Feynmandiagrammen op een grafische, intuïtieve manier geïntroduceerd, waarna in paragraaf 2.3 de propagatie van een elektron door een veel-deeltjes systeem diagrammatisch zal worden beschreven. In paragraaf 2.4 worden de voor het beschouwde systeem geldende rekenregels voor Feynmandiagrammen gegeven en daarmee worden de diagrammen ook wiskundig onderbouwd. Tevens worden de verschillende relevante diagrammen met de bijbehorende uitdrukkingen gegeven.

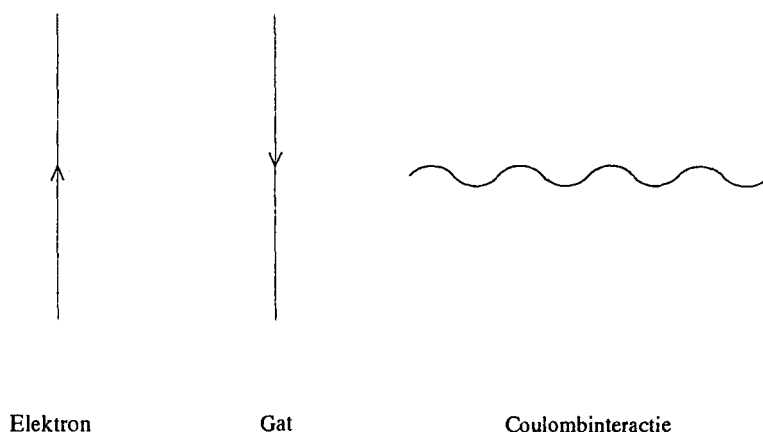
Met behulp van de in voorgaande paragrafen beschreven technieken zullen tot slot in paragraaf 2.5 de begrippen quasideeltje en collectieve excitatie worden besproken, waarna een plasmonpoolmodel zal worden behandeld waarmee het mogelijk is het  $GW$  diagram uit te rekenen. Dit nieuwe model is recentelijk ontwikkeld [Eng92] en biedt zekere numerieke voordelen in vergelijking met al bestaande [Hyb86],[Lin88] modellen.

### 2.2 Feynmandiagrammen

De Feynmandiagrammen waaraan in dit hoofdstuk voornamelijk aandacht wordt geschonken zijn de diagrammen in de reeksontwikkeling van de zogenaamde zelfenergie-operator. Voordat deze worden besproken wordt echter eerst een korte inleiding gegeven in Feynmandiagrammen van veel-deeltjes systemen.

Beschouw een  $N$ -deeltjes systeem van fermionen waarvan de deeltjes onderling niet interageren. Indien alle deeltjes zich zodanig hebben gerangschikt dat de laagste energietoestand is bereikt spreekt men van de grondtoestand van het systeem. Nu kan een extra deeltje aan het systeem worden toegevoegd door het in een, in de grondtoestand onbezette, eigentoestand te plaatsen. Er kan ook een gat worden gecreëerd door uit een al bezette eigentoestand een deeltje weg te nemen. Om deze processen met behulp van diagrammen in de plaatsrepresentatie weer te geven worden de volgende afspraken gemaakt: Het extra deeltje wordt gerepresenteerd door een lijn met daarin een pijl naar boven, het gat door

een lijn met een pijl naar beneden. Dit is weergegeven in figuur 2.1, waar de tijd toeneemt van beneden naar boven. Omdat de deeltjes onderling niet wisselwerken hebben de elektrontoestanden van het systeem een oneindige levensduur.



**Figuur 2.1.**

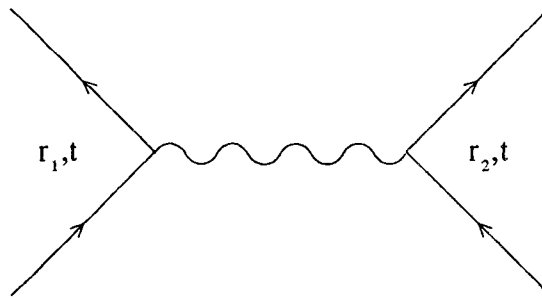
*Grafische weergave van een extra elektron, een extra gat en de Coulombinteractie. De tijd neemt toe van beneden naar boven.*

In een halfgeleider bestaat het N-deeltjes systeem uit de elektronen in de geheel gevulde valentiebanden. Het toevoegen van een deeltje betekent hier het plaatsen van een elektron in een toestand in de conductieband en de creatie van een gat correspondeert met het wegnemen van een elektron uit een valentiebandtoestand. In dit systeem interageren de elektronen natuurlijk wel degelijk en wel direct via de Coulombinteractie en indirect via de elektron-fononinteractie, die in het vervolg wordt verwaarloosd. Er moet dan ook een extra symbool worden geïntroduceerd om deze Coulombwisselwerking aan te geven. De Coulombinteractie wordt verondersteld instantaan te zijn (dit is de niet-relativistische benadering) en wordt in dit verslag weergegeven door een golflijn zoals in figuur 2.1.

In het systeem zijn verschillende interacties mogelijk; de valentie- en conductie-elektronen wisselwerken onderling en met elkaar en bovendien kan ook een extra elektron in de conductieband wisselwerken met een gat in de valentieband. Deze interacties beïnvloeden de propagatie van een extra elektron of een extra gat en veranderen de energie van dat elektron of gat. Dergelijke processen kunnen op een elegante en duidelijke manier schematisch worden weergegeven door Feynmandiagrammen.

Het fysische proces dat in het bijzonder van belang is, is de propagatie van een "volledig interagerend" elektron of gat. "Volledig interagerend" wil zeggen dat bij de

propagatie van het elektron of gat alle mogelijke manieren van wisselwerking met het veel-deeltjes systeem in rekening zijn gebracht. Deze totale propagatie is de som van alle mogelijke propagaties. Deze afzonderlijke propagaties worden weergegeven door diagrammen die op zich geen "meetbaar" fysisch proces weerspiegelen maar die wel het begrip van de onderliggende fysische processen verhogen. Met elk Feynmandiagram correspondeert een uitdrukking die in feite een waarschijnlijkheidsamplitude is van het door het diagram uitgebeelde proces. Zo geeft het diagram in figuur 2.2 de waarschijnlijkheidsamplitude voor het proces waarbij op tijdstip  $t$  een elektron op plaats  $r_1$  via de instantane Coulombinteractie wisselwerkt met een elektron op plaats  $r_2$ .



**Figuur 2.2.**

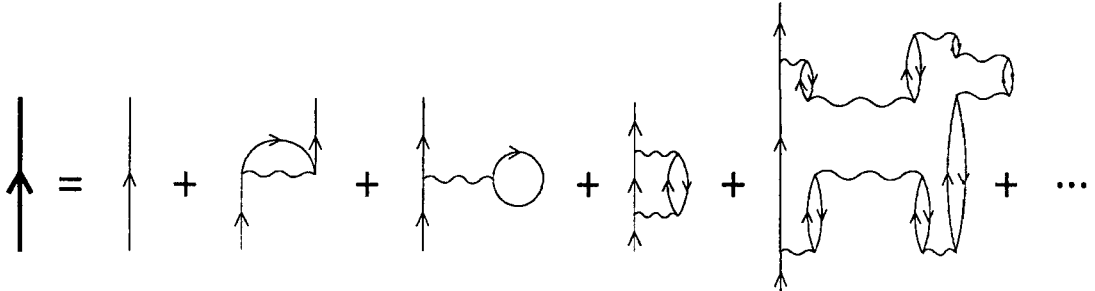
*Feynmandiagram van het proces waarbij op tijd  $t$  een elektron op plaats  $r_1$  verstrooit aan een elektron op plaats  $r_2$ . De tijd neemt naar boven gaande toe.*

Bij het proces in figuur 2.2 verstrooit een elektron aan een ander elektron. Als de pijltjes in deze figuur worden omgekeerd geeft het diagram hetzelfde proces weer, maar nu voor gaten. Met de bouwstenen die in de figuren 2.1 en 2.2 zijn uitgebeeld kan nu de propagatie van een "volledig interagerend" elektron of gat door een veel-deeltjessysteem worden beschreven.

## 2.3 De één-deeltje propagator

In deze paragraaf wordt nader ingegaan op wat met het in de vorige paragraaf ingevoerde begrip propagatie bedoeld wordt: Een elektron gaat op tijdstip  $t_1$  en plaats  $r_1$  het veel-deeltjes systeem binnen. In het systeem wisselwerkt het elektron met de daar aanwezige elektronen en gaten. Na deze interacties verlaat het elektron het systeem op tijdstip  $t_2$  en plaats  $r_2$ . De totale één-deeltje propagator is nu de som van alle waarschijnlijkheidsamplitudes van alle mogelijke manieren die het elektron heeft om op tijdstip  $t_1$  en plaats  $r_1$  het systeem binnen te komen en het op tijdstip  $t_2$  en plaats  $r_2$  weer te verlaten. De propagator behelst dus een oneindig aantal processen die allemaal in diagrammen kunnen worden

weergegeven. Een voorbeeld hiervan is te vinden in figuur 2.3 waarin een klein deel van de reeksontwikkeling is weergegeven.



**Figuur 2.3.**

*Enkele processen die deel uitmaken van de totale één-deeltje propagator.*

In de figuur is de totale propagator weergegeven door een dikke verticale streep. Het eerste proces in de reeksontwikkeling (de dunne verticale lijn) is het proces waarbij het elektron helemaal niet wisselwerkt met het systeem en dus ongestoord het systeem weer verlaat. Het tweede proces kan moeilijk klassiek geïnterpreteerd worden. Dit diagram wordt het exchange- of Fockdiagram genoemd. Op dit en het derde diagram, dat Hartree-diagram heet, wordt later nog nader ingegaan. Bij het vierde proces interageert het elektron, na binnenkomst, met het systeem waarbij een elektron-gat paar wordt gecreëerd; dit houdt in dat er een elektron in de valentieband wordt geëxciteerd naar de conductieband, daarbij een gat in de valentieband achterlatend. Na enige tijd vindt er weer een interactie plaats waarbij het elektron-gat paar weer wordt geannihileerd. Vervolgens verlaat het elektron het systeem weer. Tenslotte is het achtste orde poedeldiagram [Mat92] een voorbeeld van een hogere-orde proces.

In de figuur zijn maar vijf processen expliciet weergegeven. De totale propagator bestaat echter uit oneindig veel van dit soort diagrammen, waaronder aaneenschakelingen van de verschillende diagrammen, herhalingen van diagrammen etcetera. In feite staat in de figuur een vergelijking want voor ieder Feynmandiagram kan zoals al gezegd een uitdrukking worden opgesteld die gelijk is aan de waarschijnlijkheidsamplitude van het proces. Veel van deze diagrammen zijn in getalwaarde erg klein en het volstaat vaak om van de reeks alleen de dominante termen mee te nemen. In paragraaf 2.4 zullen de rekenregels van deze Feynmandiagrammen worden behandeld.

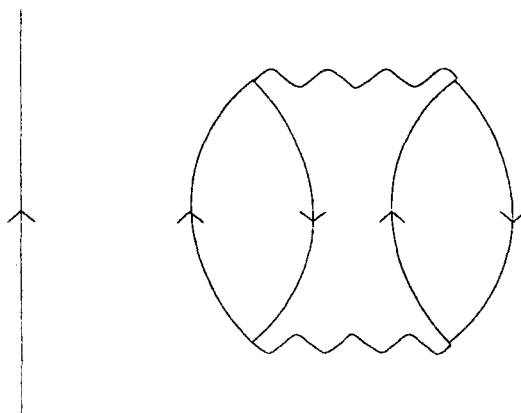
Er dient te worden opgemerkt dat de diagrammen niet al te serieus moeten worden genomen voor zover het een grafische weergave betreft van de fysische processen die zich

voltrekken. Sommige door de diagrammen weergegeven processen hebben geen klassiek analogon en een *loop* zoals in het Hartreedigram in figuur 2.3 is klassiek moeilijk te interpreteren en betekent zeker niet dat er een elektron in een rondje draait. Ook de propagator tussen de inkomende- en uitgaande lijn in het Fockdiagram heeft geen klassieke interpretatie. De formules die bij de diagrammen horen zijn echter wel eenduidig en exact en het zijn uiteraard de formules die worden gebruikt voor het berekenen van de totale propagator.

De in figuur 2.3 weergegeven processen laten zien hoe het elektron met zichzelf wisselwerkt via deeltjes en gaten die het zelf in het veel-deeltjes medium creëert. Indien van deze diagrammen de externe lijnen worden weggehaald blijven de zogenaamde zelfenergiediagrammen over, die tesamen de ontwikkeling voor de zelfenergieoperator vormen. Deze afzonderlijke processen, die op zich niet fysisch 'meetbaar' zijn worden virtuele processen, en de deeltjes die hierbij worden gecreëerd virtuele deeltjes genoemd. Deze virtuele processen kunnen het Pauli uitsluitingsprincipe schenden (in het Hartreedigram gebeurt dit). Het totale proces aan de linkerkant van het gelijkteken mag echter dit uitsluitingsprincipe niet schenden (het Fockdiagram zorgt ervoor dat de schending door het Hartreedigram wordt opgeheven).

De diagrammen laten zien welke processen zich allemaal af kunnen spelen rond het elektron. Deze wolk rond het elektron bestaat uit zogenaamde virtuele deeltjes. Zo'n 'aangekleed' deeltje wordt een quasideeltje genoemd. Hierop wordt teruggekomen in paragraaf 2.5.

In de ontwikkeling van de één-deeltje propagator komen niet alleen diagrammen voor zoals die getekend in figuur 2.3 maar ook diagrammen die er uit zien zoals geschetst in figuur 2.4. Het in deze figuur weergegeven diagram is een zogenaamd *disconnected*



**Figuur 2.4.**

Voorbeeld van een zogenaamd "disconnected" diagram. Deze diagrammen moeten in de ontwikkeling van de totale propagator niet worden meegenomen.

diagram. Volgens het theorema van Goldstone [Gol57] moeten deze disconnected diagrammen niet worden meegenomen in de reeks diagrammen die de processen representeren die de energie van het extra deeltje veranderen. Voor een uitgebreidere bespreking van dit theorema zie bijvoorbeeld [Fet71]. Wat van belang is, is dat dus alleen diagrammen zoals die van figuur 2.3 moeten worden meegenomen in de berekening van de totale één-deeltje propagator.

## 2.4 Berekening van de Feynmandiagrammen

In deze paragraaf worden alle symbolen die in de vorige paragrafen zijn geïntroduceerd exact gedefinieerd en wordt met elk symbool een unieke mathematische uitdrukking geassocieerd. Opgemerkt moet nog worden dat de rekenregels die in deze paragraaf worden gegeven alleen gelden voor een systeem van identieke deeltjes die met elkaar wisselwerken volgens een twee-deeltjes potentiaal [Fet71].

Aan iedere propagatorlijn en interactielijn in het diagram wordt apart een factor toegekend. Het formalisme waarin deze uitdrukkingen zijn geschreven is het tweede kwantisatie formalisme waarvan in Appendix A een beknopt overzicht staat. De huidige paragraaf volgt in grote lijnen het proefschrift van Daling [Dal91].

### 2.4.1 De Greense functie of propagator

De exacte één-deeltje Greense functie of propagator wordt gegeven door:

$$iG(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) = \langle \Psi_{N,0} | T[\psi(\mathbf{r}_1, t_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] | \Psi_{N,0} \rangle. \quad (2.1)$$

Hierin is  $|\Psi_{N,0}\rangle$  de exacte N-deeltjes grondtoestand, waarin de Coulombinteractie tussen de elektronen volledig is meegenomen, en  $\psi^\dagger$  de geadjungeerde van  $\psi$ . In deze definitie is gebruik gemaakt van de tijdordeningsoperator  $T$  voor fermionen die is gedefinieerd als

$$T[\psi(\mathbf{r}_1, t_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] = \theta(t_1 - t_2) \psi(\mathbf{r}_1, t_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) - \theta(t_2 - t_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) \psi(\mathbf{r}_1, t_1). \quad (2.2)$$

De creatie- en annihilatieoperatoren worden hierbij in de Heisenbergrepresentatie geschreven. De Greense functie bestaat uit een getardeerd deel dat de propagatie van een elektron, en een geavanceerd deel dat de propagatie van een gat beschrijft. Welke van de twee door de Greense functie wordt beschreven is afhankelijk van de volgorde van de tijden  $t_1$  en  $t_2$ . Deze Greense functie beschrijft de propagatie van het in paragraaf 2.3 genoemde quasi-elektron.

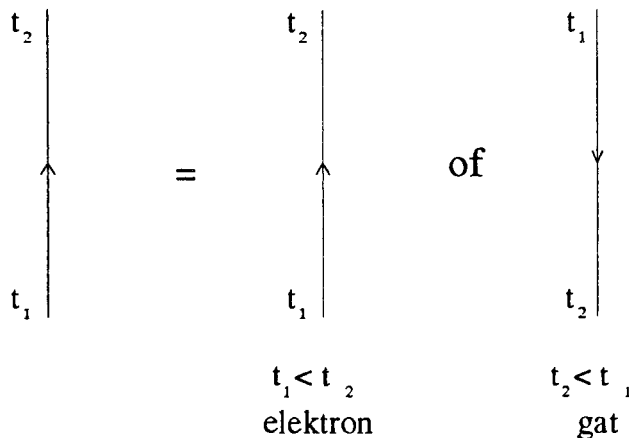
Analoog aan de definitie van  $G$  kan ook een Greense functie worden gedefinieerd voor het geval van een systeem van N niet wisselwerkende deeltjes. Deze Greense functie wordt  $G_0$  genoemd en is gedefinieerd als:

$$iG_0(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) = \langle \Phi_{N,0} | T[\psi(\mathbf{r}_1, t_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] | \Phi_{N,0} \rangle. \quad (2.3)$$

Hierin is  $|\Phi_{N,0}\rangle$  de grondtoestand van het niet wisselwerkende systeem. De interpretatie van  $\psi$  is dat deze operator een elektron in een conductieband kan annihilieren en gaten in een valentieband kan creëren (zie Appendix A). Voor  $\psi^\dagger$  geldt dat deze operator een elektron in een conductieband kan creëren en een gat in een valentieband kan annihilieren. Grafisch wordt de propagator van formule (2.3) nu weergegeven zoals in figuur 2.5.

Voor de twee propagatoren (2.1) en (2.3) kunnen bewegingsvergelijkingen worden opgesteld. Voor de niet interagerende Greense functie leidt dit tot:

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - V^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) \right] G_0(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) = \hbar \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (2.4)$$



**Figuur 2.5.**

*Grafische weergave van de niet interagerende Greense functie. Er bestaat geen specifieke tijdsvolgorde meer tussen  $t_1$  en  $t_2$ .*

Hierin is  $V^{\text{eff}}$  een effectieve potentiaal die onder andere de externe ionpotentiaal bevat. Maar deze effectieve potentiaal kan ook nog andere potentialen bevatten, zowel lokaal als niet-locaal. Indien de effectieve potentiaal naast een lokaal deel  $V_l$  een niet-locaal deel  $V_{nl}$  bevat moet het produkt van  $V^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1)G_0(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2)$  gelezen worden als  $V_l(\mathbf{r}_1)G_0(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) + \int d^3r_3 V_{nl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)G_0(\mathbf{r}_3 t_1; \mathbf{r}_2 t_2)$ . In het LDA geval bevat  $V^{\text{eff}}$  naast de ionpotentiaal ook de Hartreepotentiaal en de exchange-correlatiepotentiaal. Voor EPM bevat  $V^{\text{eff}}$  alleen de lokale EPM potentiaal.

Voor de volledig interagerende Greense functie kan een soortgelijke bewegingsvergelijking worden opgeschreven. Deze vergelijking kan worden gezien als een formele definitie van de zelfenergieoperator  $\Sigma$ :

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - V^{eff}(\mathbf{r}_1) \right] G(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) \quad (2.5)$$

$$- \hbar \int d^3 r_3 dt_3 \Sigma(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_3 t_3) G(\mathbf{r}_3 t_3; \mathbf{r}_2 t_2) = \hbar \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2).$$

De zelfenergieoperator  $\Sigma$  brengt alle interactie effecten in rekening die nog niet waren verwerkt in de effectieve potentiaal  $V^{eff}$ . Uit de formules (2.4) en (2.5) kan een relatie tussen  $G$ ,  $G_0$  en  $\Sigma$  worden afgeleid:

$$G(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) = G_0(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) \quad (2.6)$$

$$+ \int d^3 r_3 d^3 r_4 dt_3 dt_4 G_0(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_3 t_3) \Sigma(\mathbf{r}_3 t_3; \mathbf{r}_4 t_4) G(\mathbf{r}_4 t_4; \mathbf{r}_2 t_2).$$

Dit is de beroemde Dysonvergelijking [Dys49] die symbolisch ook wel wordt weergegeven als:  $G = G_0 + G_0 \Sigma G$ .

## 2.4.2 De Coulombinteractie

De mathematische uitdrukking voor de instantane Coulombinteractie tussen twee elektronen is eenvoudig op te schrijven:

$$V(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(t_1 - t_2) = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \delta(t_1 - t_2). \quad (2.7)$$

Het is ook mogelijk om dit om te zetten naar de impulsrepresentatie. Hiervoor wordt Fouriergetransformeerd op de manier die in Appendix B is beschreven. Voor het ruimtelijke deel van  $V$  geldt dan:

$$v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} v(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (2.8)$$

waarin

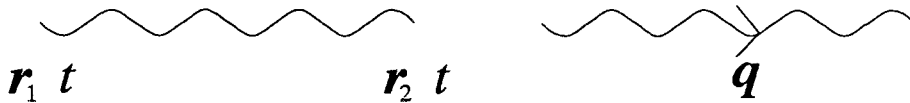
$$v(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2}. \quad (2.9)$$

Het is mogelijk om de integratie over de hele impulsruimte te beperken tot de eerste Brillouinzone (1BZ). Daartoe moet  $\mathbf{q}$  worden ontbonden in een reciproke roostervector  $\mathbf{G}$  en een vector  $\mathbf{k} \in 1\text{BZ}$ . Dan wordt vergelijking (2.8):



$$v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{G}} \int_{\text{1BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} v(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}. \quad (2.10)$$

De Coulombinteractie in de plaats- en impulsrepresentatie wordt grafisch weergegeven zoals geschetst in figuur 2.6.



**Figuur 2.6.**

*De Coulombinteractie in de plaats- en de impulsrepresentatie.*

Aan de lijn die de interactie uitbeeldt wordt in de impulsrepresentatie ook nog een pijl toegevoegd om aan te duiden in welke richting de impuls wordt overgedragen.

De rekenregels voor een diagram uit de ontwikkelingsreeks van  $iG$  luiden in de plaatsrepresentatie nu als volgt:

- 1) Voor iedere propagator in het diagram moet een factor  $iG_0(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2)$  in rekening worden gebracht. Hierin is  $\mathbf{r}_2 t_2$  het beginpunt van de propagator en  $\mathbf{r}_1 t_1$  het eindpunt.
- 2) Voor iedere interactielijn wordt een factor  $-\frac{i}{\hbar} V(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2)$  aan de uitdrukking toegevoegd.
- 3) De verkregen uitdrukking wordt vermenigvuldigd met een factor  $(-2)^{N_{FL}}$  waarin  $N_{FL}$  het aantal gesloten *fermion loops* is dat in het diagram voorkomt.
- 4) Tenslotte wordt over alle interne ruimte- en tijdcoördinaten geïntegreerd.

Voor een zelfenergiediagram moet de uitdrukking voor  $G$  (niet  $iG$ ) worden genomen waaruit de twee externe  $G_0$  functies zijn verwijderd.

Hoewel nu voor ieder diagram een uitdrukking in de plaatsrepresentatie kan worden opgesteld wordt deze in de praktijk vaak niet gebruikt. Het is namelijk meestal handiger om in de impulsrepresentatie te werken. Voor de Greense functies en de interactiefactoren in de verkregen uitdrukking wordt dan de Fourierreeks ervan (zie Appendix B) ingevuld. De uitdrukkingen voor de diagrammen in de rest van dit verslag

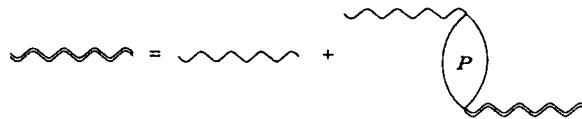
zullen ook in de impulsrepresentatie worden gegeven.

### 2.4.3 De gescreende interactie

Het tekenen van de diagrammen in de reeksontwikkeling van de zelfenergieoperator kan sterk worden vereenvoudigd indien gebruik wordt gemaakt van de zogenaamde gescreende interactie. Voor deze gescreende interactie kan een Dyson-achtige vergelijking worden opgesteld (zie bijvoorbeeld [Fet71] of [Mat92]) die symbolisch wordt weergegeven door:

$$W = v + vPW \quad (2.11)$$

met  $W$  de gescreende interactie en  $P$  de zogenaamde irreducibele polarisatie. In diagramvorm ziet deze vergelijking er als volgt uit:



Het diagram met de hoofdletter  $P$  in deze vergelijking is de som van alle irreducibele polarisatiediagrammen. Met irreducibel wordt hier bedoeld dat het niet mogelijk is om door het weghalen van een interactielijn in een polarisatiediagram wederom twee polarisatiediagrammen te krijgen die niet met elkaar verbonden zijn. Bijvoorbeeld een aaneenschakeling van bubblediagrammen mag in deze vergelijking dus niet worden ingevuld. Indien voor het polarisatiediagram alleen het meeste eenvoudige bubblediagram wordt ingevuld, zoals in figuur 2.7 is weergegeven, dan verkrijgen we de *Random Phase Approximation* (RPA) voor de polarisatie die geldig is in de hoge-dichtheid limiet.

$$P = \frac{k+q}{\epsilon + \omega} \left( \text{bubble diagram} \right)_{k, \epsilon}$$

**Figuur 2.7.**

*De Random Phase Approximation (RPA) voor de irreducibele polarisatie.*

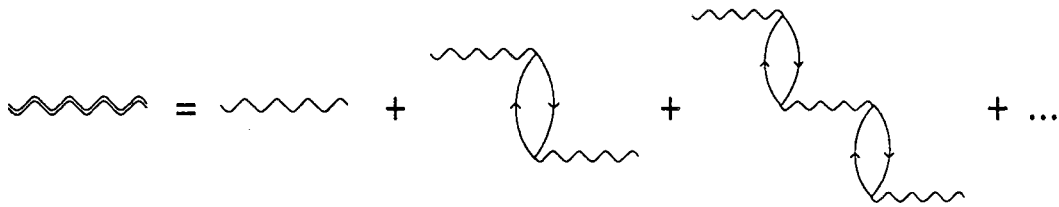
Voor de gescreende interactie  $W$  in de RPA benadering kan worden geschreven:

$$W(\mathbf{q}; \omega) = \epsilon_{RPA}^{-1}(\mathbf{q}; \omega) v(\mathbf{q}), \quad (2.12)$$

met

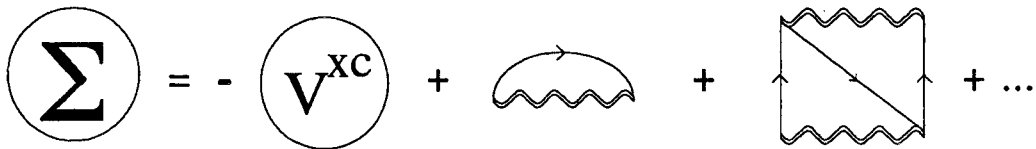
$$\epsilon_{RPA}(\mathbf{q}; \omega) = 1 - v(\mathbf{q})P(\mathbf{q}; \omega). \quad (2.13)$$

Door iteratie kan uit formule (2.11) worden afgeleid dat in de RPA benadering de gescreende interactie  $W$  in diagrammen kan worden uitgedrukt zoals weergegeven in figuur 2.8.

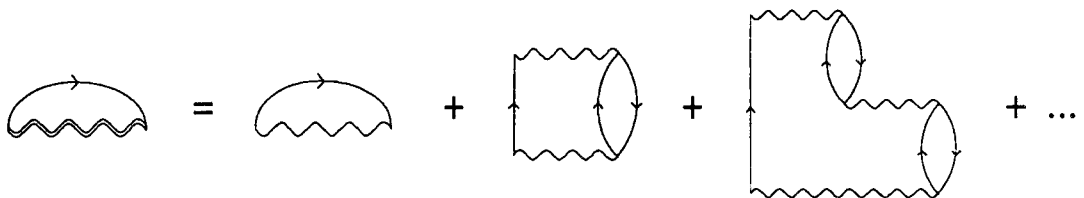


**Figuur 2.8.**  
*Diagrammatische voorstelling van de gescreende interactie in de RPA benadering.*

Door in plaats van de Coulombinteractie deze gescreende interactie te gebruiken in de verschillende diagrammen, kan de grafische voorstelling van de ontwikkeling van de zelfenergieoperator sterk worden vereenvoudigd. Voor de zelfenergieoperator kan nu in termen van deze gescreende interactie weer een ontwikkeling worden gemaakt:



Hierin is



Het eerste diagram representeert de exchange-correlatieinteractie. Het optreden van deze term in de ontwikkeling is een gevolg van het feit dat in formule (2.5)  $V^{eff}$  zodanig wordt gekozen dat deze naast de ionpotentiaal ook de Hartreepotentiaal en de exchange-correlatiepotentiaal bevat. In formulevorm wordt deze bijdrage geschreven als

$$V^{xc}(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\delta(t_1-t_2).$$

Het Hartreedigram dat men in bovenstaande ontwikkeling zou verwachten is weggevallen tegen het Hartree gedeelte van de effectieve potentiaal in (2.5).

Het tweede diagram in de ontwikkeling voor de zelfenergieoperator wordt het  $GW$  diagram genoemd en indien men hogere orde diagrammen verwaarloost spreekt men van de  $GW$  benadering.

In principe is er slechts experimentele rechtvaardiging voor het gebruik van de hierboven geïntroduceerde  $GW$  benadering omdat bijvoorbeeld het derde diagram in de reeksontwikkeling, dat vertex-correctiediagram wordt genoemd, theoretisch nog best een relevante bijdrage zou kunnen leveren. In het algemeen wordt echter aangenomen dat deze bijdrage erg klein is vanwege het feit dat de gescreende interactie veel zwakker is dan de kale Coulombwisselwerking zodat eerste orde storingsrekening in de gescreende interactie geoorloofd is.

Tot slot wordt nog een interactie gedefinieerd en wel als volgt:

$$W^{SCR}(\mathbf{q}; \omega) = W(\mathbf{q}; \omega) - v(\mathbf{q}). \quad (2.14)$$

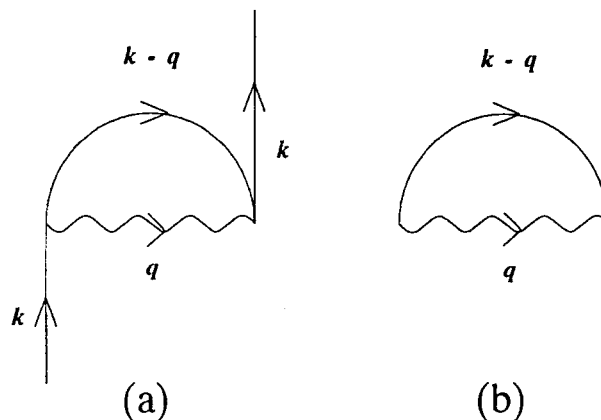
Met behulp van deze interactie is de  $GW$  bijdrage symbolisch te schrijven als:

$$GW = Gv + GW^{SCR}. \quad (2.15)$$

Dit betekent dus dat de  $GW$  bijdrage wordt gesplitst in de Fockbijdrage en in een bijdrage ten gevolge van de screening.

#### 2.4.4 Enkele relevante diagrammen

Het eerste diagram dat van belang is, is het zogenaamde Fockdiagram. Dit diagram is, weer samen met het bijbehorende zelfenergiediagram, weergegeven in figuur 2.10.



**Figuur 2.9.**

Het Fockdiagram (a) met het corresponderende zelfenergiediagram (b).

Dit diagram drukt uit dat de totale golffunctie antisymmetrisch moet zijn. Bij het vertalen van dit diagram naar een formule moet worden opgemerkt dat indien  $q+k \notin 1BZ$ , in

onderstaande uitdrukking de vlakke-golfcoëfficiënt  $d_{lq+k}(\mathbf{Q}+\mathbf{G})$  moet worden vervangen door  $d_{lq+k-R}(\mathbf{Q}+\mathbf{G}+\mathbf{R})$  met  $\mathbf{R}$  de unieke reciproke roostervector waarvoor geldt dat  $\mathbf{q}+\mathbf{k}-\mathbf{R} \in 1\text{BZ}$ . De bijdrage van het diagram aan de zelfenergieoperator wordt gegeven door:

$$\Sigma_F(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1, \mathbf{k}+\mathbf{G}_2) = \frac{-e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 \hbar} \int_{1\text{BZ}} d^3q \sum_{l \in \text{VB}} \sum_{\mathbf{Q}} \frac{d_{lk-q-R}^*(\mathbf{G}_1 - \mathbf{Q} + \mathbf{R}) d_{lk-q-R}(\mathbf{G}_2 - \mathbf{Q} - \mathbf{R})}{|\mathbf{q} + \mathbf{Q}|^2}. \quad (2.16)$$

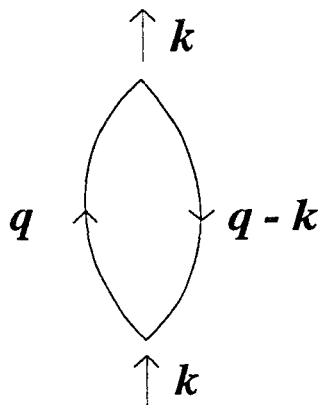
De vlakke-golfcoëfficiënten  $d_{lk}$  in uitdrukking (2.16) zijn de ontwikkelingscoëfficiënten van het periodieke deel van de Blochfuncties, zie formule (B.9).

Met behulp van deze vlakke-golfcoëfficiënten kan voor de Greense functie  $G_0$  in de impulsrepresentatie een uitdrukking worden afgeleid, namelijk

$$G_0(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1, \mathbf{k}+\mathbf{G}_2; \omega) = \sum_l \frac{d_{lk}(\mathbf{G}_1) d_{lk}^*(\mathbf{G}_2)}{\hbar \omega - \epsilon_{lk} + i\eta \operatorname{sgn}(\epsilon_{lk} - \epsilon_F)},$$

die wordt gebruikt in de formules voor het RPA polarisatiediagram en de  $GW^{\text{SCR}}$  bijdrage.

De uitdrukking behorend bij het diagram van de RPA polarisatie wordt hier gegeven, de uitdrukking voor de  $GW^{\text{SCR}}$  bijdrage wordt pas in paragraaf 2.5.3 gegeven, nadat eerst het plasmonpoolmodel, dat nodig is om dit diagram numeriek te berekenen, behandeld is. Het diagram voor de RPA polarisatie staat afgebeeld in figuur 2.10.



**Figuur 2.10.**  
Het RPA polarisatiediagram in de impulsrepresentatie.

De uitdrukking voor dit polarisatiediagram wordt gegeven door:

$$\begin{aligned}
 P(\mathbf{k} + \mathbf{G}_1, \mathbf{k} + \mathbf{G}_2; \omega) &= \frac{m}{\hbar^2 \pi^2 a} \int_{1\text{BZ}} d^3q \left( \sum_{l_1 \in c} \sum_{l_2 \in v} - \sum_{l_1 \in v} \sum_{l_2 \in c} \right) \\
 &\cdot \frac{1}{\hbar \omega - \varepsilon_{l_1}(\mathbf{q}) + \varepsilon_{l_2}(\mathbf{q} - \mathbf{k} - \mathbf{R}) \pm i\eta} \quad (2.17) \\
 &\sum_{\mathcal{Q}_2} d_{l_1, \mathbf{q}}^*(\mathcal{Q}_2) d_{l_2, \mathbf{q} - \mathbf{k} - \mathbf{R}}(\mathcal{Q}_2 - \mathbf{G}_2 + \mathbf{R}) \sum_{\mathcal{Q}_1} d_{l_2, \mathbf{q} - \mathbf{k} - \mathbf{R}}^*(\mathcal{Q}_1 - \mathbf{G}_1 + \mathbf{R}) d_{l_1, \mathbf{q}}(\mathcal{Q}_1).
 \end{aligned}$$

$c$  staat hierbij voor conductieband en  $v$  voor valentieband,  $\eta$  is infinitesimaal klein en positief en  $\mathbf{R}$  is een reciproke roostervector zodanig dat  $\mathbf{q} - \mathbf{k} - \mathbf{R} \in 1\text{BZ}$ .  $a$  is de roosterconstante voor silicium en bedraagt  $5,43 \text{ \AA}$ . De twee tweevoudige sommaties in (2.17) hebben te maken met de twee mogelijke tijdsvolgorden in dit diagram. Als  $l_1 \in c$  en  $l_2 \in v$  dan moet in de uitdrukking  $+i\eta$  worden genomen en in het andere geval  $-i\eta$ .

## 2.5 Quasideeltjes en collectieve excitaties

In het algemeen worden er twee soorten elementaire excitaties onderscheiden in een veel-deeltjessysteem: Quasideeltjes en collectieve excitaties. In een experiment wordt informatie vergaard over het veel-deeltjessysteem door een externe perturbatie op het systeem uit te oefenen. De toestand waarin het systeem zich daarna bevindt is in het algemeen geen energie-eigentoestand van het systeem en dus is de ontwikkeling van de perturbatie onder invloed van de Hamiltoniaan van groot belang bij het bestuderen van het systeem. Eén mogelijkheid is bijvoorbeeld aan het systeem één elektron met bepaalde impuls en energie toe te voegen en vervolgens te kijken hoe het systeem hierop reageert. De functie die dit proces beschrijft is de één-deeltje propagator die boven al stond beschreven. Indien deze perturbatie een langdurige is, spreekt men van een quasideeltje.

Het elektron wisselwerkt via de sterke Coulombinteractie met alle andere elektronen en gaten in het systeem, waarbij rond het elektron een 'wolk' van virtuele elektron-gatparen wordt gevormd. Doordat de virtuele gaten gemiddeld dichter bij het elektron zullen zitten dan de virtuele elektronen wordt de lading van het elektron afgeschermd met als gevolg dat het geheel van elektron en polarisatiewolk, het quasi-elektron, veel zwakker met de rest van het systeem wisselwerkt dan het kale elektron. Ten gevolge van de interactie tussen de quasideeltjes onderling speelt de levensduur  $\tau_k$  van de quasideeltjes een grote rol. Dit is de tijd die gemiddeld verstrijkt voordat een quasideeltje met impuls  $\mathbf{k}$  verstrooit aan een ander quasideeltje, waarbij het uit de impulstoestand  $\mathbf{k}$  verdwijnt. Deze levensduur moet zoals gezegd lang genoeg zijn om van een quasideeltje te kunnen spreken. Er moet voor de levensduur gelden dat  $\hbar/\tau_k \ll |\varepsilon_k - \varepsilon_F|$  waarbij  $\varepsilon_F$  de Fermi-energie is van het wisselwerkende systeem en  $\varepsilon_k$  de quasideeltjesenergie.

Verder heeft een quasideeltje een effectieve massa die verschilt van de massa van het kale elektron. Het quasideeltje heeft tevens een andere energie. Het verschil in energie van het quasideeltje en het kale deeltje wordt de zelfenergie genoemd. De reden voor deze terminologie is het feit dat het elektron met zichzelf interageert via het medium. Hierbij wordt eerst de polarisatiewolk gevormd, waarna de wolk weer invloed uitoefent op de propagatie van het elektron.

Indien een excitatie betrekking heeft op een groot aantal deeltjes tegelijk dan spreekt men van een collectieve excitatie. Preciezer gezegd worden aan collectieve excitaties quanta verbonden die worden geassocieerd met de beweging van het systeem als geheel. Voorbeelden hiervan zijn magnonen, quanta van spingolven, fononen, quanta van roostertrillingen en plasmonen, die in dit verslag van belang zijn. Plasmonen zijn quanta van ladingsoscillaties en worden beschreven door de volle polariseerbaarheid  $\chi$  van het systeem, waarop nog wordt teruggekomen in paragraaf 2.5.2. Collectieve excitaties hebben met quasideeltjes gemeen dat ze zich deeltjes-achtig gedragen maar in tegenstelling tot quasideeltjes lijken de eigenschappen van collectieve excitaties in het geheel niet op die van de originele deeltjes in het systeem.

In paragraaf 2.5.1 wordt nader ingegaan op quasideeltjes en in de daaropvolgende paragraaf komen collectieve excitaties aan de orde. In paragraaf 2.5.3 tenslotte wordt een plasmonpoolmodel behandeld waarmee later de  $GW$  correcties worden berekend.

### 2.5.1 Quasideeltjes en de Greense functie $G$

Quasideeltjes zijn gerelateerd aan de Greense functie  $G$ . Ruwweg gezegd zijn de energieën van de quasideeltjes die energieën waarbij pieken optreden in het imaginaire deel van  $G$ . Analoog hieraan zijn de energieën van plasmonen die energieën waarbij pieken optreden in het imaginaire deel van de volle polariseerbaarheid  $\chi$  (zie paragraaf 2.5.2).

Allereerst is het dus van belang om de analytische structuur van  $G$  te bestuderen. Daartoe is het handig om  $G$  in een zogenaamde Lehmannrepresentatie te schrijven, zie [Fet71]. Hier zal direct de analytische voortzetting van deze Lehmannrepresentatie voor complexe energieën  $z$  worden gegeven:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; z) = \hbar \sum_s \frac{f_s(\mathbf{r}_1) f_s^*(\mathbf{r}_2)}{z - \epsilon_s}, \quad (2.18)$$

met

$$f_s(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{N-1,s} | \psi(\mathbf{r}) | \Psi_{N,s} \rangle, \quad \varepsilon_s < \mu, \quad (2.19a)$$

$$f_s(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{N,s} | \psi(\mathbf{r}) | \Psi_{N+1,s} \rangle, \quad \varepsilon_s > \mu, \quad (2.19b)$$

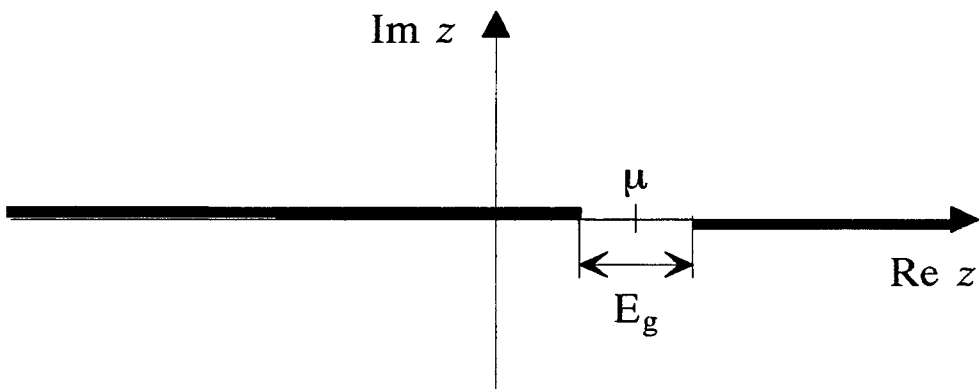
waarin  $\{|\Psi_{N-1,s}\rangle\}$  en  $\{|\Psi_{N+1,s}\rangle\}$  de complete verzameling van  $(N-1)$ - respectievelijk  $(N+1)$ -deeltjeseigentoestanden in het Heisenbergbeeld zijn, met energieën  $\varepsilon_{N-1,s}$  en  $\varepsilon_{N+1,s}$ . De grootheid  $\mu$  is het verschil van de grondtoestandsenergieën van het systeem met  $N+1$  deeltjes en het systeem met  $N$  deeltjes en wordt de chemische potentiaal genoemd. Tot op eerste orde in  $N^{-1}$  is deze chemische potentiaal eveneens gelijk aan het verschil in grondtoestandsenergie van het  $N$ -deeltjessysteem en het  $N-1$  deeltjessysteem.

De Lehmannexcitatieenergieën worden gegeven door:

$$\varepsilon_s = E_{N,0} - E_{N-1,s}, \quad \varepsilon_s < \mu, \quad (2.20a)$$

$$\varepsilon_s = E_{N+1,s} - E_{N,0}, \quad \varepsilon_s > \mu. \quad (2.20b)$$

Voor een eindig systeem zijn de Lehmannenergieën discreet en heeft  $G$  enkelvoudige polen net boven de reële as voor  $\text{Re}z < \mu$  en net onder de reële as voor  $\text{Re}z > \mu$ . Voor een oneindig groot systeem vormen de polen echter een zogenaamde vertakkingsnede die zich langs de gehele reële as uitstrekt met uitzondering van het gebied binnen de energie-gap waar geen eigentoestanden bestaan, zie figuur 2.11.



**Figuur 2.11.**

*Analytische structuur van de Greense functie  $G$ . De details zijn te vinden in de tekst.*

In deze figuur is te zien dat  $G$  één vertakkingsnede heeft van  $-\infty$  tot  $\mu - \frac{1}{2}E_g$  en één van  $\mu + \frac{1}{2}E_g$  tot  $\infty$ .  $E_g$  is de minimum gap in het excitatiespectrum van de  $N \pm 1$  elektrontoestanden ten opzichte van de  $N$ -deeltjes grondtoestandenergie.



Om vanuit formule (2.18) de Greense functie voor reële energieën te berekenen moet de vertakkingsnede voor energieën  $\varepsilon < \mu$  van beneden worden benaderd ( $z = \varepsilon - i\eta$ ,  $\eta \downarrow 0$ ) en voor energieën  $\varepsilon > \mu$  van boven ( $z = \varepsilon + i\eta$ ,  $\eta \downarrow 0$ ). Voor energieën in de gap doet het er niet toe hoe de reële as wordt genaderd.

Uit de boven gegeven Lehmannrepresentatie is het duidelijk dat de polen van de Greense functie gerelateerd zijn aan quasideeltjesexcitatieën.

### 2.5.2 Plasmonen en de volle polariseerbaarheid $\chi$

Zoals al eerder opgemerkt zijn plasmonen ladingsdichtheidsgolven in het veel-deeltjesmedium. Deze golven kunnen worden beschreven met de volle polariseerbaarheid  $\chi$  die in het tweede quantisatieformalisme kan worden geschreven als:

$$i\chi(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) = \frac{1}{\hbar} \langle \Psi_N^0 | T[\rho'(\mathbf{r}_1 t_1) \rho'(\mathbf{r}_2 t_2)] | \Psi_N^0 \rangle, \quad (2.21)$$

waarin de dichtheidsfluctuatieoperator  $\rho'(\mathbf{r}, t)$  wordt gedefinieerd door:

$$\rho'(\mathbf{r}t) = \psi^\dagger(\mathbf{r}t)\psi(\mathbf{r}t) - \langle \Psi_N | \psi^\dagger(\mathbf{r}t)\psi(\mathbf{r}t) | \Psi_N \rangle. \quad (2.22)$$

Er is dus een grote analogie tussen de propagator voor quasideeltjes  $G$  (2.1) en de propagator voor dichtheidsoscillatieën  $\chi$  (2.21).

Ook voor  $\chi$  kan een analytisch voortgezette Lehmannrepresentatie worden gegeven [Hed69]:

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \varepsilon) = 2 \sum_s \rho'_s(\mathbf{r}_1) \rho'_s(\mathbf{r}_2) \left\{ \frac{1}{z - \varepsilon'_s} - \frac{1}{z + \varepsilon'_s} \right\}, \quad (2.23)$$

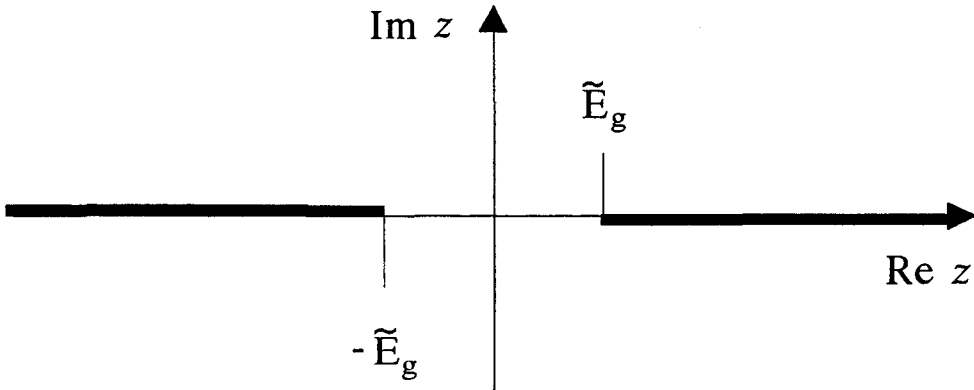
waarin  $\text{Im } z \neq 0$  en

$$\rho'_s(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{N,s} | \rho'(\mathbf{r}, 0) | \Psi_{N,s} \rangle. \quad (2.24)$$

De excitatieenergieën  $\varepsilon'_s$  worden gegeven door:

$$\varepsilon'_s = E_{N,s} - E_{N,0} \geq 0. \quad (2.25)$$

De factor 2 in formule (2.23) brengt de spindegeneratie in rekening. De excitongap kan nu analoog aan de energiegap in paragraaf 2.5.1 worden gedefinieerd:  $\bar{E}_g = \min_s \{ \varepsilon'_s; \varepsilon'_s \neq 0 \}$ . Wanneer nu wordt gekeken naar de analytische structuur van de functie  $\chi$ , die is weergegeven in figuur 2.12, geldt weer dat voor een oneindig groot systeem er twee vertakkingsneden te zien zijn.



**Figuur 2.12.**

*De analytische structuur van de volle polariseerbaarheid  $\chi$ . Voor de details wordt verwezen naar de tekst.*

Deze strekken zich nu uit van  $-\infty$  tot  $-\tilde{E}_g$  en van  $\tilde{E}_g$  tot  $\infty$ . Ook hier gelden voor het vinden van waarden van  $\chi$  op de reële as dezelfde regels als in het geval van de analytisch voortgezette Lehmannrepresentatie van de Greense functie  $G$ :  $z=\varepsilon+i\eta$ ,  $\eta\downarrow 0$  voor  $\varepsilon>0$  en  $z=\varepsilon-i\eta$ ,  $\eta\downarrow 0$  voor  $\varepsilon<0$ .

Tot slot van deze paragraaf wordt een zogenaamde momentenontwikkeling voor de volle polariseerbaarheid  $\chi$  gegeven. Deze momentenontwikkeling zal later een rol spelen in paragraaf 2.5.3 waarin een plasmonpoolmodel wordt gegeven met behulp waarvan de energieafhankelijkheid van  $\chi$ , en daarmee van  $W$ , kan worden benaderd. Vervolgens kan dan de  $GW$  bijdrage aan de zelfenergie worden berekend.

Algemeen kan worden afgeleid [Eng92] dat de functie  $\chi$  kan worden geschreven als:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\varepsilon \left\{ \frac{\chi''(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon)}{z - \varepsilon} - \frac{\chi''(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon)}{z + \varepsilon} \right\}, \quad (2.26)$$

waarin  $z$  de complexe energie is waarvoor geldt dat  $\text{Im } z \neq 0$  en waarin  $\chi''(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon)$  de discontinuïteit over de vertakkingsnede is, die wordt gegeven door:

$$\chi''(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = \frac{1}{2i} \lim_{\eta \downarrow 0} (\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta) - \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon - i\eta)). \quad (2.27)$$

Voor deze functie  $\chi''$  geldt dat  $\chi''(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = \text{Im} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon)$  [Eng92]. Om de waarde van  $\chi$  op de reële as te bepalen moet de complexe energie  $z$  als volgt naar een reële waarde toegaan:  $z=\varepsilon+i\eta$ ,  $\eta\downarrow 0$  voor  $\varepsilon>0$  en  $z=\varepsilon-i\eta$ ,  $\eta\downarrow 0$  voor  $\varepsilon<0$ . Voor de momentenontwikkeling in de hoge-energielimit geldt nu:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \approx -\frac{2}{\pi} \sum_n \left( \frac{1}{z^2} \right)^{n+1} \chi^{(2n+1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad |z| \rightarrow \infty, \quad (2.28)$$

waarbij de energiemomenten  $\chi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  zijn gedefinieerd volgens:

$$\chi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^n \chi''(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon). \quad (2.29)$$

### 2.5.3 Het plasmonpoolmodel

In deze paragraaf wordt het zogenaamde plasmonpoolmodel, dat voor het eerst in [Eng92] gepresenteerd werd, beschreven. Met dit plasmonpoolmodel wordt geprobeerd de energieafhankelijkheid van  $\chi$  te beschrijven. Allereerst wordt daartoe de zogenaamde f-somregel voor kristallijne systemen gegeven die in [Eng92] op klassieke wijze wordt afgeleid.

Omdat een klassiek systeem wordt bekeken wordt er in het volgende gewerkt met frequenties  $\omega$  in plaats van met energieën  $\varepsilon = \hbar\omega$ . Uit de momentenontwikkeling (2.28) volgt voor het eerste moment van  $\chi$ :

$$\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\pi \hbar^2}{2} \lim_{|\omega| \rightarrow \infty} \omega^2 \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega). \quad (2.30)$$

Beschouw nu een systeem van klassieke puntladingen met een ladingsverdeling  $\rho_0(\mathbf{r})$ , dat door bepaalde externe krachten in evenwicht wordt gehouden. Laat de trillingen van de puntladingen rond hun evenwichtsposities onder invloed van een oscillerende externe potentiaal

$$\delta V^{\text{ext}}(\mathbf{r}; t) \equiv -e^2 \int d^3r' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}'; t) \quad (2.31)$$

worden beschreven door het veld  $\mathbf{x}(\mathbf{r}; t)$ . Hierin is  $\delta \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}; t)$  de externe ladingsdichtheid die de potentiaal (2.31) veroorzaakt.

Er wordt nu alleen naar hoge frequenties, dat wil zeggen snel variërende externe storingen, gekeken en in dat geval is het alleen maar nodig om de instantane respons van het systeem op het externe veld te bekijken. Indien magnetische velden die worden veroorzaakt door de bewegende ladingen worden verwaarloosd is de klassieke bewegingvergelijking voor de puntladingen in de hoge-energie limiet:

$$-m_e \omega^2 \rho(\mathbf{r}) \mathbf{x}(\mathbf{r}; \omega) = \rho(\mathbf{r}) \nabla_r \delta V^{\text{ext}}(\mathbf{r}; \omega). \quad (2.32)$$

De stroomdichtheid  $\mathbf{j}(\mathbf{r}; t)$  wordt gegeven door:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}; t) = \rho_0(\mathbf{r}) \dot{\mathbf{x}}(\mathbf{r}; t) \quad (2.33)$$

en met behulp van de continuïteitsvergelijking

$$\nabla_r \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.34)$$

kan een vergelijking worden afgeleid voor de geïnduceerde ladingsoscillaties:

$$\delta \rho(\mathbf{r}; \omega) = -\nabla_r \cdot (\rho_0(\mathbf{r}) \mathbf{x}(\mathbf{r}; t)). \quad (2.35)$$

Door nu in vergelijking (2.32) aan beide zijden de divergentie te nemen en te delen door  $m_e \omega^2$  krijgen we:

$$\delta \rho(\mathbf{r}; \omega) = -\frac{2}{\pi \omega^2} \int d^3 r' \left\{ -\frac{\pi}{2 m_e} \sum_{\alpha=1}^3 \nabla_r^\alpha \rho_0(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{r'}^\alpha \right\} \delta V^{\text{ext}}(\mathbf{r}'; \omega). \quad (2.36)$$

Indien nu gebruik wordt gemaakt van (2.28) en van de definitie van de volle polariseerbaarheid:

$$\chi(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2 t_2) = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_1 t_1)}{\delta V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_2 t_2)} \Big|_{\delta V^{\text{ext}}=0}, \quad (2.37)$$

dan blijkt dat de term in accolades in (2.36) precies gelijk is aan  $\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')/\hbar^2$ . Na Fouriertransformatie van deze relatie verkrijgt men de f-somregel voor het eerste moment van  $\chi$  die geldig is voor kristallijne systemen:

$$\chi_{G, G'}^{(1)}(\mathbf{q}) = -\frac{\pi}{2} \left( \frac{\varepsilon_{pl}^2}{4\pi e^2} (\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G}') \frac{\rho_0(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{\rho_0(\mathbf{0})} \right), \quad (2.38)$$

met

$$\varepsilon_{pl} = \hbar \sqrt{\frac{4\pi e^2 \rho_0(\mathbf{0})}{m_e}}, \quad (2.39)$$

de plasmaenergie voor een uniform systeem met elektronendichtheid  $\rho_0(\mathbf{0})$ . Definieer nu de matrix  $M$ :

$$M_{G,G'} = -\frac{2}{\pi} \chi_{G,G'}^{(1)}(\mathbf{q}), \quad (2.40)$$

dan kan een matrix  $\tilde{\chi}$  worden opgesteld:

$$\tilde{\chi}(\mathbf{q}, z) = (z^2 M^{-1}(\mathbf{q}) + \chi^{-1}(\mathbf{q}; 0))^{-1}. \quad (2.41)$$

Deze matrix is zodanig gekozen dat hij samenvalt met de matrix  $\chi(\mathbf{q}; z)$  bij  $z=0$  en tevens heeft hij het goede asymptotische gedrag voor  $|z| \rightarrow \infty$ . Dit laatste blijkt uit het feit dat voor grote  $z$  voornamelijk de eerste term uit de ontwikkeling (2.28) bijdraagt. De matrix  $\tilde{\chi}$  vertoont voor grote  $z$  hetzelfde gedrag. Aangetoond kan worden [Eng92] dat de matrix  $M(\mathbf{q})$  Hermitisch en positief definit is en dat voor de matrix  $\chi(\mathbf{q}; 0)$  geldt dat deze eveneens Hermitisch maar negatief definit is. Uit deze eigenschappen volgt dan dat de eigenwaarden  $\omega_{m,q}^2$  van het eigenwaardenprobleem

$$\chi(\mathbf{q}; 0) \underline{x}_{m,q} = -\frac{1}{\omega_{m,q}^2} M(\mathbf{q}) \underline{x}_{m,q}, \quad (2.42)$$

altijd reëel en positief zijn. De eigenvectoren  $\underline{x}_{m,q}$  worden genormeerd met wegingsfunctie  $M(\mathbf{q})$ :

$$\begin{aligned} \underline{x}_{m,q}^\dagger M(\mathbf{q}) \underline{x}_{n,q} &= \delta_{m,n}, \\ \sum_m \underline{x}_{m,q} \underline{x}_{m,q}^\dagger &= M^{-1}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (2.43)$$

Voor de statische volle polariseerbaarheid  $\chi(\mathbf{q}; 0)$  kan nu door toepassen van de orthogonaliteits- en volledighedsrelaties (2.43) worden afgeleid:

$$\chi(\mathbf{q}; 0) = -\sum_m \frac{M(\mathbf{q}) \underline{x}_{m,q} \underline{x}_{m,q}^\dagger M(\mathbf{q})}{\omega_{m,q}^2}. \quad (2.44)$$

Wederom met behulp van (2.43) volgt:

$$\chi^{-1}(\mathbf{q}; 0) = -\sum_m \underline{x}_{m,q} \omega_{m,q}^2 \underline{x}_{m,q}^\dagger, \quad (2.45)$$

En dus volgt na invullen in formule (2.41):

$$\tilde{\chi}^{-1}(\mathbf{q}; z) = \sum_m \underline{x}_{m,q} (z^2 - \omega_{m,q}^2) \underline{x}_{m,q}^\dagger. \quad (2.46)$$

Door te inverteren wordt nu het gewenste plasmonpoolmodel gevonden:

$$\tilde{\chi}_{G,G'}(\mathbf{q};z) = \sum_m \frac{z_{m,q}(G)z_{m,q}^*(G')}{z^2 - \omega_{m,q}^2}, \quad (2.47)$$

waarin

$$z_{m,q} = M(\mathbf{q})x_{m,q}. \quad (2.48)$$

De energieën  $\omega_{m,q}$  worden geïnterpreteerd als de plasmonenergieën. Met dit plasmonpoolmodel kan een expliciete uitdrukking worden afgeleid voor de  $GW^{SCR}$  bijdrage uit formule (2.14), die verder met het symbool  $\Sigma_{SCR}$  zal worden aangeduid. Definieer daartoe:

$$\underline{w}_{m,q} = \frac{1}{\sqrt{2\omega_{m,q}}} v(\mathbf{q}) z_{m,q}. \quad (2.49)$$

Hierin is  $v(\mathbf{q})$  de matrix die wordt gegeven door:

$$v_{G,G'}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \delta_{G,G'}. \quad (2.50)$$

Voor het deel  $\Sigma_{SCR}$  van de zelfenergie kan dan worden geschreven [Eng92]:

$$\begin{aligned} \Sigma_{SCR}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_1, \mathbf{k} + \mathbf{G}_2; \varepsilon) = \\ \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar} \sum_{l,m} \int_{IBZ} d^3q \frac{c_{G_1}(l,m;\mathbf{q},\mathbf{k}) c_{G_2}^*(l,m;\mathbf{q},\mathbf{k})}{\varepsilon - \varepsilon_l(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + (\omega_m(\mathbf{q}) - i\eta) \text{sgn}(\mu - \varepsilon_l(\mathbf{k} - \mathbf{q}))}, \end{aligned} \quad (2.51)$$

waarin

$$c_G(l,m;\mathbf{q},\mathbf{k}) = \sum_K d_{l,\mathbf{q}-\mathbf{k}}^*(\mathbf{K}) w_{m,q}(\mathbf{G} + \mathbf{K}). \quad (2.52)$$

Nu alle zelfenergiebijdragen kunnen worden uitgerekend kan er een uitdrukking voor de energiecorrectie op de bandenstructuur worden gegeven. Uitgaande van een LDA-Hamiltoniaan, waarin als zelfenergieoperator naast het Hartreedigram tevens een lokale exchange-correlatiepotentiaal  $V^{xc}$  is meegenomen, kan voor de energie van een quasideeltje in eerste orde in de energiecorrectie  $E_{k,n} - \varepsilon_{k,n}$  worden geschreven:

$$\begin{aligned}
E_{k,n} &= \varepsilon_{k,n} + \Delta\Sigma_{nn}(k; E_{k,n}) \\
&\approx \varepsilon_{k,n} + \Delta\Sigma_{nn}(k; \varepsilon_{k,n}) + (E_{k,n} - \varepsilon_{k,n}) \frac{\partial \Delta\Sigma_{nn}(k; \varepsilon_{k,n})}{\partial E},
\end{aligned} \tag{2.53}$$

waarin  $\Delta\Sigma_{nn}$  gegeven wordt door:

$$\Delta\Sigma_{nn}(k; \varepsilon) = \langle \psi_{k,n} | \Sigma_F + \Sigma_{SCR}(\varepsilon) - V^{xc} | \psi_{k,n} \rangle. \tag{2.54}$$

De in formule (2.54) gebruikte golffuncties behoren in principe de golffuncties van het systeem na de  $GW$  correctie te zijn. Omdat die echter in principe nog niet bekend zijn worden hiervoor ofwel LDA- ofwel EPM golffuncties gebruikt. Van de LDA golffuncties is bekend [Hyb86] dat ze vrijwel overeenkomen met de  $GW$  golffuncties zodat de benadering goed is. Voor EPM is dit niet bekend en het al dan niet overeenstemmen van de begingolffuncties met de  $GW$  golffuncties wordt dan ook in hoofdstuk 4 nog onderzocht.

Bovendien is het de vraag of de eerste orde Taylorbenadering voor het evalueren van de zelfenergieoperator in de correcte energie zoals die staat in formule (2.53) wel goed genoeg is. Ook dit wordt in hoofdstuk 4 nader onderzocht.

Uit formule (2.53) volgt dat de zelfenergiecorrectie wordt gegeven door:

$$\Delta\varepsilon_{k,n} = E_{k,n} - \varepsilon_{k,n} = Z_{k,n} \Delta\Sigma_{nn}(k, \varepsilon_{k,n}), \tag{2.55}$$

met  $Z_{k,n}$  de zogenaamde renormalisatiefactor:

$$Z_{k,n} = \left[ 1 - \frac{\partial \Delta\Sigma_{nn}(k; \varepsilon_{k,n})}{\partial E} \right]^{-1}. \tag{2.56}$$

Deze renormalisatiefactor is in ons geval altijd kleiner dan 1 en zegt iets over hoe "deeltjes-achtig" het quasideeltje is: Hoe dichter de waarde ervan bij 1 ligt, hoe meer het quasideeltje zich als een "echt" deeltje gedraagt en hoe beter de quasideeltjesbenadering is.

Om ten slotte energiecorrecties op de EPM bandstructuur te kunnen berekenen moet een potentiaal worden geconstrueerd die in formule (2.54) de rol van de LDA exchange-correlatiepotentiaal overneemt. Om dit te bereiken wordt een analoge potentiaal  $V^{xc-EPM}$  gedefinieerd:

$$V^{xc-EPM} = H^{EPM} - T - U^{ION} - V^H, \tag{2.57}$$

waarin  $H^{EPM}$  de EPM Hamiltoniaan is,  $T$  de kinetische energiterm,  $U^{ION}$  de *ab initio*

ionpotentiaal die ook in de LDA berekeningen wordt gebruikt en  $V^H$  de Hartreepotentiaal. Deze constructie is gebaseerd op het feit dat de totale Hamiltoniaan de som moet zijn van de kinetische energie, de ionpotentiaal, de Hartreepotentiaal en de exchange-correlatiepotentiaal, zoals het geval is bij LDA. De op deze wijze geconstrueerde potentiaal is niet langer lokaal zoals de LDA  $V^{xc}$  dat per definitie wèl is.



# Hoofdstuk 3

## Numerieke methoden

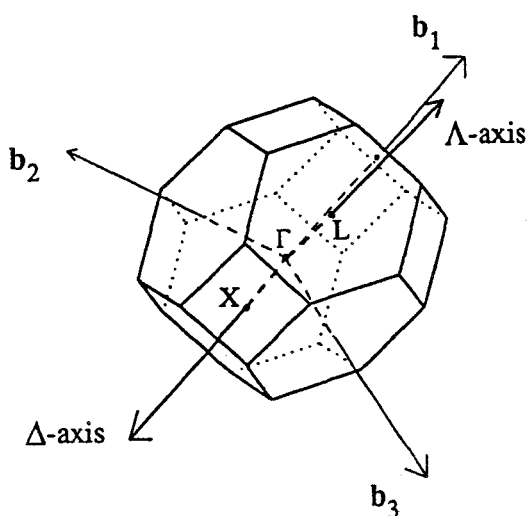
### 3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de numerieke methoden die gebruikt zijn bij het berekenen van de verschillende diagrammen. In paragraaf 3.2 staat hoe de eerste Brillouinzone (1BZ) bemonsterd werd door middel van een rooster om de verschillende integralen te kunnen berekenen. Vervolgens staat in paragraaf 3.3 beschreven hoe van symmetrierelaties gebruik werd gemaakt om de berekeningen eenvoudiger en vooral sneller te maken. Bovendien werden de berekeningen bemoeilijkt door het optreden van singulariteiten in sommige integralen. Deze singulariteiten werden aangepakt door een singuliere functie van de integrand af te trekken die analytisch geïntegreerd kan worden. De integrand minus de singuliere functie is dan een zich goed gedragende functie die bij numerieke integratie verder geen problemen meer oplevert. Deze procedure staat in detail beschreven in paragraaf 3.4.

### 3.2 Het rooster

Voor het benaderen van de integralen over de 1BZ in de uitdrukkingen voor de diagrammen is het nodig om  $k$ -punten te kiezen in de 1BZ waarin de integrand wordt uitgerekend.

Er zijn verschillende mogelijkheden om de 1BZ, die in figuur 3.1 staat afgebeeld,



**Figuur 3.1.**

*De eerste Brillouinzone van silicium. Enkele hoge-symmetriepunten zijn aangegeven. Deze figuur is overgenomen uit [Dal91].*

te bemonsteren. In eerste instantie werd dit tijdens dit afstudeerwerk gedaan door het kiezen van random  $k$ -punten. Omdat echter het berekenen van integralen met Monte Carlo methoden langzaam convergeert voor laagdimensionale integralen werd afgezien van verder rekenen op deze manier. Het bleek namelijk dat het berekenen van een relatief eenvoudig diagram als het Fockdiagram al dermate veel tijd in beslag nam dat een berekening van het veel meer rekentijd vergende  $GW$  diagram voor één  $k$ -punt en ongeveer 100 vlakke golven op een IBM RS 6000 enkele dagen in beslag zou nemen.

Hoewel dus niet verder werd gewerkt met Monte Carlo methoden konden de inmiddels verkregen resultaten, die goed uitgeconvergeerd waren, wel worden gebruikt als referentie voor latere berekeningen.

De methode waar uiteindelijk toe besloten werd was het bemonsteren van de 1BZ met een rooster van punten. Het rooster wordt zodanig gekozen dat de basisvectoren  $b_i$  die de reciproke ruimte opspannen tevens het rooster opspannen. Voor silicium is het direkte kristalrooster fcc en het reciproke rooster dus bcc. De basisvectoren voor het bcc rooster worden in Cartesische coördinaten gegeven door:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1), b_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1), b_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1). \quad (3.1)$$

De resolutie van het rooster wordt in de berekeningen bepaald door de parameter  $N_{gr}$  die aangeeft hoeveel punten er op de positieve as van het rooster liggen. Zo wordt een  $k$ -punt in de 1BZ op het rooster gegeven door:

$$k = \frac{1}{2N_{gr}}(n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3) \quad n_i = -N_{gr} + 1, \dots, N_{gr}. \quad (3.2)$$

Hierbij moet een punt worden gereduceerd naar de 1BZ indien het er in eerste instantie buiten valt. Het totale aantal punten is  $(2N_{gr})^3$ . Het rooster heeft de volgende voordelige eigenschap: Indien twee punten  $k$  en  $q$  op het rooster worden gekozen dan liggen  $k+q$  en  $k-q$  eveneens op het rooster. Als  $k+q$  of  $k-q$  eventueel buiten de 1BZ zouden vallen dan moet hier nog een reciproke roostervector van worden afgetrokken om het punt weer in de 1BZ terug te transformeren. Ook dit teruggetransformeerde punt ligt dan weer op het rooster.

Het voordeel van deze methode is duidelijk: Voor ieder punt in het rooster worden de vlakke-golfcoëfficiënten  $d_{ik}$  en de plasmonpoolcoëfficiënten  $w_{mk}$  alsmede de bijbehorende elektron- en plasmonenergieën éénmaal uitgerekend en vervolgens weggeschreven. Vooral het berekenen van de plasmonpoolcoëfficiënten neemt veel rekentijd in beslag en het levert een enorme winst in rekentijd op indien ze alleen maar vooraan in het

programma hoeven worden ingelezen in plaats van dat ze voor ieder punt opnieuw moeten worden berekend.

In de praktijk worden echter uit geheugenruimte- en rekestijdoverwegingen niet voor alle punten in het rooster deze coëfficiënten berekend, maar alleen voor punten in de zogenaamde *irreducible wedge* (IW). Deze IW bestaat uit de verzameling punten waarop alle andere punten in het rooster worden afgebeeld na een orthogonale puntgroepstransformatie. In de praktijk bestond deze transformatie voor een vector uit het positief maken van alle negatieve Cartesische componenten, waarna deze van groot naar klein werden geordend. Als alle vectoren van het rooster zo werden getransformeerd bleef een sterk gereduceerd aantal vectoren over; de punten van de IW. In tabel 3.1 staat het aantal punten in de IW voor enkele waarden van  $N_{gr}$ .

$N_{gr}$	1	2	3	4	5	6	7	8
$N_{IW}$	3	8	16	30	48	74	106	149
$N$	8	64	216	512	1000	1728	2744	4096

**Tabel 3.1.**

*Het aantal punten in de irreducible wedge,  $N_{IW}$ , en het totale aantal punten,  $N$ , als functie van de parameter  $N_{gr}$ , zie tekst.*

Het is nu alleen maar nodig de vlakke-golfcoëfficiënten en plasmonpoolcoëfficiënten in de IW te kennen. De coëfficiënten van alle andere punten op het rooster kunnen dan door symmetrietransformaties in elkaar worden overgevoerd. Hoe dit precies in zijn werk gaat staat in de volgende paragraaf beschreven.

Een verder voordeel van de IW voor berekeningen bij het  $\Gamma$ -punt ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ) is dat indien de zelfenergiebijdrage in de IW bekend is, dat wil zeggen dat alleen over de IW is geïntegreerd, hij voor de hele 1BZ bekend is. Ook hier geldt dat het door middel van symmetrietransformaties mogelijk is om uit de zelfenergiebijdrage voor de IW die voor de hele Brillouinzone te berekenen. Ook hierop wordt nader ingegaan in de volgende paragraaf.

Tenslotte is het nodig om kort de convergentie van de berekeningen te bespreken. Voor de zelfenergiebijdragen werd een nauwkeurigheid van tenminste 0,1 eV nagestreefd. Deze nauwkeurigheid wordt bepaald door twee parameters; het aantal punten waaruit het rooster bestaat en het aantal vlakke golven dat in de berekening wordt meegenomen. Door de eerste parameter te laten variëren en vervolgens de resultaten met elkaar te vergelijken en te kijken of het verschil tussen twee opeenvolgende resultaten minder is dan 0,1 eV,

kan een waarde van  $N_{gr}$  worden bepaald waarvoor aan dit criterium is voldaan. In dit afstudeeronderzoek is op grond hiervan met  $N_{gr}=3$ , dat wil zeggen 216 punten in het rooster, gerekend. Dit wil natuurlijk nog helemaal niet zeggen dat het resultaat ook naar de "correcte" waarde is geconvergeerd. Dit laatste wordt tevens bepaald door het aantal vlakke golven waarmee wordt gerekend. Door ook deze parameter te laten variëren bij een constant aantal roosterpunten van 216 en de resultaten te vergelijken met al eerder verkregen, goed uitgeconvergeerde resultaten (berekend met Monte Carlo methoden met een aantal random punten van meer dan 1000) kon ook hier het aantal vlakke golven worden bepaald waarvoor ruimschoots (een nauwkeurigheid van ongeveer 0,05 eV) aan het gestelde criterium was voldaan. Voor de LDA berekeningen werd hiervoor de waarde van 137 vlakke golven gebruikt en voor EPM de waarde van 113.

De reden waarom precies deze getallen (113 en 137) zijn gekozen is de volgende: De reciproke roostervectoren liggen in schillen om de oorsprong. Elke schil bevat een aantal reciproke roostervectoren van dezelfde lengte maar met verschillende richtingen. Bij de waarden 113 en 137 is er precies een geheel aantal schillen gevuld. Door het aantal vlakke golven zodanig te kiezen dat aan deze laatste voorwaarde voldaan is, vermijdt men het optreden van overbodige asymmetrieën in de berekeningen. De aantallen 113 en 137 corresponderen met behulp van  $E_{\max} = \hbar^2 G_{\max}^2 / 2m_e$  met een zogenaamde *energy cutoff* van 7,5 Ry respectievelijk 9 Ry.

### 3.3 Symmetrierelaties

Voor het berekenen van de verschillende zelfenergiebijdragen werd gebruik gemaakt van de symmetrieeigenschappen van het in de 1BZ aangelegde rooster. Een punt van het rooster wordt via een orthogonale puntgroepstransformatie altijd weer afgebeeld op een punt van het rooster. De puntgroep van de diamantstructuur, waarin silicium kristalliseert, is de kubische groep  $O_h$  die 48 elementen bevat. Indien zo'n transformatie wordt aangeduid met  $T$ , dan geldt voor de vlakke-golfcoëfficiënten  $d_{lk}$  en hun complex geconjugeerden  $d_{lk}^*$  :

$$d_{lTk}^{(*)}(\mathbf{G}) = d_{lk}^{(*)}(T^{-1}\mathbf{G})e^{(-)i\tau(T)\cdot\mathbf{G}}. \quad (3.3)$$

De vector  $\tau$  hangt van de transformatie  $T$  af en is niet-primitief, dat wil zeggen dat hij ongelijk is aan een reciproke roostervector. De vector  $\tau$  geeft de translatie aan die na een puntgroepstransformatie  $T$  nodig is om het rooster op zichzelf af te beelden en is eenvoudig te berekenen of op te zoeken in tabellen. Dezelfde relatie geldt voor de plasmonpoolcoëfficiënten en hun complex geconjugeerden  $w_{mk}^{(*)}$  :

$$w_{mTk}^{(*)}(\mathbf{G}) = w_{mk}^{(*)}(T^{-1}\mathbf{G}) e^{(-)i\tau(T)\cdot\mathbf{G}}. \quad (3.4)$$

Voor de Coulombpotentiaal geldt de relatie:

$$v_{\mathbf{G}_1 - \mathbf{K}_1, \mathbf{G}_2 - \mathbf{K}_2}(T\mathbf{k}) = v_{T^{-1}(\mathbf{G}_1 - \mathbf{K}_1), T^{-1}(\mathbf{G}_2 - \mathbf{K}_2)}(\mathbf{k}). \quad (3.5)$$

Bij de berekening van de volledige zelfenergiematrix bij het  $\Gamma$ -punt, ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ), zijn nog meer vereenvoudigingen mogelijk. Het is hier namelijk alleen maar nodig om de zelfenergiematrix over de IW te integreren, waarna door symmetrierelaties de integraal over de gehele Brillouinzone kan worden bepaald. Indien in de uitdrukkingen voor de  $\Sigma_F$  en de  $\Sigma_{SCR}$  bijdragen (2.20) en (2.47) bij  $\mathbf{k}=\mathbf{0}$  alleen over de IW wordt geïntegreerd wordt een gedeelte  $\Sigma^{IW}(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2)$  van de totale integraal gevonden. Indien dit gedeelte bekend is kan door toepassen van de relaties (3.3) t/m (3.5) de integraal over de gehele 1BZ en daarmee de zelfenergiematrix worden berekend:

$$\Sigma(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2) = \sum_T e^{i\tau(T)\cdot(\mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2)} \Sigma^{IW}(T^{-1}\mathbf{G}_1, T^{-1}\mathbf{G}_2). \quad (3.6)$$

Bij de afleiding hiervan is verder nog gebruik gemaakt van het feit dat

$$\sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2} = \sum_{T^{-1}\mathbf{G}_1, T^{-1}\mathbf{G}_2}, \quad d^3q = d^3(Tq) \quad \text{en} \quad \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2 = \mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2.$$

### 3.4 Singulariteiten

Een complicatie in de berekening van het Fockdiagram is het optreden van een singulariteit in de integrand voor  $\mathbf{q}=\mathbf{0}$  indien  $\mathbf{Q}=\mathbf{0}$ . Om dit probleem op te lossen werd van de integrand een singuliere functie  $S$  afgetrokken die wordt gegeven door [Dal91]:

$$S(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{I \in VB} \frac{d_{Ik}(\mathbf{G}_1) d_{Ik}(\mathbf{G}_2)}{|\mathbf{q}|^2} \left( 1 + \cos\left(\frac{\pi |\mathbf{q}|}{b}\right) \right) \theta(b - |\mathbf{q}|), \quad (3.7)$$

waarin de parameter  $b$  zodanig wordt gekozen dat de bol met straal  $b$  binnen de 1BZ valt. Het verschil van de integrand in (2.16) en  $S$  is een continue functie zonder singulariteiten die geen problemen meer oplevert bij numerieke integratie. De integraal van  $S$  over de 1BZ kan analytisch berekend worden met als uitkomst:

$$\int_{1BZ} d^3q S(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = 2\pi b \sum_{I \in VB} d_{Ik}(\mathbf{G}_1) d_{Ik}(\mathbf{G}_2). \quad (3.8)$$

Deze integraal moet bij het resultaat van de numerieke integratie worden opgeteld om de uiteindelijke zelfenergiebijdrage te krijgen. Op dezelfde manier wordt de singulariteit in de

uitdrukking voor de  $GW^{SCR}$  bijdrage (2.51) behandeld, waarvan men eenvoudig inziet dat deze van dezelfde soort is als die van het Fockdiagram.

Bij de berekening van  $\varepsilon_{RPA}$ , formule (2.13), treedt op het eerste gezicht een complicatie op bij  $q=0$  naar aanleiding van de  $1/q^2$  singulariteit van  $v(q)$ . Dit is echter maar een schijnbare complicatie vanwege het feit dat er in de teller van (2.17) twee bijdragen voorkomen van de vorm:

$$V(q) = \sum_G d_{l_1, k}^*(G) d_{l_2, k+q-R}(G+R). \quad (3.9)$$

Deze bijdragen zijn afkomstig van de vertices in het RPA polarisatiediagram (figuur 2.10).

Indien  $q$  nu naar nul nadert staat hier niets anders dan het inproduct van een inkomende toestand en een uitgaande toestand bij een vertex. Dit is altijd een inproduct van twee toestanden die in de grondtoestand bezet respectievelijk onbezet zijn. Omdat in een halfgeleider de elektronen in de grondtoestand altijd precies een aantal banden geheel vullen (de valentiebanden) zit de onbezette toestand altijd in een andere band dan de bezette toestand. Derhalve verschillen de bandindices  $l_1$  en  $l_2$  altijd van elkaar met als gevolg dat  $\lim_{q \rightarrow 0} V(q) = 0$  omdat dit een inproduct is van twee verschillende toestanden van een Hermitische operator.

Voor kleine waarden van  $q$  is een benadering voor  $V(q)$  dus:

$$V(q) \approx q \cdot B_{l_1, l_2}(k), \quad (3.10)$$

zodat de  $1/q^2$  singulariteit van  $v(q)$  wordt opgeheven. De vector  $B_{l_1, l_2}(k)$  kan als volgt worden berekend met behulp van eerste orde storingstheorie. Beschouw daartoe twee Hamiltonianen  $H_k$  en  $H_{k+q}$ , van het periodieke gedeelte van de golffuncties, waarin  $q$  klein is, met bijbehorende eigentoestanden  $|l, k\rangle$  en  $|l, k+q\rangle$  en energieëigenwaarden  $\varepsilon_{l, k}$  en  $\varepsilon_{l, k+q}$ . Met behulp van eerste orde storingstheorie kan nu worden geschreven:

$$|l_2, k+q\rangle = \sum_{l=l_1} \frac{\langle l, k | H_{k+q} - H_k | l_2, k \rangle}{\varepsilon_{l, k} - \varepsilon_{l_2, k}} |l, k\rangle. \quad (3.11)$$

Voor de vertexbijdrage  $V(q)$  uit formule (3.10) kan nu met behulp van (3.11) worden geschreven:

$$V(q) = \langle l_1, k | l_2, k+q \rangle = \frac{\langle l_1, k | H_{k+q} - H_k | l_2, k \rangle}{\varepsilon_{l_1, k} - \varepsilon_{l_2, k}} \equiv q \cdot B_{l_1, l_2}(k). \quad (3.12)$$

De  $H_{k+q}$  en de  $H_k$  zijn numeriek te berekenen. Door nu voor drie lineair

---

onafhankelijke kleine  $q$  de storingsterm uit vergelijking (3.12) te berekenen kunnen voor alle  $l_1$ ,  $l_2$  en  $k$  de componenten van  $B_{l_1, l_2}(k)$  worden bepaald.





# Hoofdstuk 4

## Resultaten

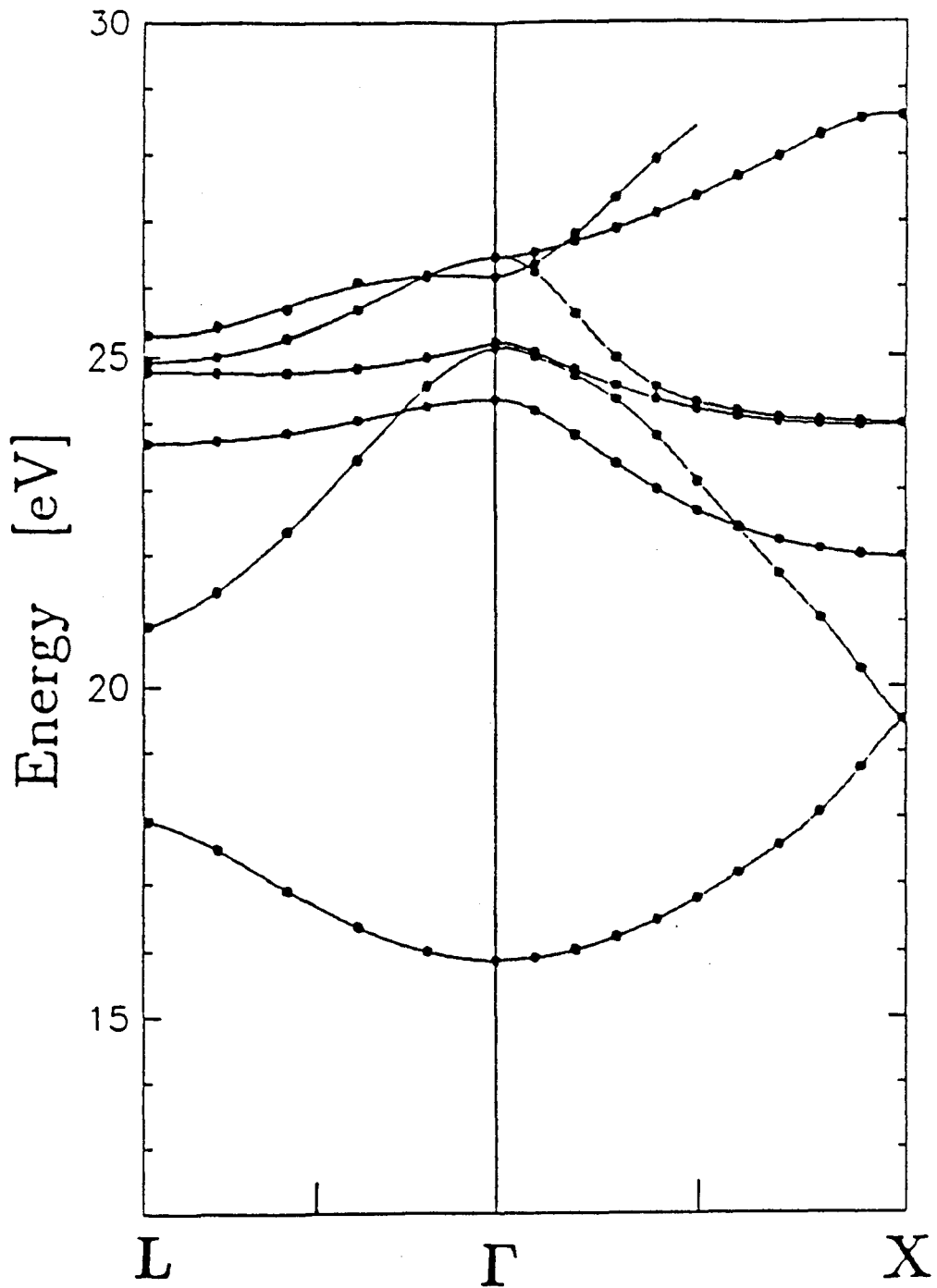
### 4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten van het afstudeeronderzoek gepresenteerd. Zo staat in paragraaf 4.2 een plasmonbandstructuur die door oplossen van het eigenwaardenprobleem (2.42) werd verkregen. In paragraaf 4.3 worden vervolgens de gebruikte LDA- en EPM uitgangspunten alsmede de verschillende energiegaps besproken. Tenslotte staan in paragraaf 4.4 de  $GW$  energiecorrecties op de bandstructuur evenals een rechtvaardiging van de gebruikte methode. Hierin worden ook de voor- en nadelen van de twee verschillende uitgangspunten besproken en welke van de twee het beste "startpunt" geeft voor het na één iteratieslag vinden van met experimenten overeenstemmende waarden voor energiegaps.

### 4.2 De plasmonbandstructuur

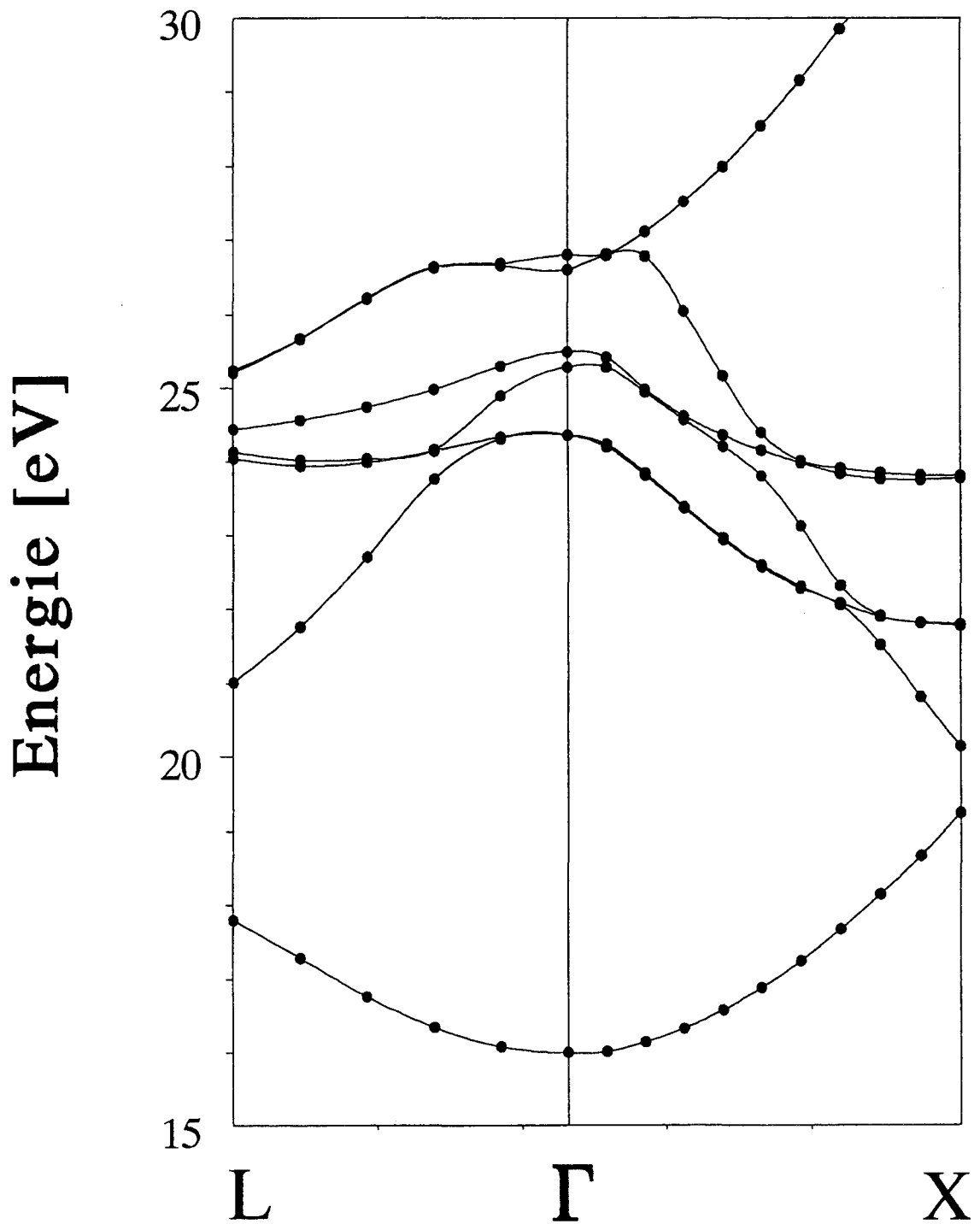
Met behulp van het gegeneraliseerde eigenwaardenprobleem (2.42) is het mogelijk om plasmonbandstructuren uit te rekenen. Bij iedere  $\mathbf{k}$  hoort namelijk een verzameling eigenwaarden  $\omega_{m,\mathbf{k}}$ . Deze bandstructuren werden al berekend in [Eng92]. In figuur 3.1 staat een in die referentie berekende plasmonbandstructuur. Ter vergelijking staat in figuur 3.2 een door ons uitgerekende bandstructuur. De twee komen goed overeen, alleen ver van het  $\Gamma$ -punt zijn er afwijkingen. Dit komt doordat in [Eng92] de reciproke roostervectoren die in de berekening worden gebruikt in schillen rond het  $\mathbf{k}$ -punt werden gegenereerd; Het middelpunt van de bol met reciproke roostervectoren ligt dus telkens in  $\mathbf{k}$ . Dit in tegenstelling tot onze berekeningen waar de reciproke roostervectoren onveranderlijk rond het  $\Gamma$ -punt worden gegenereerd. Het meenemen van meer vlakke golven in de berekening zorgt ervoor dat de verschillen kleiner worden. In de uiteindelijke berekeningen werden minstens 113 vlakke golven meegenomen.

De laagste plasmonenergie is ongeveer 16 eV. Bij de berekening van de  $GW^{SCR}$  bijdrage (2.51) staan de plasmonenergieën in de noemer. De plasmonenergieën zijn echter veel groter dan de elektronenergieën die ook in de noemer voorkomen zodat de noemer nooit nul kan worden in het energiegebied waarnaar wordt gekeken (de eerste acht banden). In feite betekent dit dat in deze benadering de quasideeltjes in dit gebied een oneindige levensduur hebben.



**Figuur 4.1.**

*Plasmonbandstructuur berekend met 27 vlakke golven. Overgenomen uit [Eng92].*

**Figuur 4.2**

*Plasmonbandstructuur berekend m.b.v Monte Carlo methode, 27 vlakke golven.*

### 4.3 De LDA- en EPM bandstructuren

In deze paragraaf worden de twee verschillende uitgangspunten (LDA en EPM) behandeld waarmee de *GW* correcties zijn uitgerekend. De belangrijkste grootheden waarnaar is gekeken zijn de directe energiegaps in de drie hoge symmetriepunten  $\Gamma$ , L en X (zie figuur 3.1). De directe gap bij een punt is het verschil in energie tussen de laagste conductie- en hoogste valentieband in dat punt.

In de figuren 4.3 en 4.4 staan respectievelijk de LDA- en EPM bandstructuur weergegeven. Het is belangrijk te vermelden dat in deze figuren het energienulpunt is gelegd bij de hoogste valentiebandenergie.

In tabel 4.1 staan de directe energiegaps in de drie bovengenoemde hoge symmetriepunten, die met de twee verschillende methoden zijn berekend, vergeleken met de experimentele waarden.

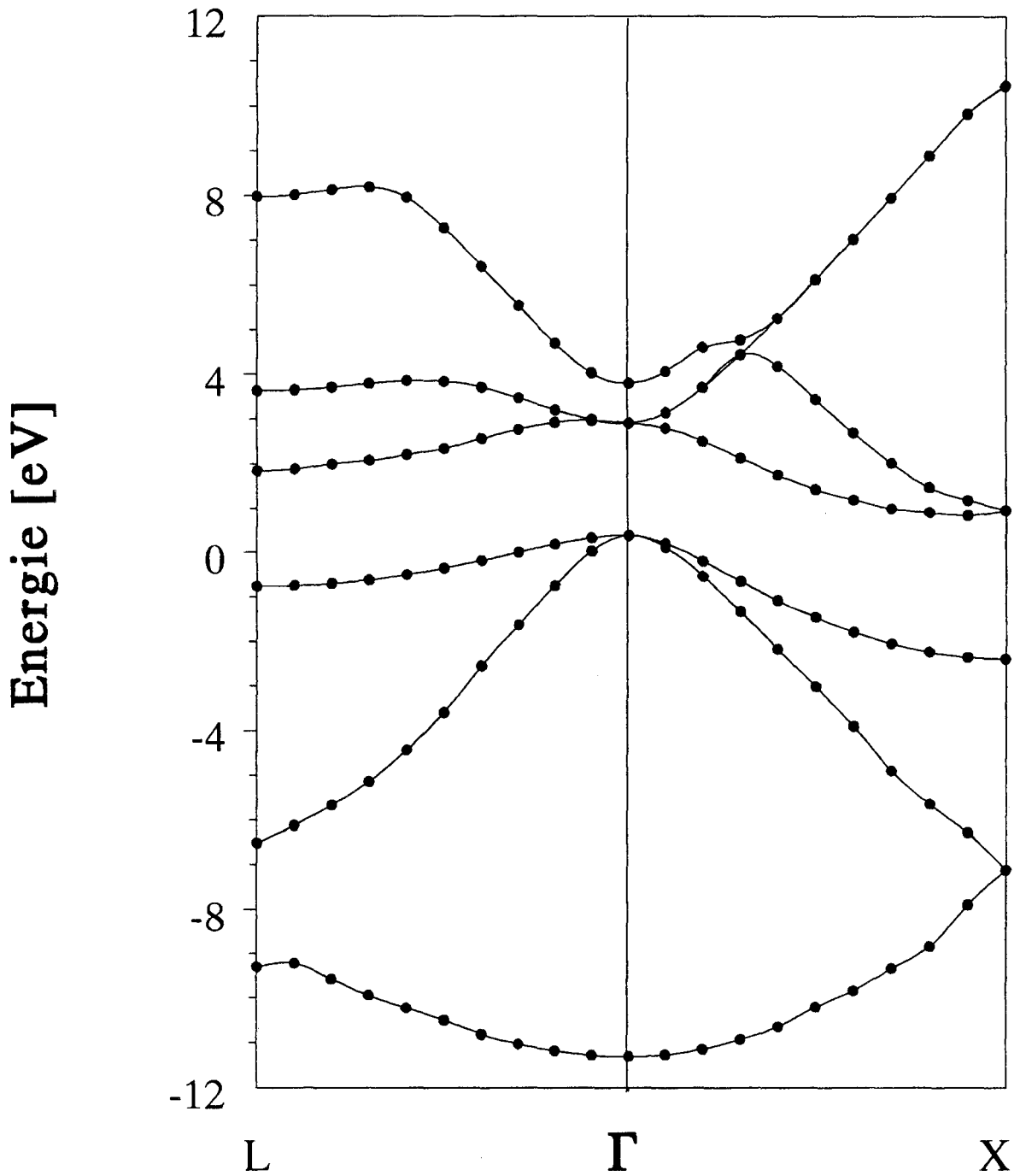
Direkte gaps (in eV)	LDA 137 VG	EPM 113 VG	Experiment [Lan87]
$\Gamma$ -punt	2,53	3,35	3,35
L-punt	2,61	3,35	3,2
X-punt	3,35	4,20	4,0

**Tabel 4.1.**

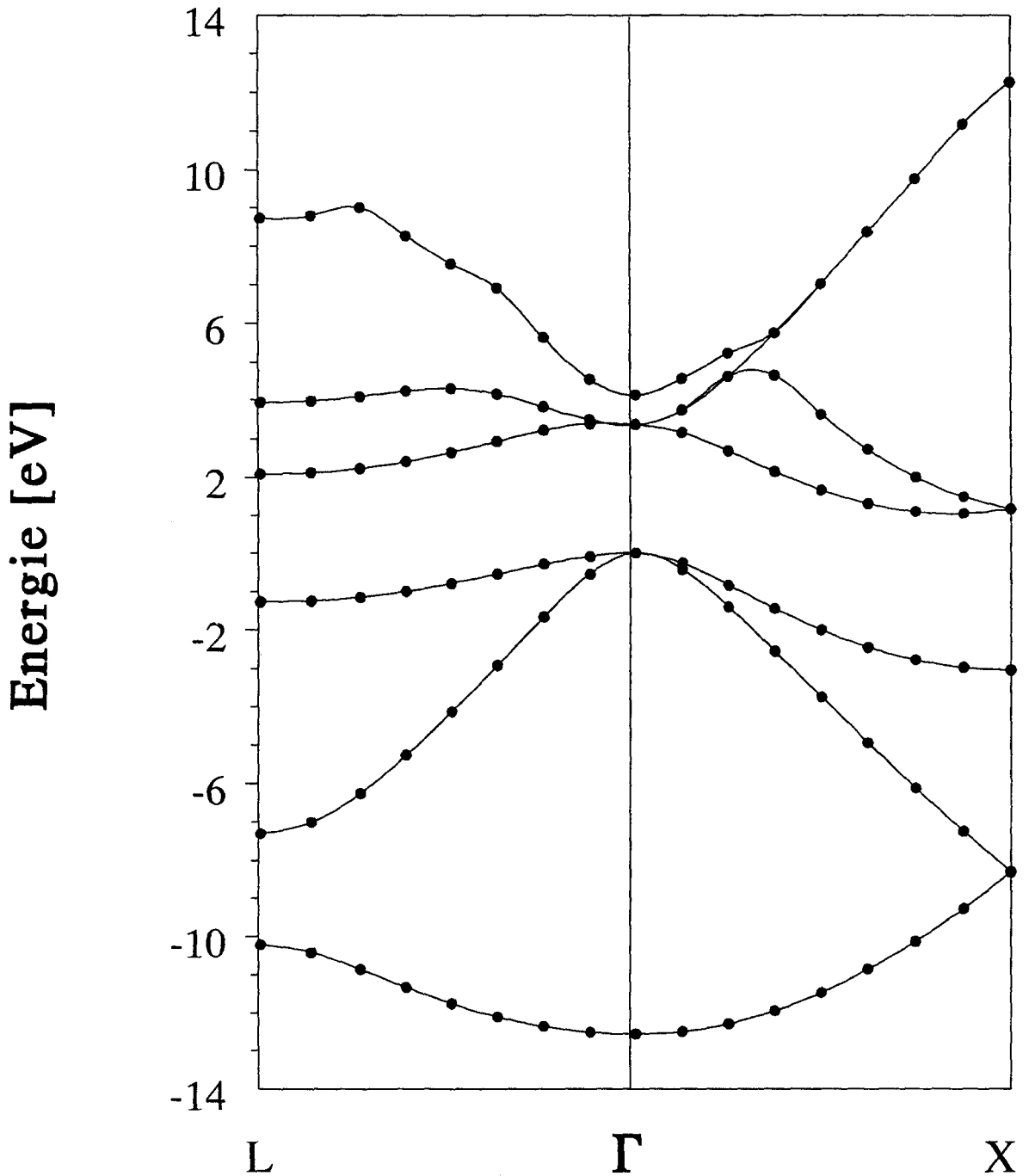
*De directe energiegaps verkregen met LDA en EPM vergeleken met experimentele waarden uit [Lan82].*

De LDA berekeningen zijn uitgevoerd met een LDA Hamiltoniaan die al eerder zelfconsistent is uitgerekend [Den87] met een Kohn-Shamvorm [Koh65] voor het exchange deel van  $V^{xc}$  en een Wigner-interpolatievorm die interpoleert tussen bekende hoge- en lage-dichtheidslimieten [Gel57],[Wig34] voor de correlatieënergie. Deze exchange-correlatiepotentiaal is lokaal en is voor iedere schil van reciproke roostervectoren getabelleerd door P. Denteneer. Voor de ionpotentiaal werd een zogenaamde *ab initio norm-conserving ion-core pseudopotential* [Bac81] gebruikt. De parameters waaruit de ionpotentiaal wordt geconstrueerd staan eveneens getabelleerd [Bac81].

De EPM berekeningen werden gedaan met een Hamiltoniaan die ook in het proefschrift van daling [Dal91] wordt gebruikt met daarin drie empirische pseudopotentiaalparameters;  $\phi(\sqrt{3})=-0,22$  Ry,  $\phi(\sqrt{8})=0,055$  Ry en  $\phi(\sqrt{11})=0,072$  Ry. Voor een uitgebreid overzicht van de technieken en achtergronden van LDA- en EPM bandstructuurberekeningen wordt verwezen naar [Hae86].

**Figuur 4.3.**

*LDA bandstructuur berekend met 331 vlakke golven. Voor details omtrent de vorm van de Hamiltoniaan wordt verwezen naar de tekst.*



**Figuur 4.4.**

*EPM bandstructuur berekend met 113 vlakke golven.  $\phi(\sqrt{3})=-0,22$  Ry,  $\phi(\sqrt{8})=0,055$  Ry en  $\phi(\sqrt{11})=0,072$  Ry.*

## 4.4 De energiecorrecties

Met behulp van de berekende LDA- en EPM energieën en golf functies kunnen de energiecorrecties op de in de vorige paragraaf gepresenteerde bandstructuren worden uitgerekend met de formules (2.53) en (2.54). Het berekenen van deze energiecorrecties werd gedaan op een grid van 216 punten ( $N_{gr}=3$ ).

Voor het uitrekenen van een genormaliseerde bandstructuur met ongeveer 10 punten op een symmetrie-as zoals in de figuren 4.3 en 4.4 is een grid met  $N_{gr}=10$  nodig. Met minstens 113 vlakke golven duurt een dergelijke berekening al snel enkele weken op een IBM RS 6000, nog afgezien van het feit dat het opslaan van de vlakke-golfcoëfficiënten en plasmoncoëfficiënten in dat geval meer dan 100 Megabyte in beslag zou nemen tegen 5 Megabyte in het geval van  $N_{gr}=3$ . De berekening van een dergelijke genormaliseerde bandstructuur ligt tegen de grenzen van de capaciteit van de IBM RS 6000 waarop de berekeningen zijn gedaan aan en is daarom niet uitgevoerd. Om toch een indruk te geven hoe de energiecorrecties er als functie van  $k$  uitzien zijn deze in figuur 4.5 weergegeven voor een berekening met 137 energiebanden en 137 vlakke-golfcoëfficiënten uitgaande van een LDA berekening met 331 vlakke golven en  $N_{gr}=3$ .

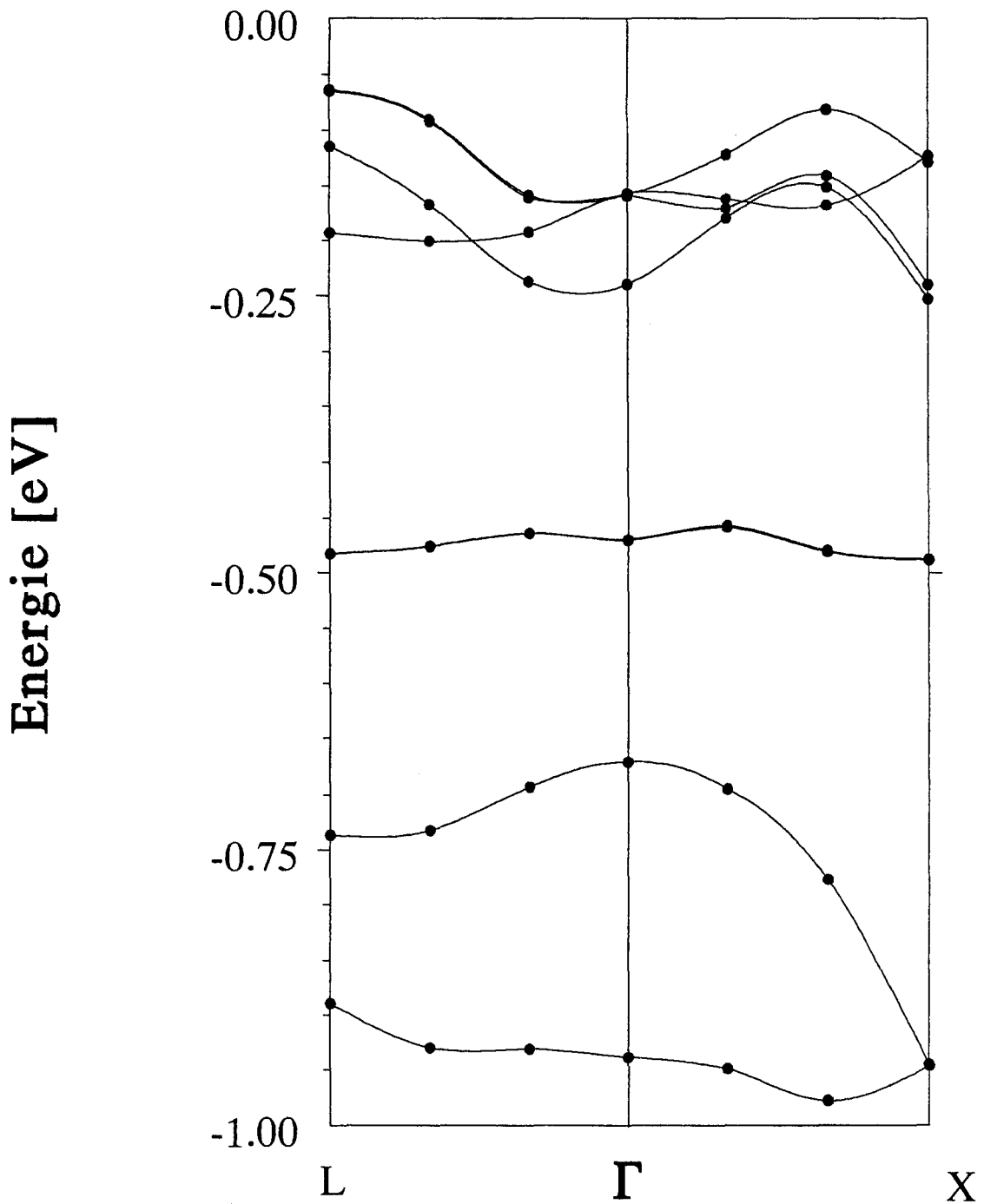
In de verdere berekeningen werd alleen nog maar gekeken naar de energiegaps. In tabel 4.2 staan de genormaliseerde energiegaps voor LDA en EPM vergeleken met experimentele waarden.

Direkte gaps (in eV)	LDA+GW 137 VG	EPM+GW 113 VG	Experiment [Lan87]
$\Gamma$ -punt	3,31	3,80	3,35
L-punt	3,33	4,06	3,2
X-punt	4,20	4,60	4,0

**Tabel 4.2.**

*De gecorrigeerde energiegaps voor LDA en EPM uitgangspunten vergeleken met experimentele waarden: [Lan87].*

Hierbij is aan de EPM Hamiltoniaan een offset van -9,87 eV toegevoegd om ervoor te zorgen dat de hoogste valentiebandenergieën voor LDA en EPM gelijk waren. Dit is mogelijk omdat aan de EPM Hamiltoniaan altijd een constante kan worden toegevoegd: EPM doet alleen maar uitspraken over energiever schillen. De reden van deze toevoeging is dat we de  $GW$  energiecorrectie zo klein mogelijk willen maken. Wat we feitelijk doen is 9,87 eV van de exchange-correlatiepotentiaal (2.57) aftrekken.



**Figuur 4.5.**

*Energiecorrecties op de LDA bandstructuur. Berekend met  $N_g=3$  en 331 vlakke golven, 137 componenten. De lijnen die de punten verbinden zijn splines.*



Het toevoegen van een energieshift lijkt op het eerste gezicht niets uit te maken maar dit is echter wel het geval. De reden hiervoor is het feit dat de energieafgeleide van de zelfenergie in formule (2.53) afhangt van de absolute energie zodat  $Z_{k,n}$  (2.56) en dus de energiecorrectie verandert indien een constante energie aan de Hamiltoniaan wordt toegevoegd. Er is geverifieerd dat de  $k=0$ ,  $G_1=G_2=0$  Fouriercomponent van de exchange-correlatiepotentiaal berekend met (2.57) nu ook beter overeenkomt met die van de LDA exchange-correlatiepotentiaal dan zonder deze toevoeging.

De gecorrigeerde waarden voor de LDA berekeningen stemmen goed overeen met de experimentele waarden en ook goed met wat wordt gevonden voor de gaps in [Hyb86]. Het gebruikte plasmonpoolmodel werkt dus goed. De EPM waarden voor de directe gaps wijken af van de experimentele waarden. Dit kan in principe twee oorzaken hebben: EPM is geen goed uitgangspunt voor het doen van  $GW$  berekeningen of de benadering (2.53) is niet goed. Dit laatste houdt verband met het volgende: Ten eerste hoeft de eerste orde Taylorbenadering voor de energie waarin de zelfenergieoperator moet worden geëvalueerd niet goed te zijn en ten tweede is het mogelijk dat het ongelijk zijn van de EPM golf functies aan de golf functies na de  $GW$  operatie problemen oplevert. In de volgende paragrafen worden deze twee punten voor zowel EPM als LDA onderzocht.

#### 4.4.1 De eerste orde Taylor benadering

Om te testen in hoeverre de eerste orde benadering in (2.53) goed is, werden de quasideeltjesenergieën die met deze benadering werden berekend gebruikt om de zelfenergieoperator (2.54) opnieuw uit te rekenen, maar nu in de nieuwe energieën. Als de berekende energieën goed zijn, verandert er na de tweede iteratieslag niet veel meer. Deze tweede iteratieslag is uitgevoerd voor zowel de LDA- als de EPM-energieën en wel voor de eerste acht banden bij het  $\Gamma$ -punt. Voor de EPM energieën is weer een offset van -9,87 eV in rekening gebracht. De resultaten van deze berekeningen staan weergegeven in tabel 4.4.

Zoals uit tabel 4.4 duidelijk blijkt is de benadering voor zowel LDA als voor EPM erg goed. De energieën die na de tweede iteratieslag worden gevonden zijn praktisch dezelfde als die waarin de zelfenergieoperator werd uitgerekend. De slechte overeenkomst tussen  $GW$  energieën met EPM als uitgangspunt en experimentele waarden is dus niet te wijten aan het eventueel slecht werken van de eerste orde Taylor benadering in (2.53).

$n$	LDA (in eV)		EPM (in eV)	
	$E_n^{(1)}$	$E_n^{(2)}$	$E_n^{(1)}$	$E_n^{(2)}$
1	-11,98	-11,97	-12,45	-12,44
2	-0,54	-0,53	0,12	0,12
3	-0,54	-0,53	0,12	0,12
4	-0,54	-0,53	0,12	0,12
5	2,76	2,77	3,88	3,88
6	2,76	2,77	3,88	3,88
7	2,76	2,77	3,88	3,88
8	3,57	3,57	5,25	5,24

**Tabel 4.4**

*De quasieeltjesenergieën vóór en na tweede iteratieslag voor LDA en EPM. Voor de details wordt verwezen naar de tekst.*

#### 4.4.2 De golffuncties in het $\Gamma$ -punt.

Om te kijken in hoeverre de golffuncties vóór en na de  $GW$ -operatie met elkaar overeenkwamen werden deze bij het  $\Gamma$ -punt voor zowel LDA als EPM uitgerekend. Daartoe werd de gehele zelfenergiematrix (voor het berekenen van de energiecorrecties (2.53) zijn slechts diagonaalelementen nodig) bij  $k=0$  in de energieën van de eerste acht banden geëvalueerd. Vervolgens werd deze matrix bij de Hamiltoniaan opgeteld waarna opnieuw de golffuncties en bijbehorende energieën werden berekend.

Hierbij bleken de gaps nauwelijks te veranderen (enkele honderdsten eV) terwijl de absolute energieën nog wel verschoven: Ongeveer 0,06 eV naar boven voor LDA en ongeveer 0,6 eV naar beneden voor EPM. De nieuwe golffuncties werden met de oude vergeleken door de overlap van de twee te berekenen. De overlap van twee golffuncties  $\phi$  en  $\psi$  wordt gedefinieerd als  $|\langle \phi | \psi \rangle|$ . In tabel 4.3 is de overlap van de verschillende functies uitgezet voor de toestanden rond de gap: de hoogste valentiebandtoestand (HVB) en de laagste conductiebandtoestand (LCB).

Uit de tabel blijkt dat de LDA golffuncties vrijwel niet veranderen door de  $GW$ -operatie. De EPM golffuncties veranderen slechts weinig. Na de  $GW$ -operatie zijn de EPM+ $GW$  en LDA+ $GW$  golffuncties vrijwel gelijk. Het lijkt onwaarschijnlijk dat het niet

	LDA	LDA+GW	EPM	EPM+GW
LDA	1 1	0,9999 0,9998	0,9913 0,9881	0,9994 0,9996
LDA+GW	0,9999 0,9998	1 1	0,9912 0,9894	0,9997 0,9999
EPM	0,9913 0,9981	0,9912 0,9894	1 1	0,9930 0,9913
EPM+GW	0,9994 0,9996	0,9997 0,9999	0,9930 0,9913	1 1

**Tabel 4.3.**

*De overlap van de golffuncties voor de HVB (bovenste getal) en de LCB (onderste getal). "LDA+GW" betekent LDA golffuncties na de GW operatie.*

precies gelijk zijn van de EPM golffuncties vóór en na de GW-iteratieslag het grote verschil tussen experimentele- en berekende gap voor EPM kan verklaren. Blijkbaar spelen er nog andere factoren een rol.

Om de rol van het verschil tussen de EPM- en LDA golffuncties nader te onderzoeken werd het volgende gedaan: Er werden met LDA als uitgangspunt energiecorrecties berekend met behulp van de formules (2.53) en (2.54). Voor de golffuncties in (2.54) werden echter niet de LDA golffuncties gebruikt maar die van EPM. Een zelfde berekening werd uitgevoerd met EPM als uitgangspunt maar nu werd de verwachtingswaarde berekend met de LDA golffuncties. De resultaten van deze berekeningen zijn samengevat in de tabellen 4.4 en 4.5 waar voor zowel de afzonderlijke bijdragen als voor de totale energie de correcties zijn weergegeven. Ter vergelijking zijn dezelfde waarden gegeven voor de consistente berekeningen, dat wil zeggen voor bij elkaar horende uitgangspunten en golffuncties.

De twee verschillende energiecorrecties zoals die in tabel 4.4 staan vermeld komen goed overeen (de verschillen zijn kleiner dan 0,3 eV). Dit geldt zowel voor de afzonderlijke bijdragen als voor de totale energiecorrectie. De gapcorrecties van 0,78 eV en 0,76 eV komen ook goed overeen. Dit wordt ook verwacht op grond van de grote overeenkomst tussen de LDA- en EPM golffuncties.

In tabel 4.5 wordt een dergelijke overeenkomst niet teruggevonden. De twee verschillende bijdragen van  $\Sigma^{SCR}$  en  $\Sigma^F$  komen weer binnen 0,3 eV overeen. De  $V^{sc}$  bijdragen verschillen echter ongeveer 2 eV. Ook komen de gapcorrecties van 0,41 eV en

	$\Sigma_{SCR}$	$\Sigma_F$	$V^{xc}$	$\Delta\epsilon$
HVB <sup>a)</sup>	0,47	-12,70	-11,01	-0,94
LCB <sup>a)</sup>	-4,32	-5,79	-9,91	-0,16
HVB <sup>b)</sup>	0,55	-12,53	-10,94	-0,81
LCB <sup>b)</sup>	-4,14	-5,62	-9,69	-0,05

$$\Delta E_{\text{gap}}=0,78 \text{ eV}^{\text{a)}, \Delta E_{\text{gap}}=0,76 \text{ eV}^{\text{b)}}.$$

**Tabel 4.4.**

*LDA energiecorrecties in eV in het  $\Gamma$ -punt berekend met <sup>a)</sup> LDA en <sup>b)</sup> EPM golf functies.*

	$\Sigma_{SCR}$	$\Sigma_F$	$V^{xc}$	$\Delta\epsilon$
HVB <sup>a)</sup>	0,75	-12,97	-11,87	-0,27
LCB <sup>a)</sup>	-4,12	-5,52	-9,82	0,14
HVB <sup>b)</sup>	0,71	-12,80	-10,18	-1,51
LCB <sup>b)</sup>	-4,09	-5,51	-7,88	-1,37

$$\Delta E_{\text{gap}}=0,41 \text{ eV}^{\text{a)}, \Delta E_{\text{gap}}=0,14 \text{ eV}^{\text{b)}}.$$

**Tabel 4.5.**

*EPM energiecorrecties in eV in het  $\Gamma$ -punt berekend met <sup>a)</sup> EPM en <sup>b)</sup> LDA golf functies.*

0,14 eV niet meer met elkaar overeen.

Hoe kan het nu dat golf functies die zoveel op elkaar lijken zo goed overeenstemmende antwoorden geven in het ene geval en zo verschillende in het andere? Het antwoord moet waarschijnlijk worden gezocht in de vrij kunstmatige manier (2.57) waarop voor EPM de exchange-correlatiepotentiaal wordt geconstrueerd. Bij nader onderzoek blijkt namelijk dat de Fouriercomponenten van de LDA exchange-correlatiepotentiaal glad en vrij snel afnemen voor de hogere componenten. Dit in tegenstelling tot zijn EPM tegenhanger waar ook veel hogere componenten nog relatief groot zijn.

Voor de golf functies geldt precies het tegenovergestelde. De Fouriercomponenten van de EPM golf functies worden sneller kleiner dan die van de LDA golf functies. Wanneer nu het matrixelement van  $V^{xc}$  voor LDA wordt uitgerekend met behulp van EPM golf functies zal er niet veel anders gebeuren dan wanneer de berekening met LDA golf functies was gedaan. In het geval dat het matrixelement van  $V^{xc}$  voor EPM met behulp

van LDA- in plaats van EPM golffuncties wordt berekend zullen echter grotere verschillen optreden omdat door het langzamer kleiner worden van de Fouriercomponenten van de LDA golffuncties ook de onregelmatigheden in de hogere Fouriercomponenten van de EPM exchange-correlatiepotentiaal nog invloed hebben. Hoewel deze redenering bovenstaande verschijnselen zou kunnen verklaren, verkaart hij niet waarom EPM een slecht uitgangspunt is voor het berekenen van  $GW$  energiecorrecties na één iteratieslag. Door het snel kleiner worden van de Fouriercomponenten van de golffuncties zouden bij het berekenen van de verwachtingswaarde van  $V^{\text{xc}}$  de hogere Fouriercomponenten van de exchange-correlatiepotentiaal weinig invloed moeten hebben.

Helaas was er geen tijd meer beschikbaar om deze problemen nog verder uit te zoeken. Het is raadzaam om in de toekomst nog naar een oplossing van het probleem te zoeken, maar misschien volstaat het gewoon te concluderen dat EPM geen goed uitgangspunt is voor het berekenen van  $GW$  energiecorrecties. Een mogelijkheid die nog onderzocht kan worden is het construeren van een exchange-correlatiepotentiaal op dezelfde wijze zoals dat in het LDA schema gebeurt. Hierin moeten dan echter met EPM golffuncties elektronendichtheden worden berekend. De exchange-correlatiepotentiaal is namelijk een functie van de elektronendichtheid. Een nadeel is nu wel dat de som van de afzonderlijke bijdragen, namelijk de kinetische energie, de ionpotentiaal, de Hartreepotentiaal en de exchange-correlatiepotentiaal, niet meer de totale EPM Hamiltoniaan oplevert.



# Hoofdstuk 5

## Conclusies en suggesties

In dit hoofdstuk worden de conclusies van het gedane onderzoek gepresenteerd en bovendien zullen kort enkele aanwijzingen worden gegeven met betrekking tot toekomstig onderzoek.

Een belangrijk doel dat aan het begin van dit afstudeerproject werd gesteld, namelijk het bepalen van het beste uitgangspunt (LDA of EPM) voor het doen van *GW*-berekeningen met slechts één iteratieslag, is bereikt. LDA blijkt voor deze berekeningen het beste resultaat te geven.

Voor het doen van de berekeningen werd een recentelijk in het proefschrift van Engel [Eng92] gepubliceerd plasmonpoolmodel geïmplementeerd. Bovendien werd al snel na het begin van de afstudeeropdracht afgestapt van het gebruik van Monte Carlo methoden voor het doen van 1BZ integraties. In plaats daarvan werd overgestapt op het bemonsteren van de 1BZ met een rooster. Dit om de berekeningen aanzienlijk te versnellen.

Na het berekenen van de energiecorrecties op de twee verschillende bandstructuren (LDA en EPM) bleek dat indien van de LDA golffuncties en energieën werd uitgegaan de beste overeenkomst met het experiment werd gevonden. Het bleek dan ook dat de golffuncties vóór en na de *GW*-operatie nauwelijks waren veranderd, dit in overeenstemming met wat Hybertsen & Louie [Hyb86] al eerder vonden. Ook de genormaliseerde gapenergieën voor LDA kwamen goed overeen met berekende waarden uit dit artikel. Tevens bleek een eerste orde Taylorbenadering voor het vinden van de quasideeltjesenergieën waarin de zelfenergieoperator moet worden uitgerekend voor LDA goed te werken.

Voor EPM was de overeenstemming van de uitgerekende gapenergieën met de experimentele waarden vrij slecht. Voor deze methode werd dan ook gevonden dat de EPM golffuncties minder goed overeenstemden met de *GW* golffuncties dan in het geval van LDA. Samen met het feit dat de EPM exchange-correlatiepotentiaal op een nogal geforceerde wijze is geconstrueerd is het waarschijnlijk hieraan te wijten dat voor EPM de overeenstemming na één *GW* iteratieslag zo slecht is. Voor EPM bleek de eerste orde Taylorbenadering voor de quasideeltjesenergieën net als bij LDA goed te werken indien de energie van de hoogste valentieband gelijk werd gekozen aan de LDA waarde voor deze energie.

Een mogelijkheid voor verder onderzoek is het construeren van een andere exchange-correlatiepotentiaal voor EPM. Het is in principe mogelijk om eenzelfde vorm voor  $V^{xc}$  te gebruiken zoals die in LDA gebruikt wordt. Dit is echter niet helemaal consistent omdat

op deze manier niet de totale EPM Hamiltoniaan in de berekeningen wordt gebruikt.

Wel is duidelijk dat het geïmplementeerde plasmonpoolmodel goed maar vooral ook snel werkt. Dit model zal dan ook in de toekomst in de vakgroep nog worden gebruikt voor het berekenen van vertex-correcties op  $GW$  en om  $GW$ -berekeningen te doen aan interfaces van halfgeleiderstructuren.



# Appendix A

## Het tweede kwantisatie formalisme

De bedoeling van deze appendix is een kort overzicht te geven van het formalisme waarin de veel-deeltjes theorieën geschreven zijn; het tweede kwantisatie formalisme. Voor een uitgebreider overzicht wordt verwezen naar [Mat92] en voor een uitgebreide, diepgaande behandeling met alle bijbehorende bewijzen naar [Fet71] of [Dir57].

De Schrödingervergelijking voor een systeem met  $N$  identieke fermionen luidt:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t), \quad (\text{A.1})$$

waarin  $H$  de Hamiltoniaan van het systeem is en  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$  de golffunctie is die het  $N$ -deeltjes systeem beschrijft. De Hamiltoniaan van het systeem is

$$H = \sum_{k=1}^N T(\mathbf{x}_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} V(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l). \quad (\text{A.2})$$

Hierin geeft  $T(\mathbf{x}_k)$  de som van de kinetische en interne energie van deeltje  $k$ , die afhankelijk is van de coördinaten  $\mathbf{x}_k$ .  $V(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l)$  is de interactiepotentiaal als gevolg van de wisselwerking tussen de deeltjes  $k$  en  $l$  op posities  $\mathbf{x}_k$  en  $\mathbf{x}_l$ . In een halfgeleider is dit de Coulombpotentiaal. Het rekenen met de golffuncties is nogal omslachtig en daarom wordt een nieuwe formulering van de quantummechanica ingevoerd die de antisymmetrie van de golffunctie expliciet in rekening brengt.

Het formalisme is gebaseerd op het feit dat een systeem van identieke deeltjes (fermionen in dit geval) geheel gekarakteriseerd wordt door de volgende tijdonafhankelijke toestanden:

$$|\dots, n_\kappa, \dots\rangle. \quad (\text{A.3})$$

De toestand geeft aan dat er zich  $n_\kappa$  deeltjes in de één-deeltjestoestand bevinden, met  $\kappa$  de complete set quantumgetallen die nodig is om die toestand te karakteriseren, in het geval van een halfgeleider zijn dit alleen de impuls  $\mathbf{k}$  en de spin. De toestanden zijn abstracte vectoren in een oneindigdimensionale Hilbertruimte waarin het aantal deeltjes variabel is. De orthonormale basisvectoren van deze uitgebreide Hilbertruimte zijn:

$$\begin{aligned}
& |000\dots\rangle \\
& |100\dots\rangle, |010\dots\rangle, |001\dots\rangle, \dots \\
& |110\dots\rangle, |101\dots\rangle, |011\dots\rangle, \dots \\
& \vdots \\
& \vdots
\end{aligned}$$

Deze basisvectoren vormen een orthonormale en complete basis zodat ze voldoen aan

$$\langle \dots, n_k, \dots | \dots, n_{k'}, \dots \rangle = \prod_k \delta(n_k, n_{k'}) \quad (\text{A.4})$$

en

$$\sum_{\dots n_k \dots} | \dots, n_k, \dots \rangle \langle \dots, n_k, \dots | = 1. \quad (\text{A.5})$$

Er wordt nu een operator  $a_k$  gedefinieerd volgens:

$$a_k | \dots, n_k, \dots \rangle = \sqrt{n_k} | \dots, n_k - 1, \dots \rangle. \quad (\text{A.6})$$

Uit deze definitie kan worden afgeleid dat:

$$a_k^\dagger | \dots, n_k, \dots \rangle = \sqrt{n_k + 1} | \dots, n_k + 1, \dots \rangle. \quad (\text{A.7})$$

De operatoren  $a_k$  en  $a_k^\dagger$  worden respectievelijk annihilatie- en creatieoperator genoemd omdat de eerste het aantal deeltjes in impulstoestand  $|k\rangle$  met één verlaagt en de laatste dat aantal met één verhoogt. Uit (A.6) en (A.7) volgt dat:

$$a_k^\dagger a_k | \dots, n_k, \dots \rangle = n_k | \dots, n_k, \dots \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Uit (A.8) blijkt dus dat  $a_k^\dagger a_k$  werkend op een toestand het aantal deeltjes geeft dat zich in impulstoestand  $|k\rangle$  bevindt. Deze operator heet daarom de bezettingsgetaloperator en daarmee wordt het totale aantal deeltjes  $N$  gegeven door:

$$N = \sum_k a_k^\dagger a_k. \quad (\text{A.9})$$

De anticommutatieregels waaraan de creatie- en annihilatieoperator moeten voldoen volgen uit definitie (A.6):

$$[a_k, a_{k'}^\dagger]_+ = \delta_{k,k'}, \quad (\text{A.10})$$

$$[a_k, a_{k'}]_+ = [a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger]_+ = 0.$$

Uit deze anticommutatieregels voor fermionen volgt een belangrijke eigenschap van de bezettingsgetaloperator:

$$(a_k^\dagger a_k)^2 = a_k^\dagger a_k a_k^\dagger a_k = a_k^\dagger (1 - a_k^\dagger a_k) a_k = a_k^\dagger a_k. \quad (\text{A.11})$$

Dit wil dus zeggen dat voor fermionen de bezettingsgetaloperator maar twee waarden kan aannemen en wel 0 of 1. Dit is het uitsluitingsprincipe van Pauli.

Met behulp van de hierboven geïntroduceerde toestandsvectoren (A.3) en operatoren (A.6) en (A.7) kan het systeem van  $N$  identieke fermionen beschreven worden, waarbij het een elegant voordeel is dat de Fermi-Dirac statistiek door de anticommutatiere-relaties (A.10) automatisch gewaarborgd is. Om vergelijking (A.1) te herschrijven in het tweede kwantisatieformalisme wordt een algemene tijdsafhankelijke toestandsvector ingevoerd:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\dots n_k \dots} A(\dots, n_k, \dots, t) |\dots, n_k, \dots\rangle, \quad (\text{A.12})$$

waarin  $A(\dots, n_k, \dots, t)$  de tijdsafhankelijke ontwikkelingscoëfficiënten zijn. Voor iedere oplossing van de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking (A.1) bestaat een verzameling coëfficiënten zodanig dat de toestandsvector (A.12) equivalent is met de golf-functie  $\psi(x_1, \dots, x_N, t)$  [Fet71]. Deze toestandsvector voldoet aan de Schrödingervergelijking:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle. \quad (\text{A.13})$$

De Hamiltoniaan wordt hier in termen van creatie- en annihilatieoperatoren gegeven door:

$$H = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2\Omega} \sum_{kk'q} v(q) a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_{k'} a_k. \quad (\text{A.14})$$

Hierin is  $\Omega$  het volume van de eenheidscel. De kinetische energie van een deeltje met impuls  $k$  en massa  $m$  wordt gegeven door  $\varepsilon_k$ :

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (\text{A.15})$$

Verder is  $v(\mathbf{q})$  de Fouriergetransformeerde van de potentiaal  $V(\mathbf{x})$  (zie Appendix B). De eerste term in de Hamiltoniaan (A.13) is de kinetische energie van een impuls-toestand  $\mathbf{k}$  maal het bezettingsgetal bij die toestand. De tweede term beschrijft de interactie van twee deeltjes met impulsen  $\mathbf{k}$  en  $\mathbf{k}'$  die na de interactie impulsen  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  en  $\mathbf{k}' - \mathbf{q}$  hebben, waarbij voor de impuls-overdracht  $\mathbf{q}$  door de interactiepotentiaal wordt gezorgd.

De veldoperatoren worden nu als volgt gedefinieerd:

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}, \quad (\text{A.16})$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}.$$

In termen van deze veldoperatoren (A.16), die een deeltje op plaats  $\mathbf{x}$  annihileren respectievelijk creëren, wordt de Hamiltoniaan geschreven als:

$$H = \int d^3x \psi^\dagger(\mathbf{x}) \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}) + \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{1}{2} \int \int d^3x d^3x' \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}') V(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x})$$

Het totale aantal deeltjes is nu:

$$N = \int d^3x \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}). \quad (\text{A.18})$$

Tenslotte zijn de anticommutatieregels waaraan de veldoperatoren voldoen eenvoudig af te leiden uit (A.10):

$$[\psi(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')] = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (\text{A.19})$$

$$[\psi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{x}')] = [\psi^\dagger(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')] = 0.$$

# Appendix B

## Fouriertransformaties

De Fouriergetransformeerde  $\tilde{f}(\omega)$  van een tijdafhankelijke functie  $f(t)$  is gedefinieerd als:

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} f(t), \quad (\text{B.1})$$

terwijl de functie  $f(t)$  wordt gegeven door:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \tilde{f}(\omega). \quad (\text{B.2})$$

De Fouriertransformatie die de impuls- en coördinaatrepresentatie van een functie aan elkaar relateert wordt gegeven door:

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k} \in 1\text{BZ}} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{F}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{B.3})$$

waarbij de inverse relatie wordt gegeven door:

$$\tilde{F}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int d^3r F(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{B.4})$$

De  $\mathbf{G}$  sommatie in (B.3) loopt over alle reciproke roostervectoren. De sommatie over de 1BZ in (B.3) is discreet omdat het kristal wordt verondersteld een eindig volume  $\Omega$  te hebben. Merk overigens op dat er periodieke randvoorwaarden worden opgelegd aan de functie  $F(\mathbf{r})$ . Deze sommatie kan voor  $\Omega \rightarrow \infty$  op de bekende manier worden vervangen door een integraal:

$$\sum_{\mathbf{k} \in 1\text{BZ}} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{1\text{BZ}} d^3k. \quad (\text{B.5})$$

Laat  $H$  een functie van twee coördinaten  $\mathbf{r}_1$  en  $\mathbf{r}_2$  zijn die voldoet aan de eigenschap:

$$H(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (\text{B.6})$$

voor een willekeurige reciproke roostervector  $\mathbf{R}$ .  $H$  kan dan worden ontwikkeld in een

Fourierreeks volgens:

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{G}_1} \sum_{\mathbf{G}_2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1)\cdot\mathbf{r}_1} \tilde{H}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1, \mathbf{k}+\mathbf{G}_2) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_2)\cdot\mathbf{r}_2}. \quad (\text{B.7})$$

Vanwege de periodiciteitseigenschap (B.6) verschillen de argumenten van  $\tilde{H}$  een reciproke roostervector  $\mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2$  en kan  $\tilde{H}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1, \mathbf{k}+\mathbf{G}_2)$ , voor een gegeven  $\mathbf{k}$ , gezien worden als een matrix met indices  $\mathbf{G}_1$  en  $\mathbf{G}_2$ . Een alternatieve schrijfwijze voor deze matrix die ook in dit verslag wordt gebruikt is  $\tilde{H}_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2}(\mathbf{k})$ . De inverse relatie van (B.7) luidt nu:

$$\tilde{H}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1, \mathbf{k}+\mathbf{G}_2) = \frac{1}{\Omega} \int d^3r_1 \int d^3r_2 e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1)\cdot\mathbf{r}_1} H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_2)\cdot\mathbf{r}_2} \quad (\text{B.8})$$

Voorbeelden van functies met de eigenschap (B.6) zijn de één-deeltjes Greense functie en de diëlectrische functie  $\epsilon$ .

Als voorbeeld van de vergelijkingen (B.3) en (B.7) worden hier de Fouriergetransformeerden van de golf functie  $\psi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  en de Greense functie  $G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$  gegeven:

$$\psi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} d_{l\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{B.9})$$

Vanwege de Blocheigenschap van de golf functies worden ze gekarakteriseerd door één enkele  $\mathbf{k}$ . Dit in tegenstelling tot de Fouriergetransformeerde van een algemene functie (B.3). De factor  $1/\sqrt{\Omega}$  zorgt ervoor dat de vlakke-golfcoëfficiënten  $d_{l\mathbf{k}}$  dimensieloos worden. Uit de normalisatie van de golf functies volgt:

$$\sum_{\mathbf{G}} d_{l_1, \mathbf{k}}^*(\mathbf{G}) d_{l_2, \mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \delta_{l_1, l_2}. \quad (\text{B.10})$$

Voor de Greense functie geldt:

$$G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{G}_1} \sum_{\mathbf{G}_2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1)\cdot\mathbf{r}_1} G_0(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1, \mathbf{k}+\mathbf{G}_2; \omega) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_2)\cdot\mathbf{r}_2}, \quad (\text{B.11})$$

waarin de impulsrepresentatie van de Greense functie wordt gegeven door:

$$G_0(\mathbf{k}+\mathbf{G}_1, \mathbf{k}+\mathbf{G}_2; \omega) = \sum_l \frac{d_{l\mathbf{k}}(\mathbf{G}_1) d_{l\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}_2)}{\hbar \omega - \epsilon_l(\mathbf{k}) + i\eta \text{sgn}(\epsilon_l(\mathbf{k}) - \epsilon_F)}. \quad (\text{B.12})$$

# Literatuuropgave

- [Bac81] G.B. Bachelet, H.S. Greenside, G.A. Baraff, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, **24**, 4745, (1981).
- [Dal91] R. Daling, *On second-order self-energy corrections and plasmon resonances in silicon*, proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven, (1991).
- [Den87] P.J.H. Denteneer, *The pseudopotential-density-functional method applied to semiconducting crystals*, proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven, (1987).
- [Dir57] P.A.M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*, fourth edition, Clarendon Press, (1957).
- [Dys49] F.J. Dyson, *Phys. Rev.* **75**, 486, (1949); *Phys. Rev.* **75**, 1736, (1949).
- [Eng92] G.E. Engel, *Quasiparticles and collective excitations in crystals*, proefschrift, University of Cambridge, (1992).
- [Fet71] A.L. Fetter and J.D. Walecka, *Quantum theory of many-particle systems*, Mc. Graw-Hill, New York, (1971).
- [Gel57] M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, *Phys. Rev.*, **106**, 364, (1957).
- [Gol57] J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A239**, 267, (1957).
- [Hae86] W. van Haeringen en D. Lenstra, *Quantumtheorie van de vaste stof*, Deel I en II, collegedictaat, (1986).
- [Hed65] L. Hedin, *Phys. Rev.*, **139**, A796, (1965).
- [Hed69] L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid State Physics*, **23**, Academic Press, New York, (1969).

- 
- [Hyb86] M.S. Hybertsen and S.G. Louie, *Phys. Rev. B*, **34**, 5390, (1986).
- [Lan87] *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Vol. III/22a van Landolt-Börnstein, Springer, New York, (1987).
- [Lin88] W. von der Linden and P. Horsch, *Phys. Rev. B*, **37**, 8351, (1988).
- [Mat92] R.J. Mattuck, *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*, second edition, Dover, New York, (1992).
- [Neg88] J.W. Negele and H. Orland, *Quantum many-particle systems*, Addison-Wesley, (1988).
- [Wig34] E.P. Wigner, *Phys. Rev.*, **46**, 1002, (1934).



# Dankwoord

Allereerst wil ik graag mijn afstudeerbegeleider Peter Bobbert bedanken voor de intensieve begeleiding en de plezierige samenwerking gedurende het afgelopen jaar. Verder gaat mijn dank uit naar prof. Van Haeringen voor de kans die hij mij bood om in zijn groep te promoveren.

Bovendien wil ik graag enkele andere leden van de vakgroep bedanken: Walter Backes voor de nuttige discussies, Herman de Groot voor zijn onverstoorbare geduld na mijn (vaak geslaagde) pogingen de RS plat te krijgen (zelfs uitzetten ging mij niet te ver) en natuurlijk niet te vergeten Johan "¿Que?" Cuypers die mij, ook al tijdens een eerdere stage onder zijn begeleiding, te allen tijde en op iedere mogelijke manier bijstond met zijn ongelooflijke kennis op computergebied.

Verder gaat mijn dank uit naar mijn huisgenoten en medenullen Erwin "Lillukkuh Fopneus" van Wieringen, Arjan "Okki" Steketee en Erik "The Blob" Melssen alsmede de leden van het illustere dispuut *Róisín Dubh*: Jan Claes, Marc "De hele wereld is rot" Jacobs, Heli Penz, Paul "Ik sai himmaol nie grijnzig" van Roosmalen, Fred Stoffels en Leon "Leike de Kuzeboer" Verstappen voor hun vriendschap en voor de manier waarop zij met mij van mijn studententijd de meest geweldige tijd van mijn leven tot dusver hebben gemaakt. In het bijzonder wil ik daarbij Heli vermelden voor het spellchecken van het verslag maar vooral voor haar grote geduld en de rustgevende massages tijdens de laatste maanden van mijn afstuderen.

Ook mijn ouders mogen in deze opsomming natuurlijk niet ontbreken. Zij zijn in feite al jaren een belangrijke stimulans door middel van hun interesse en hun zowel mentale- als materiële steun.

Ik wil hier graag één persoon in het bijzonder bedanken en wel om verschillende redenen. Met zijn onbegrensde enthousiasme heeft hij mij er, zij het onbewust, vijf jaar geleden toe aangezet om het mooiste vak te gaan studeren wat er bestaat. Ook tijdens de vijf jaar van mijn studie bleef hij een enorme stimulans door middel van zijn vriendschap, enthousiasme en zijn enorme, soms wanhopig makende, kennis van zaken. Ik heb het natuurlijk over mijn broer Henk die ik bij deze eveneens wil bedanken voor het grondig doorlezen van dit verslag maar vooral voor de talloze discussies en besprekingen die ik het afgelopen jaar met hem heb gevoerd. Henk, ik heb van niemand meer geleerd dan van jou. En dat artikel, dat komt er nog wel!

Tenslotte gaat mijn dank uit naar iedereen die ik hier onterecht vergeten ben: Houdoe en bedàànkt!