

Brillouin-Zone-Integration mit adaptiven Gittern

BACHELORARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science
(B. Sc.)
im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Institut für Physik
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Herrn Patrick Dieu
geboren am 4.11.1988 in Berlin

Gutachter:

1. *Prof. Dr. Dr. h.c. Claudia Draxl*
2. *Privat Dozent Dr. Pasquale Pavone*

Betreut von: *Prof. Dr. Dr. h.c. Claudia Draxl*

eingereicht am: *17. Dezember 2019*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Numerische Integration	2
2.1.1	Trapez-Formel für einen Intervall	3
2.1.2	Trapez-Formel für einen Würfel	4
2.1.3	Fehlerabschätzung für die Trapez-Formel	4
2.2	Adaptive Integration	5
2.2.1	Adaptive Trapez-Formel	5
3	Physikalische Grundlagen	7
3.1	Dichtefunktionaltheorie	7
3.2	Das freie Elektronengas	8
3.3	Boltzmann-Transport in Festkörpern	9
4	Implementierung	10
4.1	Algorithmus	10
4.2	Konstruktion einer Energiefläche	12
4.3	Berechnung der Zustandsdichte	15
5	Anwendung auf Materialien	18
5.1	Anwendung auf Graphen	18
5.2	Berechnung der Fermi-Fläche für Gold	21
5.3	Zustandsdichte und Transportkoeffizienten für Silizium	23
5.3.1	Berechnung der Zustandsdichte	24
5.3.2	Berechnung der Transportkoeffizienten von Silizium	28
6	Zusammenfassung und Ausblick	35
7	Anhang A	37

1 Einleitung

Die Berechnung von physikalischen Größen in der theoretischen Festkörperphysik erfordert meist eine Integration über das reziproke Gitter. Um ein konvergiertes Ergebnis für die gewünschte physikalische Größe zu erhalten, müssen die k-Punkte im reziproken Raum dicht genug gewählt werden. In Dichtefunktionaltheorie Programmen, wie z.B. **exciting** [1], wird für die Integration über die Brillouin-Zone oft ein homogenes k-Gitter verwendet. Dieses ist allerdings nicht effizient, falls nur kleine Bereiche der Brillouin-Zone zum Integral beitragen. Entweder ist die Anzahl der k-Punkte in den wichtigen Bereichen zu gering für eine gute Beschreibung der physikalischen Größen oder in irrelevanten Bereichen ist die Auflösung zu hoch, sodass ein großer Rechenaufwand entsteht. Eine Integralmethode, die ein adaptives k-Gitter generiert, ist hier effizienter.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine Methode zur Generierung von adaptiven Gittern im reziproken Raum zu entwickeln. Diese wird in das Dichtefunktionaltheorie-Programm **exciting** implementiert. Zum Testen der Implementierung werden die Zustandsdichte [2] und die Transport-Verteilungsfunktion [3], sowie eine Fermi-Fläche [2] berechnet und mit Ergebnissen von homogenen k-Gittern verglichen.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Im Kapitel 2 und 3 werden die theoretischen Grundlagen bezüglich der numerischen Integration [4], der Dichtefunktionaltheorie [5] und des Boltzmann Transports [3] vorgestellt. Anschließend, in Kapitel 4, wird der Algorithmus zur Erstellung von adaptiven k-Gittern vorgestellt. Dieser wird an dem freien Elektronengas [6] getestet. In Kapitel 5 werden die elektronischen Eigenschaften von Gold, Silizium und Graphen mit adaptiven k-Gittern untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und der Ausblick befinden sich in Kapitel 6.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Numerische Integration

Das Ziel der numerischen Integration ist es, eine Näherung für das Integral

$$I = \int_a^b f(x)dx, \quad (2.1)$$

das im Intervall $[a, b]$ ausgewertet werden soll, zu finden. Oft sind von der Funktion $f(x)$ nur diskrete Werte, $f(x_0), f(x_1), \dots, f(x_n)$ bekannt. Deshalb wird $f(x)$ mit

$$f(x) = \sum_{i=1}^n L_i(x) \cdot f(x_i), \quad (2.2)$$

interpoliert $L_i(x)$ sind Lagrange Polynome [4], sie haben die Form

$$L_i(x) = \prod_{j=0, j \neq i}^n \frac{(x - x_j)}{(x_j - x_i)}, \quad (2.3)$$

n ist die Anzahl der Stützstellen. Das obige Integral von Gl. (2.1) erhält nun durch Einsetzen von Gl. (2.2) die Form

$$I_{num} \approx \sum_{i=0}^n \int_a^b L_i(x)dx f(x_i) = \sum_{i=1}^n w_i f(x_i), \quad (2.4)$$

mit den Gewichten

$$w_i = \int_a^b L_i(x)dx. \quad (2.5)$$

Das Gewicht w_i ist definiert als Integral über das Polynom von Gl. (2.3) und ist leicht auszuwerten.

2.1.1 Trapez-Formel für einen Intervall

Für unsere Anwendungen nähern wir $f(x)$ mit einem linearen Polynom. Werden nur zwei Stützstellen $x_0 = a; x_1 = b$ verwendet, die auch gleichzeitig den Rand des Intervalls $[a, b]$ definieren, ergeben sich mit Gl. (2.3), die folgenden zwei Lagrange-Polynome

$$L_0(x) = \frac{(x - b)}{(a - b)}, L_1(x) = \frac{(x - a)}{(b - a)}. \quad (2.6)$$

Die Gewichte w_0 und w_1 , die mit Gl. (2.5) berechnet werden, sind dann wie folgt:

$$w_0 = w_1 = \frac{b - a}{2}. \quad (2.7)$$

Damit ergibt sich das Integral Gl. (2.1) über die Summe Gl. (2.4) wie folgt:

$$I_{num} \approx \frac{b - a}{2} [f(a) + f(b)]. \quad (2.8)$$

Das Verwenden von nur zwei Stützstellen ist eine sehr grobe Näherung. In Abb. 2.1 (links) ist die Näherung einer Kurve (blaue Linie) im Intervall $[a, b]$ mit zwei Stützstellen, folglich mit nur einem Trapez, dargestellt. Abbildung 2.1 rechts zeigt die Näherung mit 5 Stützstellen, folglich 4 Trapezen. Die blaue Kurve (rechts) wird besser approximiert als die linke Kurve. Das bedeutet, dass die Zerlegung von $[a, b]$ in mehrere (N) Teilintervale

$$[a, x_1], [x_1, x_2], \dots, [x_{N-1}, b] \text{ mit } h = \frac{b - a}{N} \quad (2.9)$$

zu einer besseren approximation führt. Wird auf jedes Intervall in Gl. (2.9) die Gl. (2.8) angewendet und über alle N Intervalle in Gl. (2.9) summiert, so ergibt sich eine Näherung für das Integral mit

$$I_{num} \approx \sum_{i=1}^N \frac{h}{2} \cdot [f(x_{i-1}) + f(x_i)]. \quad (2.10)$$

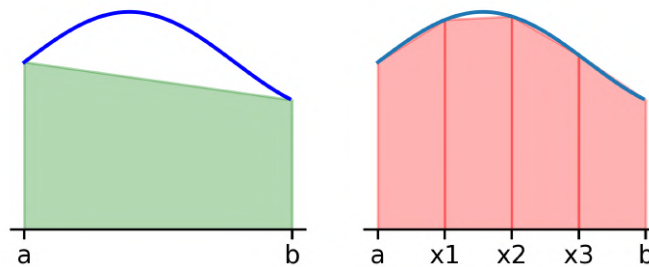


Abbildung 2.1: Die Trapez-Formel für einen Intervall $[a, b]$. Näherung mit $N = 1$ Trapezen (links), Näherung mit $N = 4$ Trapezen (rechts).

2.1.2 Trapez-Formel für einen Würfel

In diesem Abschnitt widmen wir uns der numerischen Integration in drei Dimensionen. Wir beschränken uns hier auf den Würfel gemäß Ref. [7], definiert mit

$$G = \{(x, y, z) | 0 \leq x, y, z \leq a\}. \quad (2.11)$$

Dieser wird in 8 kleinere Würfel zerlegt mit $G_i = \{(x, y, z) | x_i, y_i, z_i \leq x, y, z \leq x_i + h, y_i + h, z_i + h\}$. Das Integral über G_i hat die Form

$$I = \int_{x_i}^{x_i+h} \int_{y_i}^{y_i+h} \int_{z_i}^{z_i+h} f(x, y, z) \, dx dy dz. \quad (2.12)$$

Wird $f(x, y, z)$ mit Gl. (2.4) in jede Raumrichtung einzeln interpoliert, so ergibt sich für das Integral Gl. (2.12)

$$I_i = \sum_{l,j,k} \int_{x_i}^{x_i+h} L_l(x) \, dx \int_{y_i}^{y_i+h} L_j(y) \, dy \int_{z_i}^{z_i+h} L_k(z) \, dz f(x_l, y_j, z_k), \quad (2.13)$$

die Gewichte haben die Form

$$w_{l,j,k} = \int_{x_i}^{x_i+h} L_l(x) \, dx \int_{y_i}^{y_i+h} L_j(y) \, dy \int_{z_i}^{z_i+h} L_k(z) \, dz. \quad (2.14)$$

Die l, j, k laufen hier über alle Stützstellen x_l, y_j, z_k . Verwendet man nur zwei Stützstellen für jede Raumrichtung, so ist das Gewicht wie folgt

$$w_{l,j,k} = \frac{h^3}{8}. \quad (2.15)$$

Das Integral von Gl. (2.12) hat mit Gl. (2.15) die Form

$$I_i \approx \frac{h^3}{8} \sum_{l,j,k} f(x_l, y_j, z_k). \quad (2.16)$$

Das Integral über den ganzen Würfel Gl. (2.11) ist

$$I_G \approx \sum_{i=1}^8 I_i. \quad (2.17)$$

Die Summe läuft hier über alle 8 kleineren Würfel.

2.1.3 Fehlerabschätzung für die Trapez-Formel

Der Fehler für die numerische Integration ergibt sich gemäß Ref. [8]

$$E = \int_0^h f(x) dx - \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) \approx \frac{1}{n+1} \int_0^h f^{(n+1)}(\zeta) \prod_{i=0}^n (x - x_i) dx. \quad (2.18)$$

n ist der Grad des Polynoms, mit dem $f(x)$ interpoliert wird. ζ ist ein Zwischenwert auf dem Intervall $[0, h]$, und $f^{(n+1)}(\zeta)$ ist die $(n+1)$ -te Ableitung der Funktion $f(x)$ an der Stelle ζ . Wird ein lineares Polynom verwendet, wie in Gl. (2.6), dann ergibt sich für Gl. (2.18)

$$E \approx -\frac{h^3}{12} \cdot f^{(2)}(\zeta) \approx O(h^3). \quad (2.19)$$

Die Interpretation der Fehlerordnung $O(h^3)$ ist, dass Polynome bis zum 1. Grad exakt integriert werden können. Integration von Polynomen mit höherem Grad führen zu einem Fehler in der Größenordnung von $\approx O(h^3)$.

2.2 Adaptive Integration

In unseren bisherigen Betrachtungen haben wir stets das Intervall $[a, b]$ in äquidistante Teile zerlegt. Im Folgenden wollen wir ein Beispiel anführen, wo dies nicht zum Erfolg führt. Beim Integral

$$I = \int_{-100}^{100} \frac{1}{(x^2 + 10^{-2})} dx \approx 314.139 \quad (2.20)$$

wird über einen scharfen Peak bei $x = 0$ integriert. Die Abb. 2.2 zeigt den Integranden von Gl. (2.20) und die Zerlegung des Intervalls $[-100, 100]$, links mit wenigen und rechts mit vielen Stützstellen. Versuchen wir das Integral von Gl. (2.20) über die Trapez-Formel von Gl. (2.10) mit wenigen, z.B. $N = 5$ Stützstellen zu lösen siehe linken Plot (Abb. 2.2), so folgt $I_{num} \approx 0$. Der Peak in Gl. (2.20) sorgt für einen großen Beitrag in einem kleinen Bereich. Mit wenigen Stützstellen wird dieser Bereich nicht erfasst. Eine größere Anzahl an Stützstellen $N = 25$ siehe rechten Plot (Abb. 2.2) ergibt $I_{num} \approx 2016.402$. Das heißt, dass diese Stützstellen Teile des scharfen Peaks bei $x = 0$ erfassen, aber immer noch nicht zum analytischen Ergebnis von Gl. (2.20) führen.

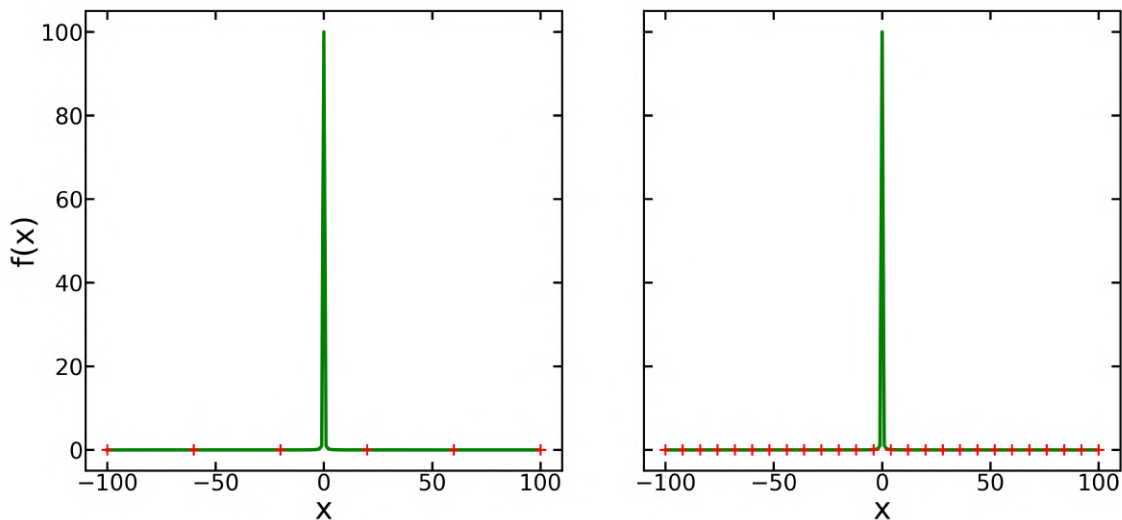


Abbildung 2.2: Integrand des Integrals von Gl. (2.20), links mit $N = 5$ Stützstellen, rechts mit $N = 25$.

Die Frage ist nun, wie muss das Intervall $[-100, 100]$ zerlegt werden, um den Peak bei $x = 0$ möglichst gut zu nähern, ohne die Funktion unnötig an Stützstellen in irrelevanten Bereichen zu berechnen. Die Auswertung von Gl. (2.20) mit der Trapez-Formel Gl. (2.10) benötigte $N \approx 1000$ Stützstellen. Im nächsten Abschnitt wird ein Weg vorgestellt dieses Problem rekursiv zu lösen.

2.2.1 Adaptive Trapez-Formel

In diesem Abschnitt stellen wir einen Weg vor, der die Verteilung der Stützstellen dem Verlauf von $f(x)$ anpasst. Aus Ref. [9] entnommen.

Wird die Trapez-Formel, Gl. (2.10), $T(h)$ auf das Intervall

$$\theta = [a, b], h = b - a \quad (2.21)$$

angewendet, so ist $T(h)$ ein erster Grobwert. Nach Halbieren des Intervalls θ in

$$\theta_L = [a, x_m]; \theta_R = [x_m, b]; x_m = \frac{a+b}{2}, \quad (2.22)$$

ergibt sich durch Anwenden der Trapez-Formel auf θ_L, θ_R ein Feinwert

$$T\left(\frac{h}{2}\right) = T_L\left(\frac{h}{2}\right) + T_R\left(\frac{h}{2}\right). \quad (2.23)$$

Die Differenz zwischen Feinwert und Grobwert liefert eine Abschätzung des Fehlers für die Näherung des Integrals im Intervall θ :

$$E_{\text{Fehler}} = |T(h) - T(h/2)| \quad (2.24)$$

Ist der Fehler E_{Fehler} kleiner als eine vorgegebene Toleranz, so ist $T(h/2)$ eine gute Näherung für den Beitrag des Integrals über θ , andernfalls wird der obige Ablauf für θ_L und θ_R wiederholt.

Der Algorithm. 1 zeigt diesen Ablauf. In Zeile. (2) wird mit der Teilung des Intervalls θ in θ_L, θ_R angefangen, anschließend in Zeile. (3) wird der Fehler E_{Fehler} bestimmt. Ist der Fehler kleiner als ϵ , so wird der Feinwert in Zeile. (5) zum **Integral** dazu addiert, andernfalls wird in Zeile. (7-8) rekursiv die Funktion selbst für θ_L, θ_R mit halber Schrittweite $h/2$ aufgerufen. Der ganze Algorithmus endet, falls keine Intervalle mehr zur Verfügung stehen.

```

1 AdaptiveTrapezregel( $\theta, T, h$ );
2  $\theta_L = [x_1, x_m], \theta_R = [x_m, x_2], x_m = \frac{x_1 + x_2}{2}$  ;
3  $E_{\text{Fehler}} = |T(h) - T(h/2)|$ ;
4 if  $E_{\text{Fehler}} < \epsilon$  then
5   |  $Integral = Integral + T(h/2)$ ;
6 else
7   | AdaptiveTrapezregel( $\theta_L, T, h/2$ );
8   | AdaptiveTrapezregel( $\theta_R, T, h/2$ );
9 end

```

Algorithm 1: Pseudo-Code für die Adaptive Trapez-Formel. h ist die Schrittweite und $T(h)$ ist die Anwendung der Trapez-Formel auf ein Intervall.

Mit der Variablen ϵ wird die Toleranz für den Fehler gesetzt. In der Variablen **Integral** werden die fertigen Intervalle zu einer Näherung des Integrals Gl. (2.1) aufsummiert. Die Auswertung des Integrals, Gl. (2.20), mit dem Algorithmus in Abb. 2.3 ergibt $I_{\text{num}} \approx 314,153$ und $N \approx 300$. Das heißt, dass 30% der Stützstellen für ein konvergentes Ergebnis ausreichen.

3 Physikalische Grundlagen

3.1 Dichtefunktionaltheorie

Das Lösen der Schrödinger-Gleichung für Vielteilchensysteme ist eine schwierige Aufgabe und bei komplexeren Systemen weder analytisch noch numerisch möglich [10]. Die Dichtefunktionaltheorie, wie sie in Ref. [5], [11] beschrieben ist, bietet einen Lösungsansatz, in dem das Vielteilchensystem auf ein fiktives Ein-Teilchensystem reduziert wird. Die effektive Schrödinger-Gleichung für dieses System ist die Kohn-Sham-Gleichung [5]

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{\text{ks}}(\vec{r}, [n]) \right] \phi_{\text{kn}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\text{kn}}^{\text{ks}} \phi_{\text{kn}}(\vec{r}). \quad (3.1)$$

$\phi_{\text{nk}}(\vec{r})$ ist die Kohn-Sham Wellenfunktion und $\varepsilon_{\text{kn}}^{\text{ks}}$ sind die Kohn-Sham Eigenwerte. Die Elektronendichte n ist gegeben durch

$$n(r) = \sum_{\text{kn}} |\phi_{\text{kn}}|^2. \quad (3.2)$$

Das Kohn-scham-Potential, v_{ks} , ist festgelegt über

$$v_{\text{ks}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + v_{\text{H}}(\vec{r}) + v_{\text{xc}}(\vec{r}). \quad (3.3)$$

$v_{\text{ext}}(\vec{r})$ ist das externe Potential, welches durch die Ionen erzeugt wird, $v_{\text{H}}(\vec{r})$ ist das Hartree-Potential gegeben durch die klassische Coulomb-Wechselwirkung. Das Potenzial $v_{\text{xc}}(\vec{r})$ ist definiert über die Ableitung der Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} nach der Elektronendichte.

$$v_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(r)}. \quad (3.4)$$

Die Kohn-Sham-Gleichung, Gl. (3.1) hängt über das Potential v_{ks} von der Elektronendichte ab, deshalb wird sie selbstkonsistenz gelöst. Im Prinzip würde man so den exakten Grundzustand erhalten, allerdings ist die Funktion E_{xc} nicht bekannt. In der Dichtefunktionaltheorie wird sie approximiert. Eine häufig verwendete Approximation ist die LDA [5] oder die GGA [5].

In dieser Arbeit wird der *Ab-initio*-Code **exciting** [1] genutzt, um die Kohn-Sham Gleichung zu lösen. **Exciting** verwendet hierbei zur numerischen Beschreibung der Wellenfunktion die LAPW Methode [5]. Als Approximation für E_{xc} wird in dieser Arbeit GGA verwendet. Die Bandstruktur ε_{kn} wird durch die Kohn-sham-Gleichung angenähert, d.h

$$\varepsilon_{\text{kn}}^{\text{ks}} \approx \varepsilon_{\text{kn}}. \quad (3.5)$$

$\varepsilon_{\text{kn}}^{\text{ks}}$ ist die Eigenenergie von Gl. (3.1), k und n sind der k-Punkt und der Bandindex.

3.2 Das freie Elektronengas

Das freie Elektronengas ([6]), ist ein einfaches Modellsystem das, wir verwenden, um unseren Algorithmus zu testen.

Ein System aus N -Elektronen, die nicht miteinander wechselwirken, werden durch den Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} \quad (3.6)$$

beschrieben. p_i ist der Impulsoperator und m_e die Elektronenmasse. Da keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen besteht, reduziert sich H auf den Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N h_0^i, \quad (3.7)$$

mit $h_0^i = \frac{p_i^2}{2m_e}$. Wir haben deshalb folgende Einteilchen-Schrödingergleichung zu lösen:

$$h_0 \psi_k = \varepsilon_k \psi_k \quad (3.8)$$

Die $\psi_k(r)$ sind ebene Wellen. Die Dispersionsrelation ε_k folgt damit zu

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2. \quad (3.9)$$

k ist der Wellenvektor $(k_x, k_y, k_z)^T$ und $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum.

3.3 Boltzmann-Transport in Festkörpern

Transportprozesse in Festkörpern können mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Ein semiklassisches Modell ist die Boltzman-Gleichung [3, 12]. Sie beschreibt die Änderung der Verteilungsfunktion $f_k(r, p, t)$ im Phasenraum [13]. Die Verteilungsfunktion ist die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons am Ort $\vec{r}$ zur Zeit t mit dem Impuls $\vec{p}_k$. Unter Berücksichtigung der Liouville-Gleichung [13] folgt gemäß Ref. [14] für die Boltzman-Gleichung.

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = -\frac{\vec{p}_k}{m} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}} - \frac{e}{\hbar} (\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\vec{p}_k}{m} \times \vec{H}) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}} + \frac{df_k}{dt}|_{scatter} \quad (3.10)$$

$\vec{E}, \vec{H}$ sind jeweils die elektrischen und magnetischen Felder. Die Transportkoeffizienten erhalten wir im Folgenden durch Lösen der linearisierten Boltzman-Gleichung wie in Ref. [3]. Das Herzstück dieser Koeffizienten ist die Transport-Verteilungsfunktion:

$$\Xi(\varepsilon) = \sum_{kn} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{kn}) p_{kn} \cdot p_{kn} \cdot \frac{\tau_k}{m^2} \quad (3.11)$$

τ_k ist die Relaxationszeit, und ε_{kn} ist die Bandstruktur Gl. (3.5). p_{kn} sind die Impulse, festgelegt über die Relation [15]. Daraus ergeben sich die Leitfähigkeit σ und der Seebeck-Koeffizient S zu:

$$\sigma = e^2 \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \Xi(\varepsilon) \quad (3.12)$$

$$S = \frac{e \cdot k_B}{\sigma} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \Xi(\varepsilon) \cdot \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \quad (3.13)$$

f_0 ist die Fermiverteilung im Gleichgewicht, k_B ist die Boltzmann Konstante, μ das chemische Potential und T die Temperatur.

4 Implementierung

In diesem Kapitel wird der Algorithmus, der zur Erstellung von adaptiven k-Gittern verwendet wird, vorgestellt. Am Beispiel des freien Elektronengases wird die Vorgehensweise demonstriert. Die verwendete Programmiersprache ist *FORTRAN*, der Quellcode befindet sich auf der Homepage [16].

4.1 Algorithmus

Der Algorithmus arbeitet mit zwei Objekten:

k-Punkt

Der k-Punkt ist ein Objekt mit den folgenden Attributen:

- k_x, k_y, k_z : Position im reziproken Raum
- *Value*: hier wird der Funktionswert am Punkt $k = (k_x, k_y, k_z)$ gespeichert.
- *State*: hier wird gespeichert, ob ein k-Punkt relevant/irrelevant ist.

k-Raum

Der *k-Raum* ist ein Array, das aus k-Punkten besteht.

$$K[1, N^x; 1, N^y; 1, N^z] \quad (4.1)$$

Die gesamte Anzahl an k-Punkten in Gl. (4.1) ist gegeben mit:

$$N = N^x \cdot N^y \cdot N^z \quad (4.2)$$

N^α ist die Anzahl der k-Punkte in Richtung α . Beide Objekte werden während des iterativen Workflows verändert und angepasst, sodass zum Ende ein adaptives Gitter entsteht. Die Abb. 4.2 zeigt links den Workflow für die Konstruktion einer Energiefläche und rechts den Workflow für die numerische Berechnung eines Integrals.

Der Workflow zu Konstruktion einer Energiefläche startet mit der Erstellung eines Startgitters. Anschließend wird mit der Methode **Evaluate** jedem k-Punkt ein Gewicht zugeordnet und in *Value* gespeichert. Nach diesem werden die k-Punkte in relevant und irrelevant eingeteilt und ihr Zustand in *State* gespeichert. Neue k-Punkte

werden in den relevanten Bereichen mit den beiden Methoden **Create addition** und **Calc properties** hinzugefügt. In **Create addition** wird der k-Raum expandiert und neue k-Punkte hinzugefügt. Die Methode **Calc properties** berechnet die neuen k-Punkte, falls sie nach den Bewertungskriterien (Details siehe Abschnitt. 4.2.1) relevant sind. Der Algorithmus ist beendet, sobald die Iterationstiefe (gespeichert in der Variablen i) den Wert *maxloop* erreicht hat. Zum Schluss werden die neu berechneten k-Punkte noch einmal bewertet, um nur relevante Punkte für die Darstellung zu behalten. Die Darstellung findet im **Postprocessing** statt, dort werden die relevanten k-Punkte zu einem 3D-Plot zusammengefügt.

Der Workflow zum Lösen eines Integrals mit Nutzung von einem adaptiven Gitter ist rechts in Abb. 4.2 zu sehen. Im Vergleich zum linken, werden nicht einzelne k-Punkte verwendet, sondern Bereiche im k-Raum. Ein Bereich im k-Raum ist dargestellt durch ein grobes-Gitter rote Punkte in Abb. 4.1 und ein feines-Gitter blaue Punkte in Abb. 4.1 um den ausgewählten grünen Punkt. Zusammen bilden sie 8 Würfel, angeordnet um den grünen Punkt in Abb. 4.1.

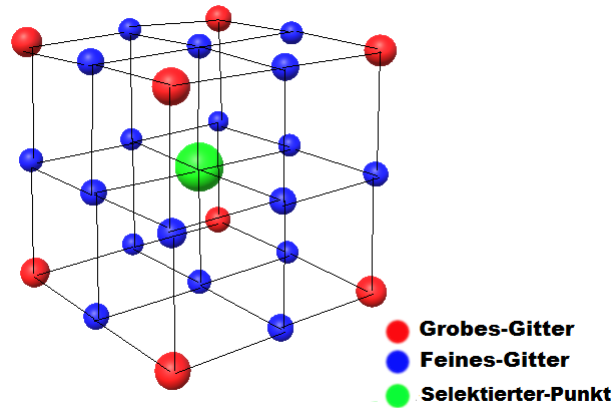


Abbildung 4.1: Bereich im k-Raum rot ist das grobe-Gitter und blau das feine-Gitter. Grün ist der Selektierte Punkt für diesen Bereich.

Für die Bewertung in der Methode **Evaluate** wird ein Grobwert T_8^G für den äußeren Würfel rote Punkte und ein Feinwert T_{27}^F durch Nutzung der 8 kleineren Würfel berechnet. Der Feinwert T_{27}^F ergibt sich durch die Anwendung der Trapez-Formel Gl. (2.16) auf die acht Würfel wie folgt:

$$T_{27}^F = \sum_{i=1}^8 T_8^i \quad (4.3)$$

Das Kriterium für eine bewertung dieses Bereiches ist die Differenz zwischen Grob- und Feinwert:

$$E_{fehler} = |T_{27}^F - T_8^G| \quad (4.4)$$

Die Wert für diesen Bereich wird in *Value* gespeichert. Ist E_{fehler} unter einer vorgegebenen Toleranz, so wird der Feinwert zum Integral Gl. (2.17) hinzuaddiert und in *State* False gespeichert, womit dieser Bereich nicht weiter verfeinert wird. Ist E_{fehler} über einer Toleranz, so wird in *State* True gespeichert und der Bereich über die Methoden **Create addition** und **Calc properties** verfeinert. Die Methode **Create addition** fügt in jedem der 8 Würfel neue Einträge hinzu, sodass jeder Würfel in 8 kleinere Würfel zerteilt wird. In **Calc properties** werden für den ganzen Bereich

alle neuen Einträge mit k-Punkten gefüllt. Der Algorithmus endet, sobald alle Bereiche unter der Tolaranz liegen oder die vorgegebene Iterationstiefe (gespeichert in der Variablen i) erreicht ist. Bei Letzterem werden alle Bereiche zum Schluss zu einer Näherung des Integrals, Gl. (2.17), aufsummiert.

$$I_{num} \approx \sum_{k-Raum} T_{27}^F \quad (4.5)$$

Die Summe läuft hier über alle Feinwerte, unabhängig ob E_{fehler} unter der Toleranz liegt. Im **Postprocessing** werden der Wert des Integrals I_{num} gespeichert und das adaptive Gitter dargestellt.

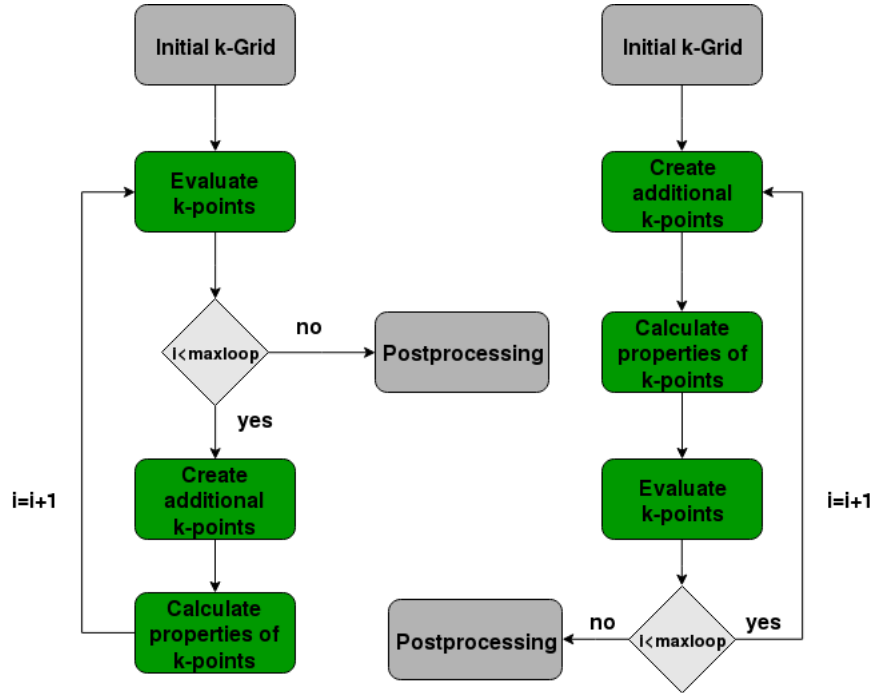


Abbildung 4.2: Workflows. Links: Konstruktion einer Energiefläche; rechts: Näherung eines Integrals. Der Parameter maxloop ist die maximale Anzahl an Iterationen.

4.2 Konstruktion einer Energiefläche

In diesem Abschnitt konstruieren wir für das freie Elektronengas eine Energiefläche mit einem adaptiven Gitter. Die Energiefläche ist definiert durch [2].

$$\varepsilon_k = E \quad (4.6)$$

mit

$$\varepsilon_k = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2. \quad (4.7)$$

E ist eine konstante Zahl, und ε_k ist die Dispersionrelation ähnlich wie Gl. (3.9). Hier wurde $\hbar^2/2m_e$ gleich 1 gesetzt und die k_x, k_y, k_z sind Dimensionslos.

Für die Konstruktion wird der linke Workflow aus Abb. 4.2 verwendet. Die Bewertung der k-Punkte in der Methode **Evaluate** erfolgt über die Bedingung

$$|\varepsilon_k - E| < \left(\frac{p}{100}\right) \cdot E. \quad (4.8)$$

p ist die Abweichung von der Energie E . Die neuen k-Punkte in **Calculate Properties** werden mit einer Schrittweite von

$$h = \frac{1}{2^{i-1} \cdot (N_{start}^{1/3})} \quad (4.9)$$

hinzugefügt. N_{start} ist die Zahl der k-Punkte im Startgitter definiert, über Gl. (4.2) und i ist die Iterationstiefe.

Die Abb. 4.3 zeigt die Energiefläche für das freie Elektronengas mit $E = 2$, links erstellt mit einem adaptiven Verfahren, rechts mit einem homogenen. Die Tabelle (4.1) listet die verwendeten Parameter und die Zahl der benutzten k-Punkte auf. Das adaptive Verfahren beginnt mit einem Startgitter von $N_{start} = 15^3$ das mit jeder Iteration im linken Workflow Abb. 4.2 dichter wird bis die maximale Anzahl an Iterationen erreicht ist. Für das homogene Verfahren wird $N_{start} = 60^3$ gewählt und eine Iteration durchgeführt.

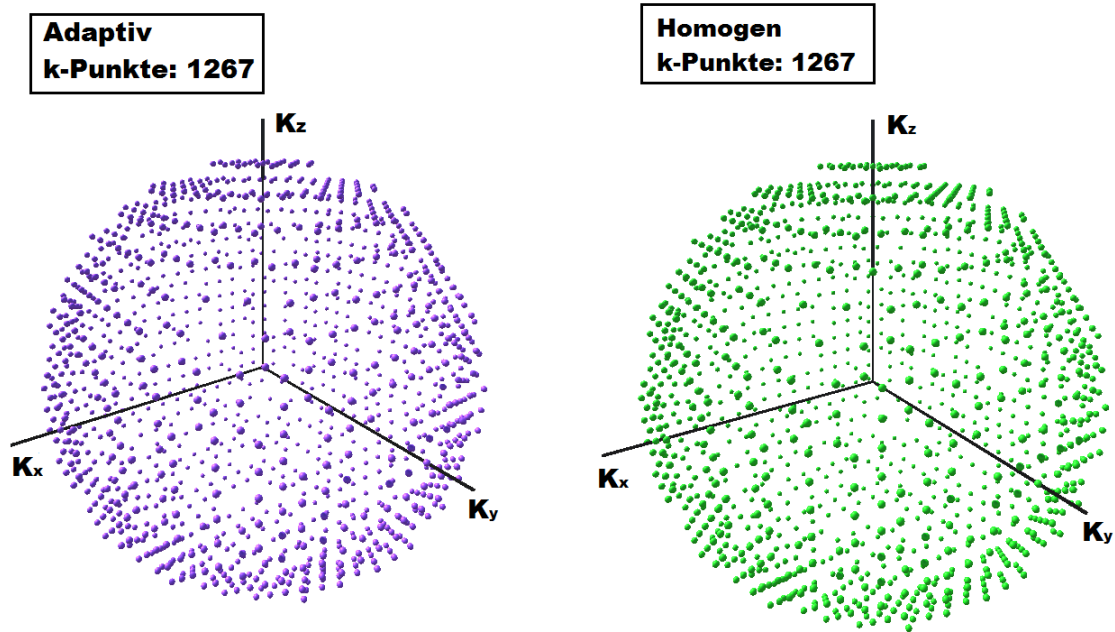


Abbildung 4.3: Energiefläche für das freie Elektronengas für $E = 2$. Links mit einem adaptiven k-Gitter und rechts über ein homogenes.

Tabelle 4.1 Parameter für die Energiefläche $E = 2$. N_{start} ist das Startgitter, i die Iterationstiefe und p die Abweichung von der Energie E .

Parameter	Adaptiv	Homogen
N_{start}	15^3	60^3
p	10	10
i	3	1
# k-Punkte	128348	216000

Beide Verfahren ergeben die gleiche Energiefläche sowie die gleiche Zahl an relevanten k-Punkten. Das zeigt sich auch im Querschnitt durch $k_z = 0$ in Abb. 4.4. Hier ergeben sich zwei Kreise mit dem Radius $\sqrt{2}$, welche die gleiche Zahl an k-Punkten haben (≈ 64). Das adaptive Verfahren sucht in der Umgebung von relevanten k-Punkten nach weiteren. So wird in Abb. 4.4 links die Umgebung von jedem relevanten k-Punkt mit einer Schrittweite von $h/2$ verfeinert, anschließend erneut ausortiert und verfeinert. Beim homogenen Verfahren hingegen werden viele Bereiche mit k-Punkten verdichtet, obwohl sie für die Energiefläche irrelevant sind. Im Fall von Abb. 4.4 rechts wird die Umgebung des k-Punktes $(0,0)$ mit der Schrittweite $h = 1/60$ verfeinert, so entstehen viele k-Punkte, die nicht relevant sind. Man erkennt, dass im homogenen Verfahren viele k-Punkte berechnet werden, die nicht relevant sind, während das adaptive sich auf relevante konzentriert. Vergleicht man die Zahl der ausgewerteten k-Punkte in Abb. 4.3, so ergibt sich eine Ersparnis von $\approx 40\%$. Die Tab. (4.2) zeigt, dass die hinzunahmen von weiteren k-Punkte zu keiner signifikant größeren ($\approx +5\%$) ersparnis führt.

Tabelle 4.2 Die Anzahl der benutzten k-Punkte für tiefere Iterationen i und die Ersparnis im vergleich zu einem homogenen k-Gitter.

i	# k-Punkte adaptiv	# k-Punkte homogen	Ersparnis [%]
4	969563	120^3	44
5	7553951	240^3	45

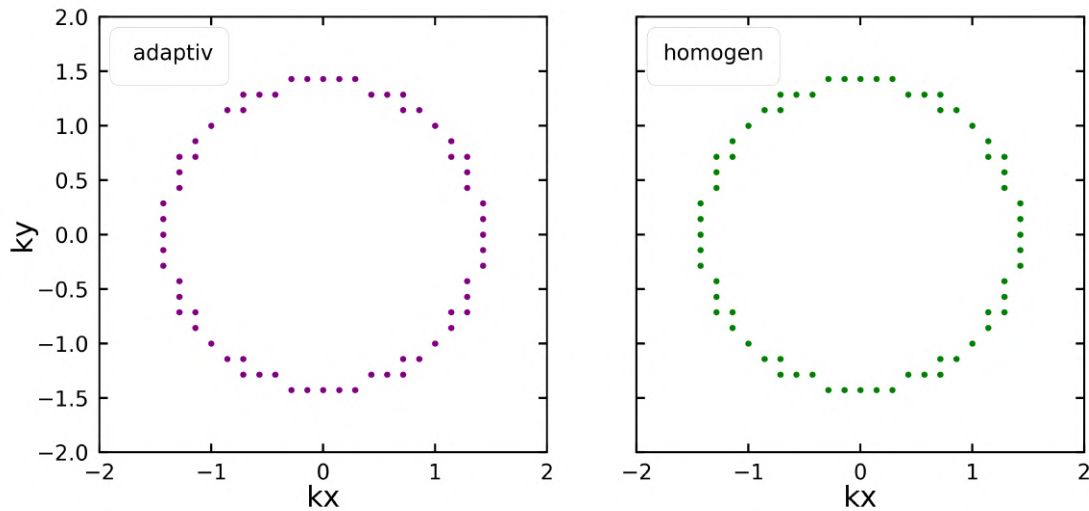


Abbildung 4.4: Querschnitt der Energiefläche $E = 2$ durch $k_z = 0$. Die Zahl der relevanten k-Punkte ist für beide: 64. Der Schnitt links wurde mit einem adaptiven k-Gitter berechnet und rechts mit einem homogenen.

4.3 Berechnung der Zustandsdichte

In diesem Abschnitt berechnen wir die Zustandsdichte für das freie Elektronengas. Die Zustandsdichte gibt an, wie viele Zustände zwischen der Energie E und $E + \Delta E$ liegen. Wir definieren sie gemäß Ref. [2] über

$$D(E) = \int_V d^3k \cdot \delta(E - \varepsilon_k). \quad (4.10)$$

ε_k ist die Dispersionsrelation, Gl. (3.9).

Die Zustandsdichte wird über den rechten Workflow von Abb. 4.2 berechnet. Der Grobwert für die Methode **Evaluate** ergibt mit Gl. (4.14) und Gl. (2.16)

$$T_8^G = \sum_{i=1}^8 w_{k_i} \cdot \delta(E - \varepsilon_{k_i}). \quad (4.11)$$

Die Summe läuft hier über die roten k-Punkte in Abb. 4.1, und die w_{k_i} sind über Gl. (2.15) und die Abstände der roten k-Punkte zueinander festgelegt. Der Feinwert ist, wie in Abschnitt. 4.1 definiert

$$T_{27}^F(E) = \sum_{i=1}^8 T_8^i(E). \quad (4.12)$$

Die Differenz zwischen Grob und Feinwert ist, nicht ausreichend für eine sinnvolle Bewertung deshalb wird zur Fehler Abschätzung eine Mischung aus dem relativen und absoluten Fehler verwendet [9]:

$$E_{fehler} = \frac{1}{N_E} \cdot \sum_E \cdot \frac{|T_{27}^F(E) - T_8^G(E)|}{3 \cdot (|T_{27}^F(E)| + \epsilon)}. \quad (4.13)$$

N_E ist die Anzahl der Energiepunkte, über die hier summiert wird. Die Zustandsdichte, Gl. (4.10), wird hier mit folgenden Parametern berechnet:

- Energieintervall $[0.0, 0.6]$
- $N_E = 100$

Die neuen Würfel mit der Länge $h/2$ werden in der Methode **Calculate properties** hinzugefügt, wobei die Schrittweite h durch das Startgitter vorgegeben ist. Nach i Iterationen ist die kleinste Schrittweite

$$h = \frac{1}{2^i \cdot (N_{start}^{1/3} - 1) + 1}. \quad (4.14)$$

Die Abb. 4.5 links zeigt die Zustandsdichte, jeweils mit einem adaptiven und homogenen k-Gitter berechnet. Die Tab. (4.2) listet die verwendeten Parameter und die Zahl der benutzten k-Punkte für die Berechnung der Zustandsdichte auf. Das adaptive k-Gitter wurde mit $N_{start} = 2^3$ über mehrere Iterationen (rechter Workflow Abb. 4.2) erstellt. Die Abb. 4.5 zeigt rechts das Residuum der beiden Zustandsdichten von Abb. 4.5 links. Das Residuum ergibt sich gemäß Ref. [4] mit:

$$Residuum(E) = \frac{|D_{ad}(E) - D_{hom}(E)|}{D_{hom}(E)} \cdot 100 \quad (4.15)$$

$D_{ad}(E)$ ist die Zustandsdichte für das adaptive k-Gitter und $D_{hom}(E)$ für das homogene.

Beide Zustandsdichten in Abb. 4.5 links konvergieren zueinander, das zeigt sich auch im Residuum (Abb. 4.5 rechts). Der relative Fehler liegt hier unter 1%, lediglich im Bereich von 0.3–0.6 ist eine Oszillation zu beobachten. Der Unterschied zwischen beiden Kurven liegt, wie im Fall der Energieflächen, in der Zahl der berechneten k-Punkte. Die Ersparnis ist hier 93% (siehe Tab. (4.2)). Die Schlussfolgerung ist, dass 7% der k-Punkte gezielt verteilt für ein konvergentes Ergebnis ausreichen.

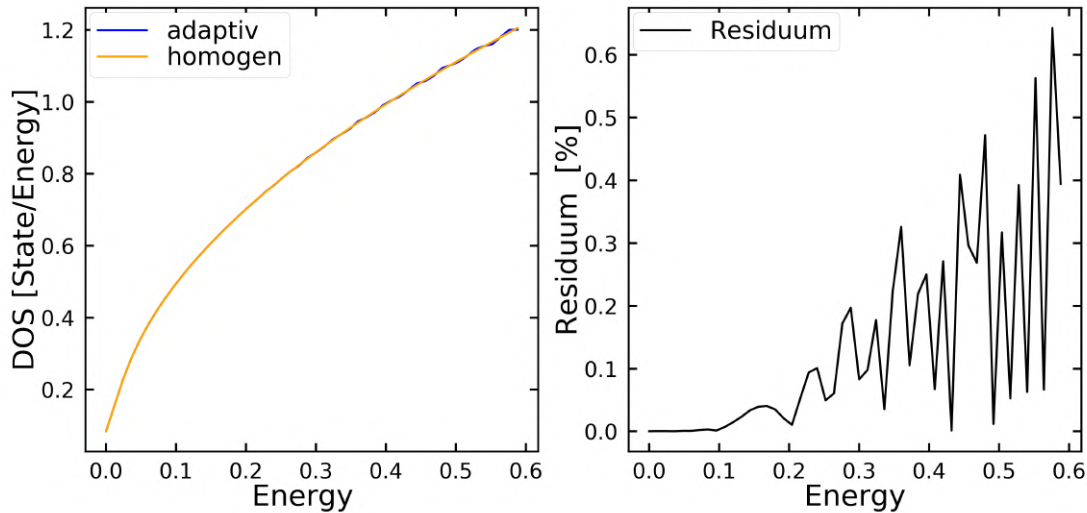


Abbildung 4.5: Zustandsdichte für das freie Elektronengas (links) berechnet mit einem adaptiven (blaue Linie) und homogenen (gelbe Linie) k-Gitter und das Residuum der Zustandsdichte (rechts).

Tabelle 4.2 Parameter für die Berechnung der Zustandsdichte. N_{start} ist das Startgitter, i die Iterationstiefe und ϵ die Toleranz.

Parameter	Adaptiv	Homogen
N_{start}	2^3	65^3
ϵ	0.0001	-
i	5	1
# k-Punkte	19224	274625

Die Abb. 4.6 zeigt einen Querschnitt des adaptiven k-Gitters mit $k_z = 0$. Der grüne Bereich zeigt den ersten Oktanten der Fermi-Kugel mit dem Radius $\approx \sqrt{0.6}$. Hier ist auch der Grund für die Ersparnis homogenes zu adaptives k-Gitter zu erkennen. Die Bereiche innerhalb der Fermi-Kugel haben einen größeren Beitrag zum Integral, deshalb ist das k-Gitter dort feiner. Die Bereiche außerhalb der Fermi-Kugel hatten einen kleineren Beitrag und sind dünner. Werden die relevanten Bereiche mit einer größeren Menge an k-Punkten aufgelöst und irrelevante mit einer geringeren, so erhält man ein konvergentes Ergebnis mit einer kleineren Anzahl an k-Punkten.

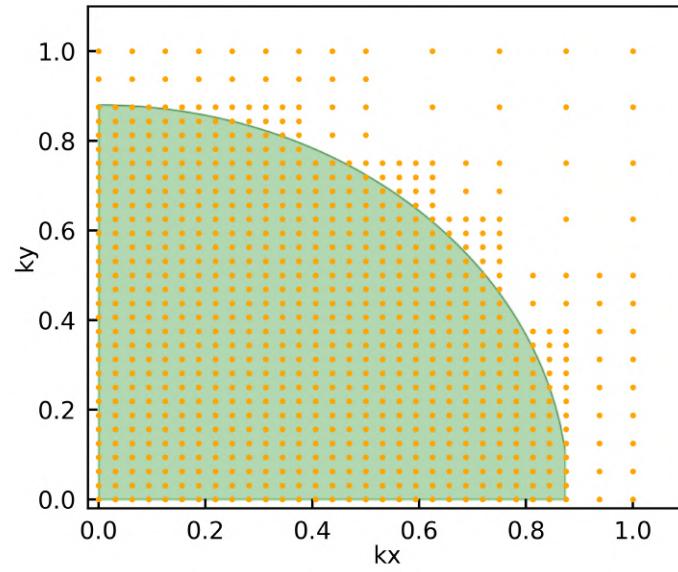


Abbildung 4.6: Das adaptive k-Gitter (orange) bei $k_z = 0$ für die berechnung der Zustandsdichte und der erste Oktant der Fermi-Kugel (grün).

5 Anwendung auf Materialien

In diesem Abschnitt wird der Algorithmus aus Kapitel 3 auf die Materialien Gold, Graphen, Silizium angewendet. Eine Fermi-Fläche wird für Gold berechnet. Die Zustandsdichte wird für Silizium und Graphen berechnet, für Silizium zusätzlich die Transportkoeffizienten.

5.1 Anwendung auf Graphen

In diesem Abschnitt berechnen wir die Zustandsdichte von Graphen mit einem adaptiven k-Gitter. Die Berechnungen in diesem Abschnitt werden mit **exciting**[1] durchgeführt.

Graphen hat eine zweiatomige Einheitszelle mit zwei Kohlenstoffatomen[2]. Die Gittervektoren im Realraum sind wie folgt definiert:

$$\mathbf{a}_1 = (0.5, 0.866, 0.0)^T; \mathbf{a}_2 = (-0.5, 0.866, 0.0)^T; \mathbf{a}_3 = (0.0, 0.0, 6.0)^T \quad (5.1)$$

Das Material Graphen ist 2-Dimensional. Um eine Interaktion in einer dreidimensionalen Zelle zu vermeiden, wird die a_3 Richtung viel länger als die a_1, a_2 Richtung gewählt. Wir wollen im Folgenden das Integral für die Zustandsdichte berechnen:

$$D(E) = 2 \cdot \sum_n \int_{Cell} d^2k \cdot \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}n}). \quad (5.2)$$

Die Integration beschränkt sich hier auf die Einheitszelle und die Summe läuft über alle Bänder, die die Fermifläche schneiden.

Die Abb. 5.1 zeigt links die Zustandsdichte von Graphen, die mit einem adaptiven und einem homogenen k-Gitter im Energieintervall $[-0.4, 0.4]$ eV berechnet wird. Die Tabelle 5.2 listet alle Parameter für die beiden Verfahren auf. Das Residuum zeigt den Unterschied zwischen dem Ergebnis von einem homogenen Gitter mit $N_{start} = 289^2$ und dem adaptiven Gitter mit $N_{start} = 10^2$.

Die Kurven für die Zustandsdichte Abb. 5.1 (links) weichen nur wenig voneinander ab. Das zeigt auch das Residuum in Abb. 5.1 (rechts), hier liegt der Fehler stets unter 1%. Lediglich die Ränder haben eine geringe Abweichung. Betrachtet man die Zahl der benutzten k-Punkte (Tab. (5.2)), so ergibt sich eine Differenz von $\approx 98\%$. Das bedeutet dass nur 2% der k-Punkte zur Beschreibung des relevanten Bereiches nötig sind.

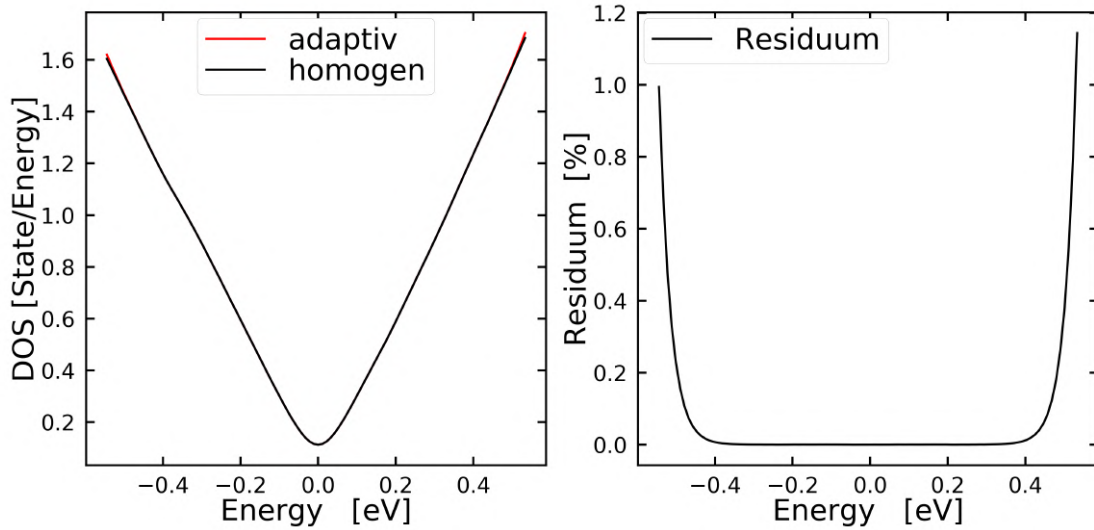


Abbildung 5.1: Die Zustandsdichte von Graphen(links) berechnet mit einem adaptiven (rote linie) und homogenen (schwarze linie) k-Gitter und das Residuum der Zustandsdichte.

Tabelle 5.2 Parameter für die Berechnung der Zustandsdichte. N_{start} ist das Startgitter, i die Iterationstiefe und ε die Toleranz.

Parameter	Adaptiv	Homogen
N_{start}	10^2	289^2
ϵ	0.01	-
i	5	1
# k-Punkte	1921	83521

Das Energiefenster für die Berechnung der Zustandsdichte (siehe Abb. 5.2) wurde so gewählt, dass der Energiebereich 0.4 eV unterhalb und 0.4 eV oberhalb der Fermi-Energie aufgelöst wird. Betrachtet man die Bandstruktur, sind in diesem Bereich zwei Bänder, die sich am K -Punkt an der Fermi-Energie schneiden. Das bedeutet die Umgebung des K -Punktes hat einen großen Beitrag zum Integral.

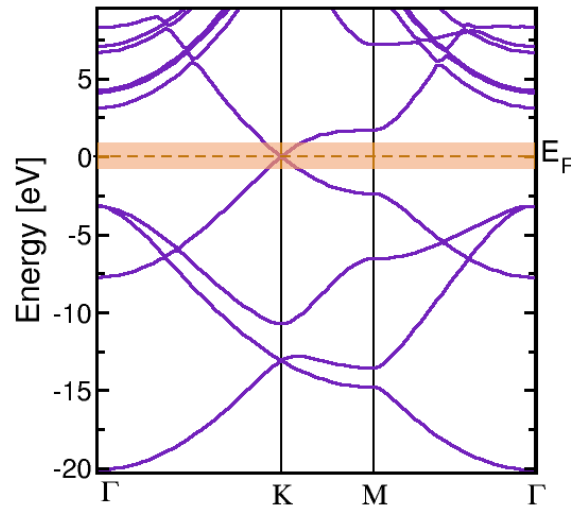


Abbildung 5.2: Bandstruktur von Graphen. Das Energiefenster für die Zustandsdichte (orange)

Die Abb. 5.3 zeigt das adaptive k-Gitter für Graphen in der Einheitszelle. Zu erkennen ist, dass in der Umgebung dieses hoch-symmetrischen Punktes das k-Gitter feiner ist, als in anderen Bereichen der Einheitszelle. Damit bestätigt sich das Ergebnis aus der Bandstruktur Abb. 5.2, dass es ausreicht Bereiche mit einem großem Beitrag feiner aufzulösen um ein konvergentes Ergebnis zu erhalten.

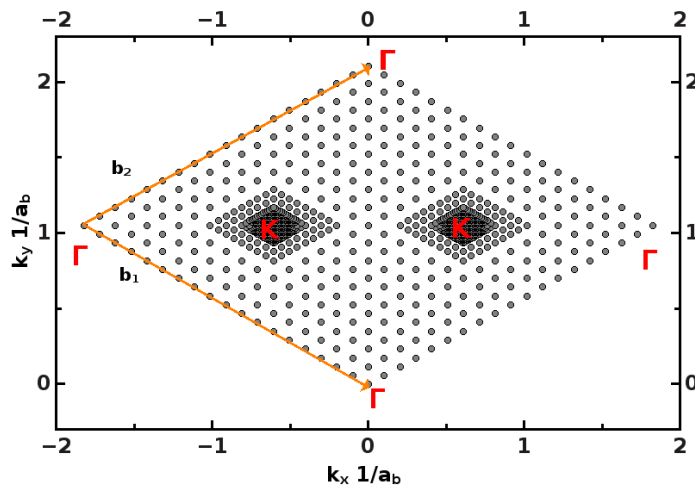


Abbildung 5.3: Das adaptive k-Gitter von Graphen für eine Einheitszelle. Die k-Punkte sind in Gitterkoordinaten und Γ, K sind Symetripunkte.

5.2 Berechnung der Fermi-Fläche für Gold

In diesem Abschnitt wird die Fermi-Fläche für Gold mit einem adaptiven k-Gitter berechnet. Die Berechnungen in diesem Abschnitt werden mit **exciting** [1] durchgeführt.

Die Konstruktion findet im reziproken Raum statt. Die Gittervektoren sind:

$$\mathbf{b}_1 = (1, 1, -1)^T; \mathbf{b}_2 = (-1, 1, 1)^T; \mathbf{b}_3 = (1, -1, 1)^T \quad (5.3)$$

Die Gitterkonstante ist $a \approx 7.712[a_b]$. Es werden Gitterkoordinaten verwendet

$$\vec{k} = (u, v, w)^T; \quad u, v, w \in \mathbb{R}. \quad (5.4)$$

Die Umrechnung in kartesische Koordinaten k_x, k_y, k_z erfolgt über

$$\vec{k} = u \cdot \mathbf{b}_1 + v \cdot \mathbf{b}_2 + w \cdot \mathbf{b}_3. \quad (5.5)$$

Im Vergleich zum Abschnitt. 4.2 hat jeder k-Punkt nun mehrere Bänder ε_{kn} . Ein k-Punkt ist relevant für die Fermi-Fläche, falls ein n existiert für das gilt

$$|\varepsilon_{kn} - E_f| < \left(\frac{p}{100}\right) \cdot E_f; \quad n = 1, \dots, N. \quad (5.6)$$

E_f ist die Fermienergie, N ist die Anzahl der Bänder.

Die Abb. 5.4 zeigt, die Energiefläche von Gold für die Fermi-Energie berechnet mit einem homogenen (rechts) und adaptiven (links) k-Gitter. In beiden Verfahren werden die k-Punkte in der Nähe der Fermi-Energie selektiert und beide Methoden führen zur gleichen Form der Energiefläche (siehe Abb. 5.4). Die Tabelle 5.1 listet die Parameter und die Zahl der benutzten k-Punkte auf.

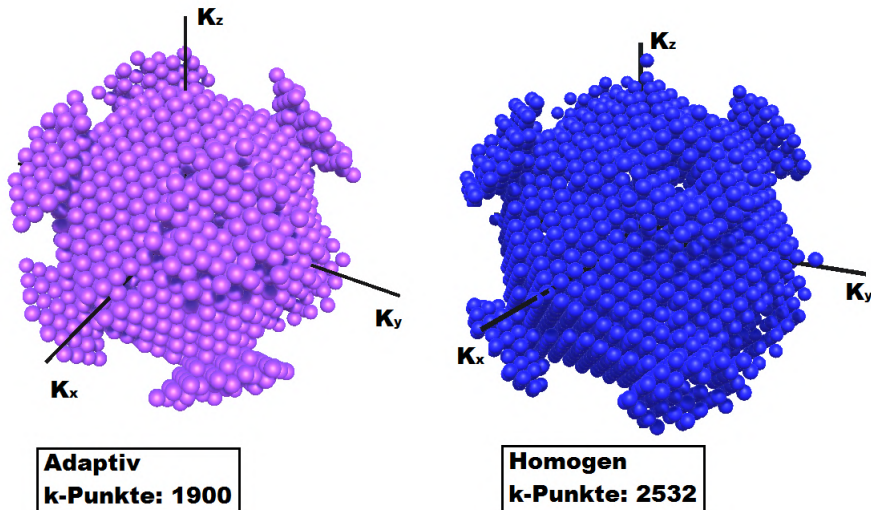


Abbildung 5.4: Die Energiefläche von Gold für die Fermi-Energie in kartesischen Koordinaten. Die Fläche links wurde mit einem adaptiven k-Gitter berechnet, die rechts mit einem homogenen.

Tabelle 5.1 Parameter für die Fermi-Fläche. N_{start} ist das Startgitter, i die Iterationstiefe und p die Abweichung von der Fermi-Energie.

Parameter	Adaptiv	Homogen
N_{start}	10^3	40^3
p	10	10
i	3	1
# k-Punkte	48747	64000

Der Unterschied zeigt sich in Abb. 5.5 im Querschnitt durch $k_z = 0.0$. Der Plot links zeigt den Schnitt für das adaptive Verfahren und rechts für das homogene. Hier zeigt sich, dass im rechten Plot, der Bereich um den X-Punkt dichter ist, obwohl die Schrittweite $h = 1/40$ für beide Flächen in Abb. 5.4 gleich ist. Diese zusätzlichen k-Punkte stammen aus dem Startgitter $\approx 40^3$. Das adaptive Verfahren ging von einem dünnen k-Gitter aus $\approx 10^3$ und konzentrierte sich auf die Bereiche um den X-Punkt. Aus Tab. (5.1) ist abzulesen, dass das adaptive verfahren $\approx 24\%$ weniger k-Punkte braucht, als das homogene.

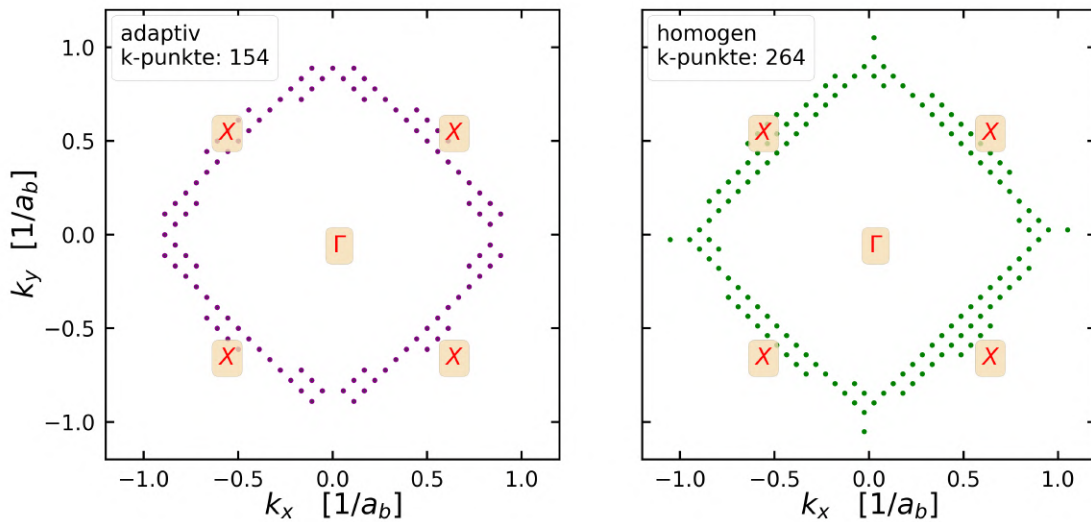


Abbildung 5.5: Querschnitt der Fermi-Fläche in kartesischen Koordinaten durch $k_z = 0$. Der Schnitt links wurde mit einem adaptives k-Gitter berechnet und rechts mit einem homogenen.

5.3 Zustandsdichte und Transportkoeffizienten für Silizium

Wir berechnen hier Silizium in der Diamantstruktur, das heißt wir haben ein *fcc*-Gitter mit zwei Basisatomen. Die Gittervektoren sind definiert wie in [3]:

$$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 1)^T; \mathbf{a}_2 = (0, 1, 1)^T; \mathbf{a}_3 = (1, 1, 0)^T \quad (5.7)$$

Die Gitterkonstante ist $a = 10.26 [a_b]$. Die Basis-Atome befinden sich an den Positionen:

$$(0, 0, 0)^T; (0.25, 0.25, 0.25)^T \quad (5.8)$$

Abb. 5.6 zeigt, dass das Energiefenster so gewählt wurde, das der Bereich um das Leitungsbandminimum, das sich in der Nähe vom *X*-Punkt befindet, einen großen Beitrag hat. Orange ist der gewählte Energiebereich für die Zustandsdichte. Der Graue zusammen mit dem orangen Bereich ist das gewählte Energiefenster für die Transportkoeffizienten.

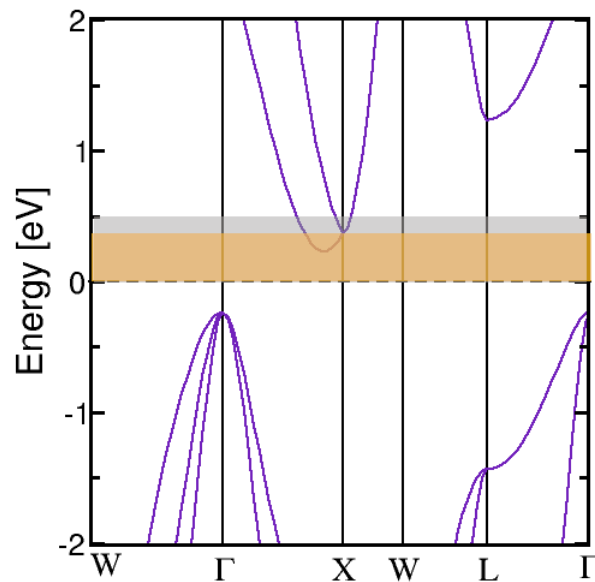


Abbildung 5.6: Bandstruktur von Silizium. Das für die Zustandsdichte berücksichtigte Energiefenster ist orange, das für die Transportkoeffizienten ist grau+orange.

5.3.1 Berechnung der Zustandsdichte

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie ein adaptives k-Gitter gesucht wird, für das die Zustandsdichte gegen einen Referenzwert konvergiert (siehe Anhang). Die adaptiven k-Gitter in diesem Abschnitt werden alle in dem Energieintervall $[0, 0.35]$ eV generiert und haben eine Toleranz von $\epsilon = 0.001$.

Die Abb. 5.7 (links) zeigt die Zustandsdichten für verschiedene Schrittweiten $1/257 \leq h \leq 1/17$, die so gewählt sind, dass die Iterationstiefe die Werte $i = 2, \dots, 6$ durchläuft. Die Tabelle 5.3 listet die Schrittweite, Iterationstiefe und die Zahl der benutzten k-Punkte auf. Die jeweilige Schrittweite ergibt sich aus der Iterationstiefe mit Gl. (4.14). Das Startgitter ist $N_{start} = 5^3$. Nahe der Fermi-Energie konvergieren alle Kurven, die eine Schrittweite von $h \leq 1/65$ haben. Für höhere Energien ab ($E > 0.25$ eV) oszilliert die Kurve mit $h = 1/65$ um den Referenzwert, und die beiden Kurven $h = 1/129$ und $1/257$ haben eine ähnliche Abweichung zum Referenzwert. Das zeigt sich auch in dem Residuum Gl. (4.15) in Abb. 5.7 rechts. Der Fehler ist nahe der Fermi-Energie sehr klein $\approx 0\%$, während er im Intervall (0.25 eV $< E < 0.35$ eV) sprunghaft ansteigt und oszilliert. Das heißt, dass in der Bandlücke ($E < 0.25$ eV) und am ansatzpunkt des Leitungsbandes ($E = 0.25$ eV) die Zustandsdichte gut approximiert wird. Werden die Werte für die Zustandsdichte größer (0.25 eV $< E$) ergibt sich ein Fehler von $\approx 1\%$ für Schrittweiten mit $h \leq 1/129$.

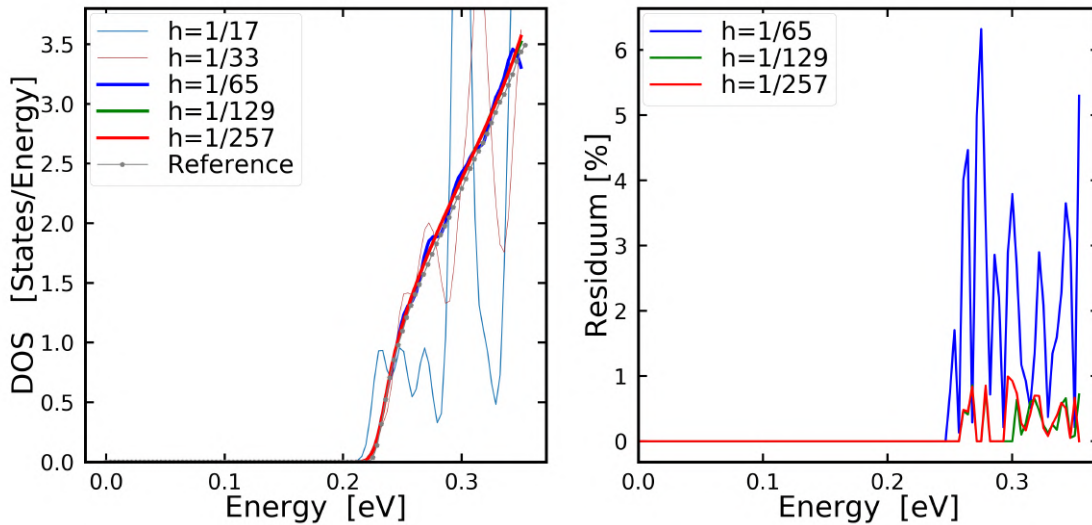


Abbildung 5.7: Die Zustandsdichten von Silizium für verschiedene Schrittweiten (links). Das Residuum der Zustandsdichten für verschiedene Schrittweiten (rechts). Das Startgitter ist $N_{start} = 5^3$.

Auffällig ist, dass der Fehler für die Kurve mit $h = 1/65$ in Abb. 5.7 rechts 6-mal größer ist im Vergleich zu den anderen Kurven. Die Erklärung dafür liegt in der Verteilung der k-Punkte im adaptiven k-Gitter. Die Abb. 5.8 zeigt einen Querschnitt von zwei adaptiven k-Gittern. Der Plot links zeigt das adaptive k-Gitter mit der Schrittweite von $h = 1/65$ und rechts mit $h = 1/257$.

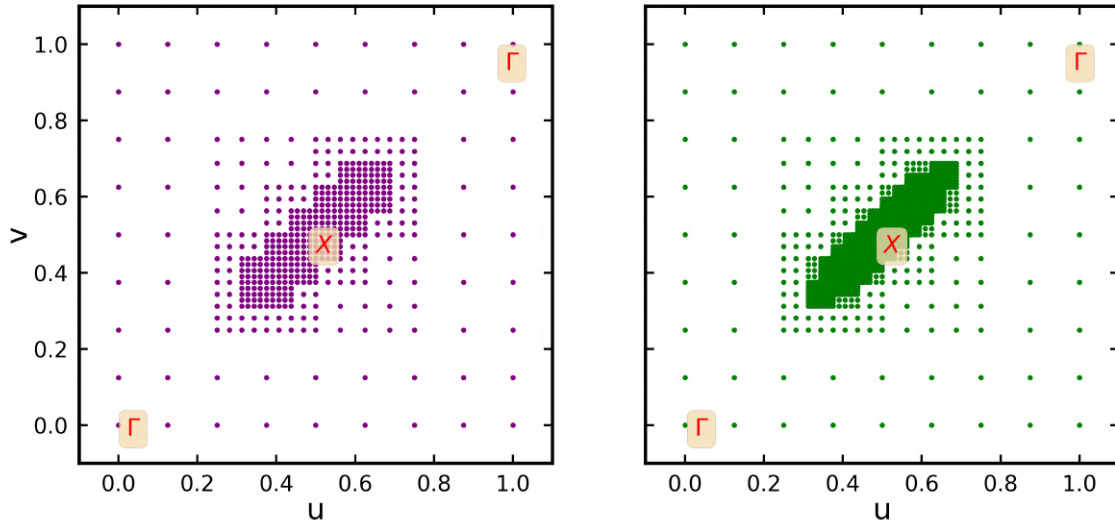


Abbildung 5.8: Querschnitte des adaptiven k-Gitters durch $w = 0$ für die berechnung der Zustandsdichte von Silizium. Der Plot links zeigt das k-Gitter mit der Schrittweite $h = 1/65$ und rechts mit $h = 1/257$. Die k-Punkte sind in Gitterkoordinaten, Γ , X sind Symmetriepunkte siehe Abb. 5.6.

Es ist zu erkennen, dass beide k-Gitter fast übereinstimmen. Der Unterschied zwischen beiden ist, dass sich im rechten k-Gitter sich entlang der Achse vom Γ zum X-Punkt zusätzliche k-Punkte befinden, die eine Schrittweite von $h = 1/257$ haben. Im linken k-Gitter fehlen diese zusätzlichen k-Punkte, deshalb kommt es hier zu einer schlechteren Approximation der Zustandsdichte im Vergleich zum rechten k-Gitter siehe Abb. 5.7.

Tabelle 5.3 Die Schrittweite h , die Iterationstiefe i und die Zahl der verwendeten k-Punkte. Für die Berechnung der Zustandsdichte.

i	h^{-1}	# k-Punkte
2	17	2403
3	33	4785
4	65	14133
5	129	45285
6	257	188475

Der Bereich für die passende Schrittweite ergibt sich aus Tab. (5.3) zu:

$$\frac{1}{257} \leq h \leq \frac{1}{129} \quad (5.9)$$

In diesem Intervall für h wird im folgenden nach dem passenden Stargitter gesucht, das eine Ersparnis bringt.

In Abb. 5.9 (links) sind die Zustandsdichten für verschiedene Startgitter dargestellt. Die Schrittweiten für die adaptiven k-Gitter sind in Tab. (5.4) zusammen mit der Zahl der benutzten k-Punkte und dem Startgitter aufgelistet. Die Iterationstiefen in Tab. (5.4) unterscheiden sich, um eine Schrittweite im Intervall $1/257 \leq h \leq 1/129$ zu erhalten. Die jeweilige Schrittweite ergibt sich aus der Iterationstiefe mit Gl. (4.14). Alle Kurven für die Zustandsdichte zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in Abb. 5.7 (links). Das heißt, dass die Zustandsdichten unabhängig vom Startgitter sind. Auch das Residuum in Abb. 5.9 (rechts) verhält sich ähnlich wie in Abb. 5.7 (rechts). Der Unterschied zwischen den Kurven liegt nur in der Zahl der benutzten k-Punkte siehe Tab. (5.4).

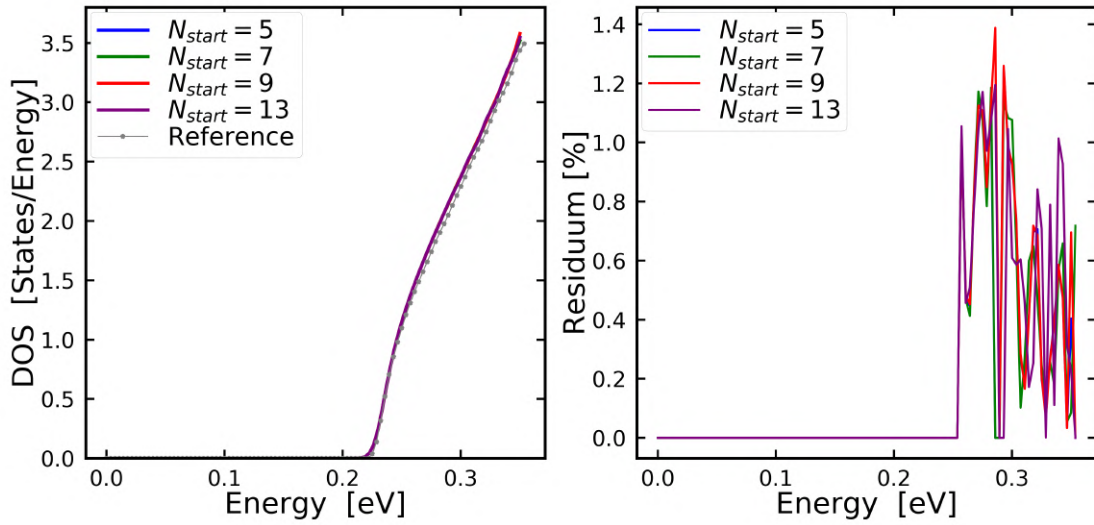


Abbildung 5.9: Die Zustandsdichten von Silizium für verschiedene Startgitter (links). Das Residuum der Zustandsdichten für verschiedene Startgitter (rechts). Die jeweilige Schrittweite liegt zwischen $257^{-1} \leq h \leq 129^{-1}$.

Tabelle 5.4 Verschiedene Startgitter N_{start} und die Zahl der verwendeten k-Punkte. i ist die Iterationstiefe, h ist die Schrittweite.

i	N_{start}	h^{-1}	# k-Punkte
6	5^3	257	188475
5	7^3	193	117865
5	9^3	257	223229
4	13^3	193	129313

Das Startgitter mit der geringsten Anzahl an benutzten k-Punkten ist $N_{start} = 7^3$. Es scheint zunächst überraschend, dass ein dichtes Startgitter zu einer Ersparnis an k-Punkten führt, während ein grobes Startgitter $N_{start} = 5^3$ mehr k-Punkte braucht. Die Abb. 5.10 zeigt einen Querschnitt des adaptiven k-Gitters. Das linke k-Gitter wurde mit einem Startgitter von $N_{start} = 7^3$ erstellt und das rechte mit $N_{start} = 5^3$.

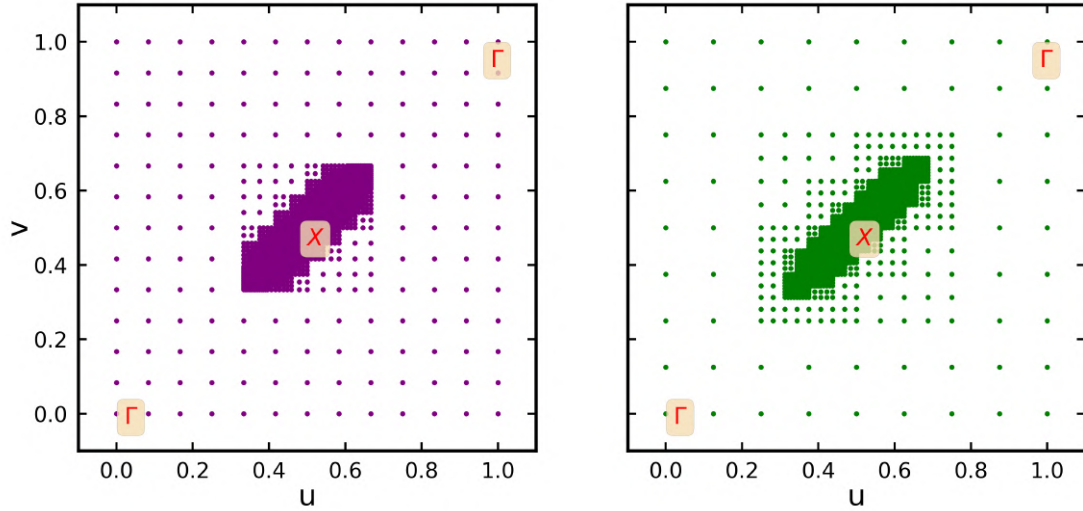


Abbildung 5.10: Querschnitte des adaptiven k-Gitters durch $w = 0$ für die Berechnung der Zustandichte von Silizium. Der Plot links zeigt das k-Gitter mit $N_{start} = 7^3$ und rechts mit $N_{start} = 5^3$. Die k-Punkte sind in Gitterkoordinaten, Γ, X sind Symmetriepunkte siehe Abb. 5.6. Die jeweilige Schrittweite liegt zwischen $257^{-1} \leq h \leq 129^{-1}$.

Im Folgenden wird anhand der Abb. 5.10 die Differenz der verwendeten k-Punkte für die Startgitter $N_{start} = 5^3$ und 7^3 erklärt. Im linken Querschnitt ist das k-Gitter, außerhalb des feinen Bereiches um den X-Punkt um eine Schrittweite feiner als im rechten k-Gitter. Der Grund dafür ist, dass nach Abschnitt. 4.1 in der ersten Iteration alle Bereiche verfeinert werden, um sie bewerten zu können. Irrelevante Bereiche, die nach einer Iteration aussortiert werden, erhalten so eine kleinere Schrittweite. Mit Gl. (4.14) ergibt sich für die Außenbereiche: $N_{start} = 7^3; h = 1/13$ und $N_{start} = 5^3; h = 1/9$. Das ist allerdings keine Erklärung für die Differenz der verwendeten k-Punkte. Betrachtet man das Gebiet um den X-Punkt, so ist das k-Gitter im rechten Querschnitt viel feiner ($\approx 38\%$), als im linken Querschnitt. Hier befinden sich die zusätzlichen k-Punkte, welche im linken Querschnitt fehlen. Das erklärt die Differenz zwischen den adaptiven k-Gittern. Die optimalen Parameter für das adaptive k-Gitter ergeben sich aus den vorherigen Überlegungen zu $N_{start} = 7^3; \epsilon = 0.001; h = 1/193$. Der Referenzwert wurde mit einem k-Gitter von $\approx 200^3$ berechnet. Wird die adaptive Methode mit dem Referenzwert verglichen, so ergibt sich ein Unterschied von $\approx 98\%$. Das heißt 2% der k-Punkte reichen für ein konvergentes Ergebnis.

5.3.2 Berechnung der Transportkoeffizienten von Silizium

In diesem Abschnitt wird die Transport-Verteilungsfunktion (Gl. (3.11)) für Silizium mit einem adaptiven k-Gitter berechnet. Anschließend werden daraus die Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient bestimmt.

Das adaptive k-Gitter wird wie im Abschnitt 4.3 erstellt. Das Energieintervall ist $[0.0, 0.5]$ eV. Die Fehlerabschätzung ergibt sich über die Formel

$$E_{Fehler} = \frac{1}{N_E} \sum_E \frac{|\Xi_8 - \Xi_{27}|}{3(|\Xi_{27}| + \epsilon)}. \quad (5.10)$$

Die Summe läuft über das Energiefenster, das in Abb. 5.6 in grau+orange dargestellt ist. Ξ_8 ist die Transport-Verteilungsfunktion bei der Energie ϵ , sie ergibt sich durch integration über einen Würfel der Seitenlänge h

$$\Xi_8(\epsilon) = \sum_{k_x, k_y, k_z \in \{0, h\}} w_k \cdot |v_{\vec{k}n}|^2 \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_{kn}) \quad (5.11)$$

mit $w_k = h^3/8$. Die Summe geht hier über die roten Eckpunkte des Würfels (Abb. 4.1). Ξ_{27} ist definiert als die Summe über die acht kleineren Würfel in Abb. 4.1, (beschrieben durch die roten, blauen und grünen Eckpunkte). Die Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient ergeben sich aus Gl. (3.12) und Gl. (3.13). Die Relaxationszeit τ ist für die folgenden Berechnungen $\approx 10fs$.

Die Aufgabe im Folgenden ist es, die passenden Parameter für das adaptive k-Gitter zu finden. Zuerst wird die Toleranz ermittelt, die im Vergleich zum Referenzwert zu einem kleinen Fehler führt siehe Anhang Abschnitt A.4.

Die adaptiven k-Gitter im Folgenden werden mit einem Startgitter von $N_{start} = 5^3$ und einer Schrittweite von $h = 1/129$ erstellt. Die Abb. 5.11 links zeigt die Transport-Verteilungsfunktion für verschiedene ϵ . Die Kurven liegen sehr dicht beisammen. Das Residuum Gl. (4.14) in Abb. 5.11 rechts zeigt, dass die kleinste Toleranz (≈ 0.0005) das geringste Residuum $\leq 0.6\%$ erzielt. Tab. (5.5) listet die verschiedenen ϵ und die Anzahl der benutzten k-Punkte auf.

Tabelle 5.5 Verschiedene Toleranzen ϵ und die Zahl der verwendeten k-Punkte. i ist die Iterationstiefe.

i	ϵ	# k-Punkte
5	0.005	10221
5	0.003	19621
5	0.001	82585
5	0.0005	118273

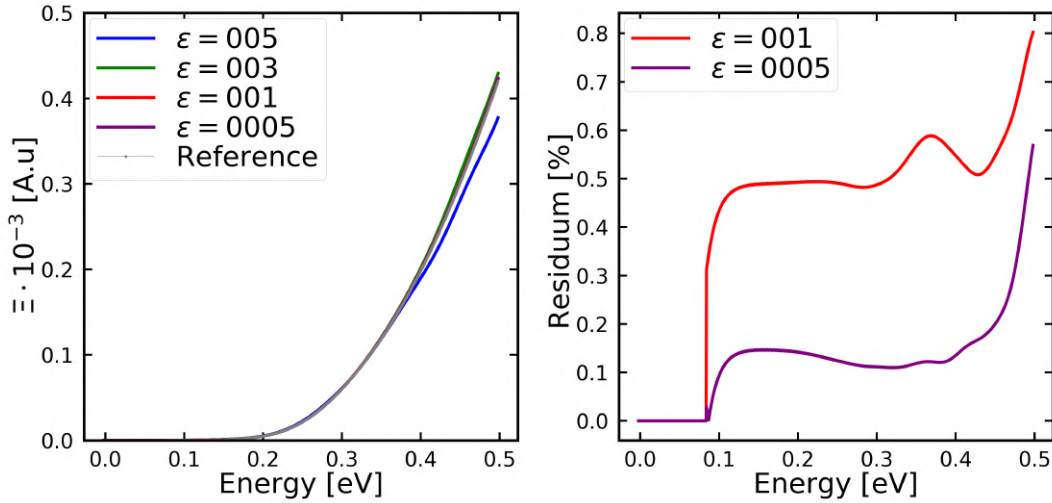


Abbildung 5.11: Die Transport-Verteilungsfunktion von Silizium in arbitrary units für verschiedene Toleranzen (links). Das Residuum der Transport-Verteilungsfunktion für verschiedene Toleranzen (rechts). Die jeweilige Schrittweite ist $h = 1/129$ und das Startgitter $N_{start} = 5^3$.

Die Abb. 5.12 zeigt die Transportkoeffizienten für verschiedene ϵ . Links ist die Leitfähigkeit dargestellt, rechts der Seebeck-Koeffizient. Beide wurden unter Nutzung der Transport-Verteilungsfunktion aus Abb. 5.11 links berechnet. Die Kurve mit $\epsilon = 0.0005$ strebt gegen den Referenzwert, die obige Erkenntnis bestätigt sich hier erneut. Das zeigt sich auch in der Leitfähigkeit Abb 5.12 links. Die Schlussfolgerung ist, dass ein kleineres ϵ zu einem genaueren Ergebnis führt.

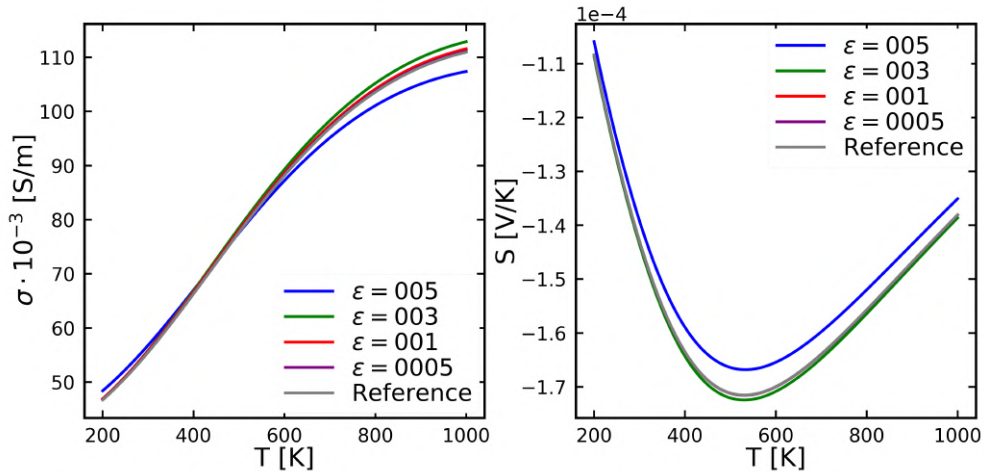


Abbildung 5.12: Die Leitfähigkeit von Silizium für verschiedene Toleranzen (links). Der Seebeck-Koeffizient für verschiedene Toleranzen (rechts). Die jeweilige Schrittweite ist $h = 1/129$ und das Startgitter $N_{start} = 5^3$.

Die Abb. 5.13 zeigt einen Querschnitt des adaptiven k-Gitters durch $w = 0$. Links ist das k-Gitter für $\epsilon = 0.001$ dargestellt und rechts für $\epsilon = 0.0005$. Zu erkennen ist, dass das linke k-Gitter in der Umgebung des X-Punktes gröber ist, als das rechte. Die Auflösung in der Umgebung des X-Punktes des linken k-Gitters ist zu gering,

daher kommt es zu einem größeren Fehler als im rechten k-Gitter. Damit lässt sich die konstante Differenz der Kurven im Residuum (Abb. 5.11 rechts) erklären. Die Schlussfolgerung hier ist, dass eine kleine Toleranz zu einer Verfeinerung des k-Gitters um den X -Punkt führt. Die optimale Toleranz ergibt sich aus den obigen Resultaten als $\epsilon = 0.0005$.

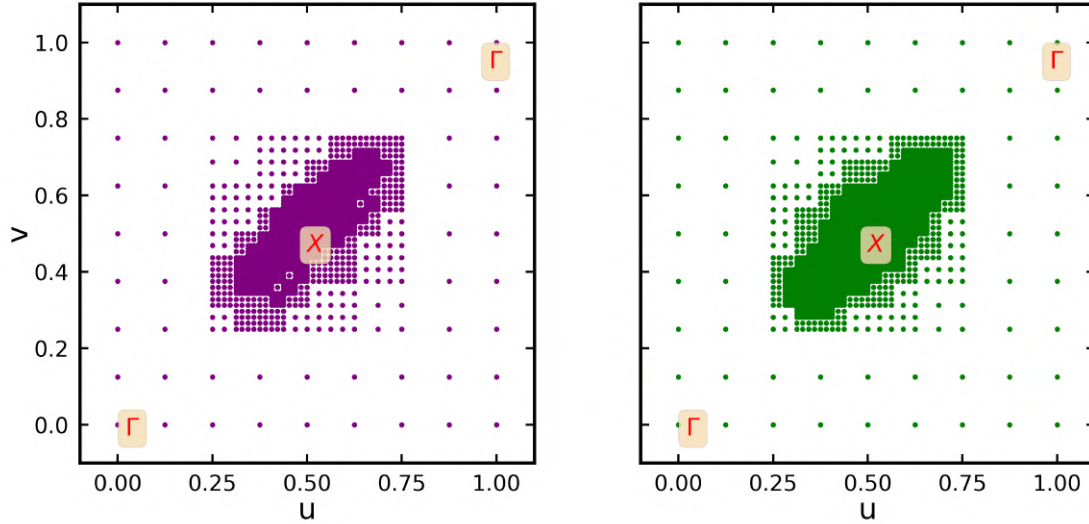


Abbildung 5.13: Querschnitte des adaptiven k-Gitters von der Transport-Verteilungsfunktion durch $w = 0$. Der Plott links zeigt das k-Gitter mit der Toleranz $\epsilon = 0.001$ und rechts mit $\epsilon = 0.0005$. Die k-Punkte sind in Gitterkoordinaten, Γ, X sind Symmetriepunkte siehe Abb. 5.6. Die jeweilige Schrittweite ist $h = 1/129$ und das Startgitter $N_{start} = 5^3$.

Der nächste Schritt ist die Suche nach der passenden Schrittweite. Wir verwenden weiterhin die Toleranz $\epsilon = 0.0005$ und $N_{start} = 5^3$. Die Abb. 5.14 links zeigt die Transport-Verteilungsfunktion für verschiedene Schrittweiten. Wie in Abb. 5.11, liegen die Kurven sehr dicht beisammen. Abb. 5.14 (rechts) zeigt, dass die Kurve mit der Schrittweite $h = 1/65$ das geringste Residuum hat. Das bestätigt sich auch in den Transportkoeffizienten, aus Abb. 5.14 links. Die Leitfähigkeit (Abb. 5.15 links) mit der Schrittweite $h = 1/65$ hat den kleinsten Abstand zum Referenzwert. In Tab. (5.6) sind die Schrittweite, Iterationstiefe und die Zahl der benutzten k-Punkte aufgelistet. Die jeweilige Schrittweite ergibt sich aus der Iterationstiefe mit Gl. (4.14).

Tabelle 5.6 Verschiedene Schrittweiten h und die Zahl der verwendeten k-Punkte. i ist die Iterationstiefe.

i	h^{-1}	# k-Punkte
3	33	11853
4	65	39509
5	129	118273

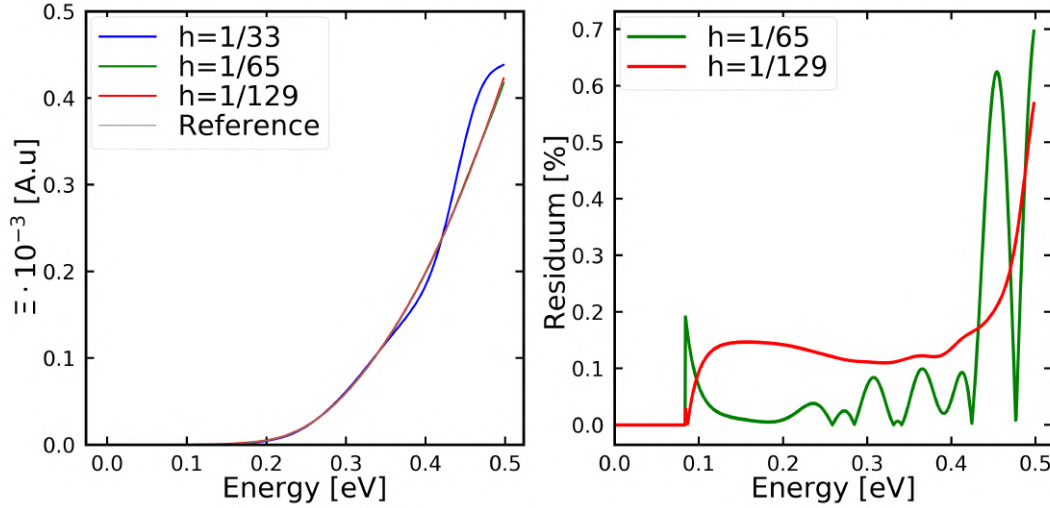


Abbildung 5.14: Die Transport-Verteilungsfunktion von Silizium in arbitrary units für verschiedene Schrittweiten (links). Das Residuum der Transport-Verteilungsfunktion für verschiedene Schrittweiten (rechts). Die jeweilige Toleranz ist $\epsilon = 0.0005$ und das Startgitter $N_{start} = 5^3$.

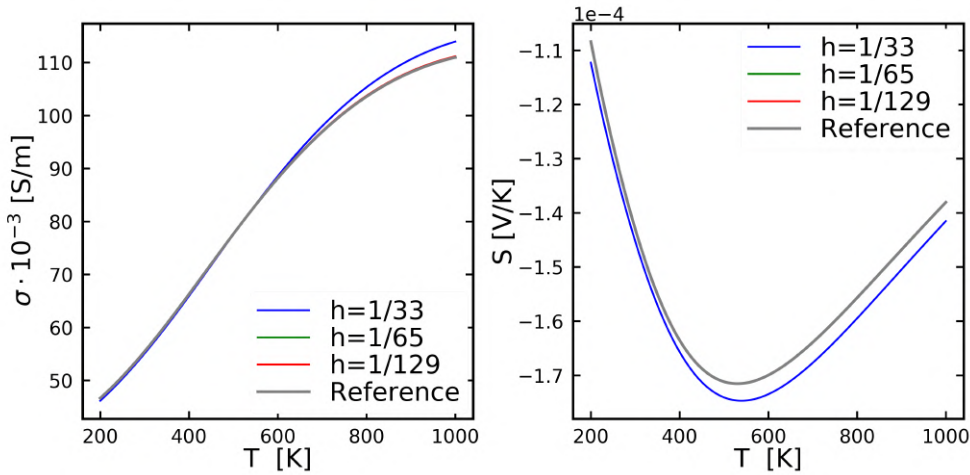


Abbildung 5.15: Die Leitfähigkeit von Silizium für verschiedene Schrittweiten (links). Der Seebeck-Koeffizient für verschiedene Schrittweiten (rechts). Die jeweilige Tolerance ist $\epsilon = 0.0005$ und das Startgitter $N_{start} = 5^3$.

Dass eine größere Schrittweite zu einem kleineren Residuum führt siehe Abb. 5.14 rechts scheint ein Widerspruch zu sein. Die Antwort liegt in der Verteilung der k-Punkte im adaptiven k-Gitter. Die Abb. 5.16 zeigt einen Querschnitt des adaptiven k-Gitters bei $w = 0$. Im linken k-Gitter sind die k-Punkte in der Umgebung des X-Punktes mit einer Schrittweite von $h = 1/65$ fast gleichmäßig verteilt. Das rechte k-Gitter mit der Schrittweite $h = 1/129$ ähnelt dem linken k-Gitter, lediglich im Bereich um den X-Punkt befinden sich zusätzliche k-Punkte. Diese führen zu einer Überbewertung dieses Bereiches und damit zu einem Anstieg des Residuums in Abb. 5.14 rechts. Der optimale Intervall für die Schrittweite ist

$$1/129 \leq h \leq 1/65. \quad (5.12)$$

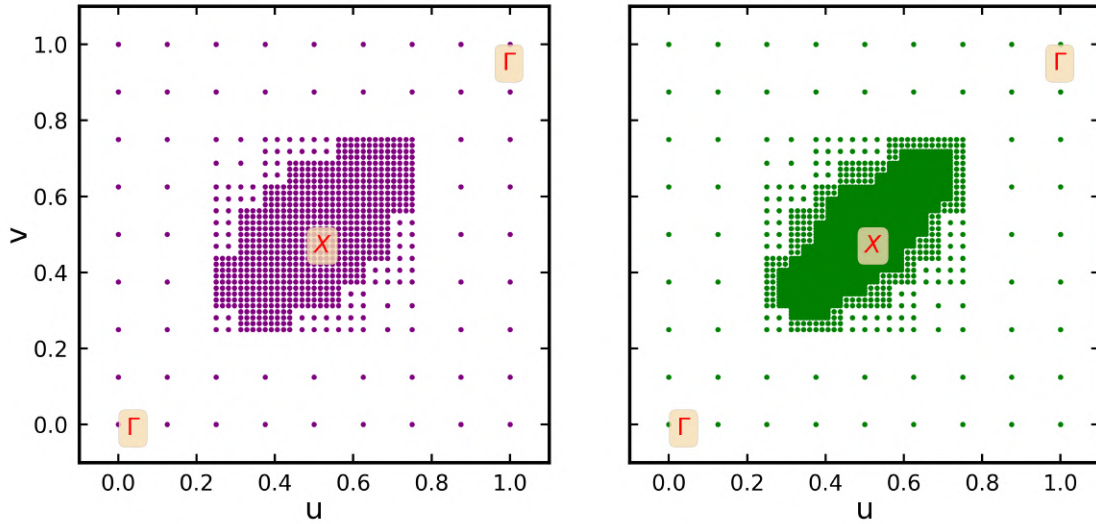


Abbildung 5.16: Querschnitte des adaptiven k-Gitters von der Transport-Verteilungsfunktion durch $w = 0$. Der Plott links zeigt das k-Gitter für die Schrittweite $h = 1/65$ und rechts mit $h = 1/129$. Die k-Punkte sind in Gitterkoordinaten, Γ, X sind Symmetriepunkte siehe Abb. 5.6. Die jeweilige Toleranz ist $\epsilon = 0.0005$ und das Startgitter $N_{start} = 5^3$.

Es verbleibt noch das passende Startgitter zu finden, bei dem am meisten k-Punkte eingespart werden. Alle adaptiven k-Gitter, welche im Folgenden erstellt werden, haben die Toleranz $\epsilon = 0.0005$ und eine Schrittweite im Intervall Gl. (5.12). Die Transport-Verteilungsfunktion und das Residuum für verschiedene Startgitter sind in Abb. 5.17 dargestellt. Aus dem Residuum ist abzulesen, dass die Kurven mit $N_{start} = 5^3, 7^3, 8^3, 9^3$ jeweils einen Fehler $< 1\%$ haben. Unter diesen hat die Kurve mit $N_{start} = 5^3$ die geringste Anzahl an benutzten k-Punkten (siehe Tab. (5.7)). Das Residuum für $N_{start} = 5^3$ hat einen ähnlichen Wert wie für dichtere Startgitter. Das passende Startgitter ist, mit den obigen Resultaten $N_{start} = 5^3$.

Tabelle 5.7 Verschiedene Startgitter N_{start} und die Zahl der verwendeten k-Punkte. h ist die Schrittweite, i die Iterationstiefe.

i	N_{start}	h^{-1}	# k-Punkte
4	5^3	65	39509
4	6^3	81	50675
4	7^3	97	76997
4	8^3	113	92319
4	9^3	129	120525

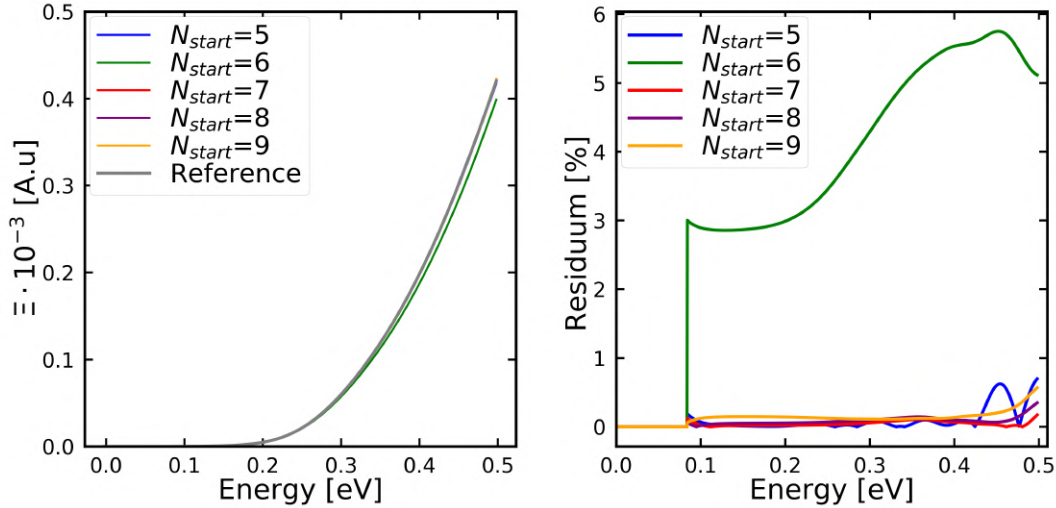


Abbildung 5.17: Die Transport-Verteilungsfunktion von Silizium in arbitrary units für verschiedene Startgitter (links). Das Residuum der Transport-Verteilungsfunktion für verschiedene Startgitter (rechts). Die jeweilige Schrittweite liegt im Intervall $1/129 \leq h \leq 1/65$ und die Toleranz ist $\epsilon = 0.0005$.

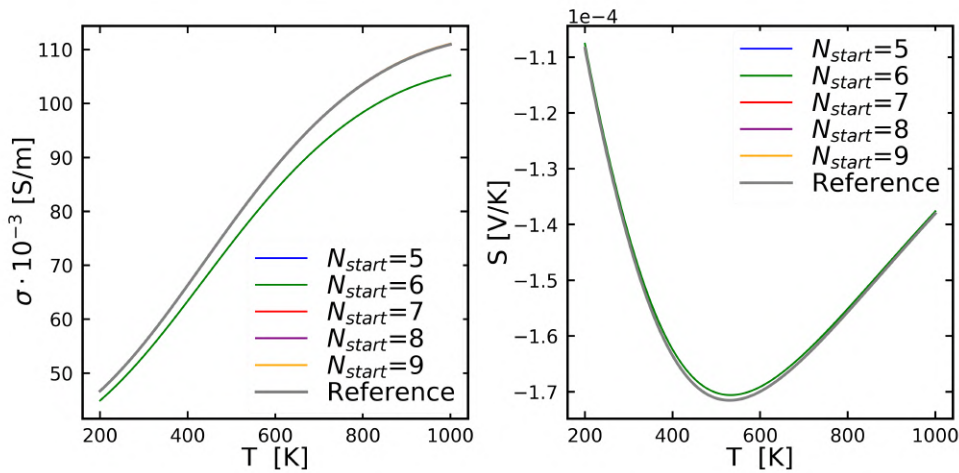


Abbildung 5.18: Die Leitfähigkeit von Silizium für verschiedene Startgitter (links). Der Seebeck-Koeffizient für verschiedene Startgitter (rechts). Die jeweilige Schrittweite liegt im Intervall $1/129 \leq h \leq 1/65$ und die Toleranz ist $\epsilon = 0.0005$.

Die Erklärung für die Abweichung von $N_{start} = 6^3$ liegt, wie im vorherigen Teil, in der Verteilung der k-Punkte. Die Abb. 5.19 zeigt einen Querschnitt des adaptiven k-Gitters bei $w = 0$. Das k-Gitter links hat ein Startgitter von $N_{start} = 5^3$ und rechts $N_{start} = 6^3$. Hier ist zu erkennen, dass im linken das feine k-Gitter in der Umgebung des X-Punktes viel breiter ist als im rechten. Diese gering aufgelösten Bereiche im rechten k-Gitter führen zu einer schlechteren Approximation und einem größeren Residuum, wie in Abb. 5.17 rechts zu erkennen ist.

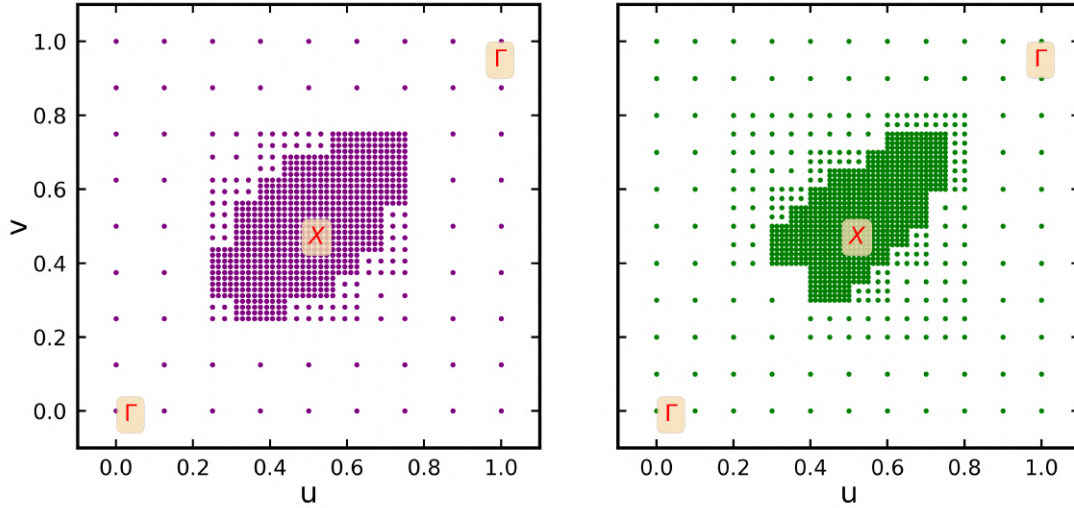


Abbildung 5.19: Querschnitte des adaptiven k-Gitters von der Transport-Verteilungsfunktion durch $w = 0$. Der Plott links zeigt das k-Gitter für $N_{start} = 5^3$ und rechts für $N_{start} = 6^3$. Die k-Punkte sind in Gitterkoordinaten und Γ, X sind Symmetriepunkte siehe Abb. 5.6. Die jeweilige Schrittweite liegt im Intervall $1/129 \leq h \leq 1/65$ und die Toleranz ist $\epsilon = 0.0005$.

Werden alle Ergebnisse zusammengetragen, so sind die Parameter für das optimale adaptive k-Gitter $\epsilon = 0.0005$; $h = 1/65$; $N_{start} = 5^3$. Der Referenzwert wurde mit einem k-Gitter von ≈ 729000 k-Punkten erstellt. Der Vergleich mit dem adaptiven k-Gitter zeigt, dass für ein konvergentes Ergebnis $\approx 5\%$ ausreichen. Die obigen Resultate zeigen auch, dass die k-Punkte in der Umgebung des X -Punktes einen großen Beitrag haben. Eine passende Auflösung in diesem Bereich führt zu einer guten Beschreibung der Transportkoeffizienten für Silizium.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, mit adaptiven k-Gittern Integrale zu lösen und Energie-Flächen zu konstruieren und so zu zeigen, dass Rechenzeit eingespart wird. Hierzu wurde ein Algorithmus zur Generierung von adaptiven k-Gittern in **exciting** implementiert. Dieser wurde an dem freien Elektronengas getestet, für das die Zustandsdichte und eine Energie-Fläche berechnet wurde. Der Algorithmus wurde auf die drei Materialien Gold, Graphen und Silizium angewendet. Für Gold wurde eine Fermi-Fläche berechnet. Für Silizium und Graphen wurde die Zustandsdichte berechnet und für Silizium zusätzlich die Transport-Verteilungsfunktion und Transportkoeffizienten. Die Verwendung von adaptiven k-Gittern ist sinnvoll, falls die Zielfunktion und die äußeren Parameter passend gewählt sind. Bei Graphen und Silizium hatte sich gezeigt, dass die Rechenzeit um $\approx 97\%$ verringert werden konnte. Allerdings, war die Ersparnis hier von der Zielfunktion abhängig, mit der das adaptive k-Gitter erstellt wurde. Z.B. führte ein kleineres Energiefenster für die Zustandsdichte von Graphen zu einer deutlichen Verringerung der Rechenzeit. Für die Fermi-Flächen hatte sich gezeigt, dass die Verwendung von adaptiven k-Gittern sinnvoll war, weil das adaptive Verfahren sich nur auf die relevanten k-Punkte konzentriert hatte.

Die Methode zur Generierung von adaptiven k-Gittern kann auch auf andere Zielgrößen angewendet werden. Eine ist die Zustandsdichte von Phononen, bei der ein Integral über den q-Raum ausgewertet wird. Die Methode für adaptive k-Gitter kann auch verwendet werden, um die optimale Größe für homogene k-Gitter zu finden. Das heißt, dass nicht wie bisher jedes k-Gitter bis zur Konvergenz durchgegangen wird, sondern eine adaptive Methode erledigt diese Aufgabe automatisch.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Gulans, S. Kontur, C. Meisenbichler, D. Nabok, P. Pavone, S. Rigamonti, S. Sagmeister, U. Werner, and C. Draxl. exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26, 2014.
- [2] Czychołł. *Theoretische Festkörper Physik*. Springer Verlag, 2004.
- [3] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, V. Badding, and O. Sofo. Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, Sep 2003. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.125210>.
- [4] Bärwolff. *Numerik für Ingenieure, Physiker und Informatiker*. Springer Verlag, 2016.
- [5] Nogueira Fiolhais and Marques. *A Primer in Density Function Theory*. Springer Verlag, 2003.
- [6] Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Springer Verlag, 2005.
- [7] Müllges Engeln. *Numerik-Algorithmen*. Springer Verlag, 1996.
- [8] Vaskevich Sobolev. *The Theory of Cubature Formulas*. Springer Verlag, 1997.
- [9] Thomas Bonk. Ein rekursiver algorithmus zur adaptiven numerischen quadratur mehrdimensionaler funktionen. 1994. URL https://www5.in.tum.de/pub/bonk_diss.pdf.
- [10] Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 7 Viel-Teilchen-Theorie*. Springer Verlag, 2001.
- [11] BURKE. Kieron u.a. *The ABC of DFT*. Department of Chemistry, University of California, 2007.
- [12] B.R. Nag. *Electron Transport in Compound Semiconductors*. 1980.
- [13] Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6 Statistische Physik*. Springer Verlag, 2001.
- [14] Nattermann. *Statistische Physik*. Springer Verlag, 2009.
- [15] S. Sharma K. Dewhurst and C. Ambrosch-Draxl. *The EXCITING Code Manual*. 2008.
- [16] The ab-initio code exciting. <http://exciting-code.org/nitrogen>, Aug 2018.

7 Anhang A

A.1 Deltafunktion

Die Deltafunktionen in dieser Arbeit sind gegeben durch die Relation:

$$\delta(x) = \begin{cases} \frac{e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2}, & x < 50 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

A.2 Grundzustand

Der Grundzustand für die Materialien Silizium, Graphen, Gold wurde mit **exciting** [1] berechnet. Die Input Xmls dafür werden im folgenden aufgelistet.

Listing 7.1: Input xml für Silizium

```
<input>
  <title>Bulk Silicon</title>
  <structure speciespath="../../../species/">
    <crystal scale="10.26">
      <basevect>0.0 0.5 0.5</basevect>
      <basevect>0.5 0.0 0.5</basevect>
      <basevect>0.5 0.5 0.0</basevect>
    </crystal>
    <species speciesfile="Si.xml">
      <atom coord="0.00 0.00 0.00"></atom>
      <atom coord="0.25 0.25 0.25"></atom>
    </species>
  </structure>
  <groundstate
    xctype="GGA_PBE_SOL"
    ngridk="8 8 8"
    stype="Fermi Dirac"
    swidth="0.001"
    rgkmax="6"
    gmaxvr="14.0">
  </groundstate>
```

Listing 7.2: Input xml für Graphen

```

<input>
  <title>Graphene</title>
  <structure speciespath="../../../species">
    <crystal scale="4.65">
      <basevect> 0.5 0.8660254040 0.0 </basevect>
      <basevect> -0.5 0.8660254040 0.0 </basevect>
      <basevect> 0.0 0.0000000000 6.0 </basevect>
    </crystal>
    <species speciesfile="C.xml" rmt="1.20">
      <atom coord="0.00000000 0.00000000 0.0"/>
      <atom coord="0.33333333 0.33333333 0.0"/>
    </species>
  </structure>
  <groundstate
    xctype="GGA_PBE"
    ngridk="40 40 1"
    rgkmax="6"
    swidth="0.001"
    stype="Fermi Dirac"
  >
  </groundstate>

```

Listing 7.3: Input xml für Gold

```

<input>
  <title>Gold</title>
  <structure speciespath="../../../species/" autormt="true">
    <crystal scale="7.711971759">
      <basevect>0.5 0.5 0.0</basevect>
      <basevect>0.5 0.0 0.5</basevect>
      <basevect>0.0 0.5 0.5</basevect>
    </crystal>
    <species speciesfile="Au.xml">
      <atom coord="0.00 0.00 0.00"></atom>
    </species>
  </structure>
  <groundstate
    xctype="GGA_PBE_SOL"
    rgkmax="8.0"
    stype="Fermi Dirac"
    swidth="0.001d0"
    ngridk="10 10 10"
    reducek="true"
  >
  </groundstate>

```

A.3 Referenzwert der Zustandsdichte

Der Referenzwert für die Zustandsdichte von Silizium wurde mit **exciting** [1] unter Verwendung von Wannier-Funktionen [16] berechnet. Es wurden das folgenden Input Xml verwendet.

Listing 7.4: Input xml für die Zustandsdichte von Silizium

```
<input>
  <title>Bulk Silicon</title>
  <structure speciespath=". ">
    <crystal scale="10.26">
      <basevect>0.0 0.5 0.5</basevect>
      <basevect>0.5 0.0 0.5</basevect>
      <basevect>0.5 0.5 0.0</basevect>
    </crystal>
    <species speciesfile="Si.xml">
      <atom coord="0.00 0.00 0.00"></atom>
      <atom coord="0.25 0.25 0.25"></atom>
    </species>
  </structure>
  <groundstate
    do="skip"
    xctype="GGA_PBE_SOL"
    ngridk="8 8 8"
    stype="Fermi Dirac"
    swidth="0.001"
    rgkmax="8.0"
    gmaxvr="14.0"
    reducek="true"
    nempty="20">
  </groundstate>
  <properties>
    <wannier do="fromfile" mindist="false">
      <group
        method="opfmax"
        fst="1"
        lst="4"
        nproj="40"
      />
      <group
        method="disentangle"
        outerwindow="0 2"
        innerwindow="0 0.7"
      />
    </wannier>
    <dos
      wannier="true"
      ngridkint="200 200 200"
      newint="true"
```

```

    ngrdos="300"
    winddos="0.0 0.013"
    nwdos="100"
  nsmdos="2"/>
</properties>
</input>

```

A. 4 Referenzwert der Transportkoeffizienten

Der Referenzwert für die Transportkoeffizienten wurde über **exciting** [1] mit dem Modul **Boltzequ** [16] berechnet. Es wurden das folgenden Input Xml verwendet.

Listing 7.5: Input xml für die Transportkoeffizienten von Silizium

```

<input>
  <title>Bulk Silicon</title>
  <structure speciespath="../../../species/">
    <crystal scale="10.26">
      <basevect>0.0 0.5 0.5</basevect>
      <basevect>0.5 0.0 0.5</basevect>
      <basevect>0.5 0.5 0.0</basevect>
    </crystal>
    <species speciesfile="Si.xml">
      <atom coord="0.00 0.00 0.00"></atom>
      <atom coord="0.25 0.25 0.25"></atom>
    </species>
  </structure>
  <groundstate
    do="fromfile"
    xctype="GGA_PBE_SOL"
    ngridk="90 90 90"
    stype="Fermi Dirac"
    swidth="0.01"
    rgkmax="8"
    gmaxvr="14.0"
    reducek="true"
  >
  </groundstate>
  <properties>
    <momentummatrix/>
    <boltzequ
      windtdf="0.205431 0.223805"
      nwtdf="1000"
      windtemp="200 1000"
      tgrid="1000"
      windmu="0.2146180000 0.2146180000"
      mugrid="1"
      tsiout="false"
      tevout="false"
    >
  </boltzequ>
  </properties>
</input>

```

```

        swidth="0.001">
          <condcomp>1 1</condcomp>
</boltzequ>
</properties>
</input>

```

Die Abb. 2.22 (links) zeigt die Transport-Verteilungsfunktion für verschiedene homogene k-Gitter (*ngridk*). Es zeigt sich, dass die Kurven ab einem k-Gitter von 60^3 sehr dicht beisammen liegen. Das Residuum Gl. (4.14) in Abb. 2.22 (rechts) zur Kurve mit dem k-Gitter 100^3 zeigt, dass das k-Gitter mit 90^3 den kleinsten Fehler erzielt.

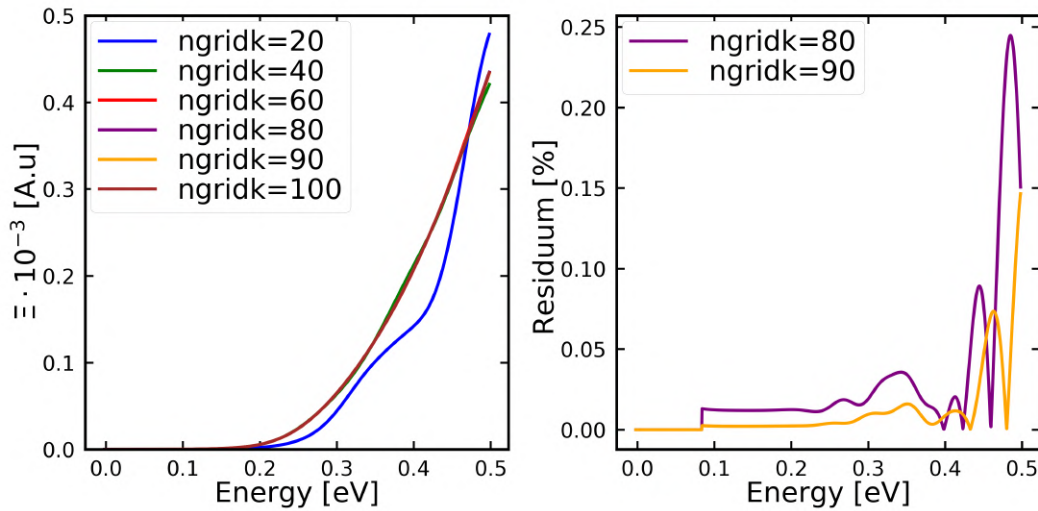


Abbildung 7.1: Die Transport-Verteilungsfunktion von Silizium in arbitrary units für verschiedene homogene k-Gitter (*ngridk*) (links). Das Residuum der Transport-Verteilungsfunktion zur Kurve mit dem k-Gitter 100^3 (rechts).

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe.

Berlin, den 17. Dezember 2019

Patrick Dieu