

Tight-Binding-Beschreibung von zweidimensionalen Materialien

Tight-Binding Description of Two-Dimensional Materials

Bachelorarbeit

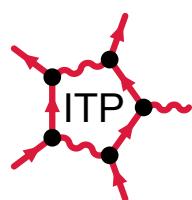
vorgelegt von **Boris Melcher**

1. Gutachter: Prof. Dr. Frank Jahnke
2. Gutachter: Prof. Dr. Tim Wehling

Matrikelnummer: 2588809

Bremen, 16. Juli 2014

Fachbereich 01, Institut für Theoretische Physik



Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Atomorbitale	3
2.2 Tight-Binding Methode	6
2.2.1 Periodisches Potential	6
2.2.2 Eigenwertproblem und Matrixelemente	7
2.3 Approximationen nach Slater und Koster	8
2.3.1 Reduzierung auf ein einfaches Eigenwertproblem	9
2.3.2 Zweizentrennäherung	9
2.3.3 Wahl der Basis	13
2.4 Anpassen der Fitparameter an gegebene Daten	13
2.5 Generelles Vorgehen	13
3 Ergebnisse und Diskussion	15
3.1 Graphen	15
3.1.1 Molekülgeometrie und erste Brillouinzone	15
3.1.2 Wahl der Basis und vereinfachende Annahmen	16
3.1.3 Bestimmung der Matrixelemente	17
3.1.4 Eigenwerte an den Symmetriepunkten und Festlegung der Parameter . . .	21
3.1.5 Annahme nicht-orthogonaler Basisfunktionen	22
3.1.6 Bandstruktur	23
3.2 Molybdändisulfid	27
3.2.1 Molekülgeometrie und erste Brillouinzone	27
3.2.2 Wahl der Basis und vereinfachende Annahmen	29
3.2.3 Bestimmung der Matrixelemente	30
3.2.4 Eigenwerte an den Symmetriepunkten und Festlegung der Parameter . . .	33
3.2.5 Vergleich mit vorhandenen Modellen und Erweiterung des Modells	35
4 Zusammenfassung und Ausblick	39
A Anhang	41
A.1 Parametrisierung nach Slater und Koster	41
A.2 Graphen	43
A.2.1 Aufteilung in Zweizentrenintegrale nach Slater und Koster	43
A.2.2 Matrixelemente und Matrizen an den Symmetriepunkten	43
A.2.3 Analytische und numerische Eigenwerte an den Symmetriepunkten	45
A.3 Molybdändisulfid	47
A.3.1 Aufteilung in Zweizentrenintegrale nach Slater und Koster	47
A.3.2 Mit Hinzunahme zusätzlicher Parameter	49
Literatur	51

1 Einleitung

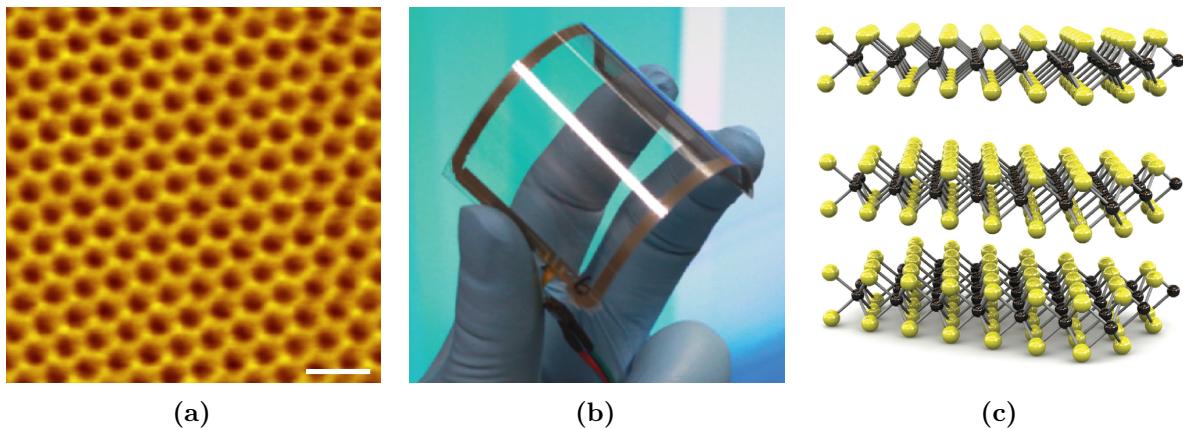


Abbildung 1.1: (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme von Graphen auf einem Graphitsubstrat. Der weiße Strich entspricht einer Länge von 500 pm (Abbildung aus [1]). (b) Ein flexibles Touchpanel basierend auf einer auf PET aufgetragenen Schicht Graphen (Abbildung aus [2]). (c) Schematische Darstellung von übereinander geschichteten Monolagen von Molybdändisulfid. Dabei sind in schwarz die Molybdän- und in gelb die Schwefelatome dargestellt (Abbildung aus [3]).

In den vergangenen Jahren entstand ein immer weiter zunehmendes Interesse an zweidimensionalen Materialien. Nicht nur die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften – so hat zum Beispiel die zweidimensionale Form des Graphit, das Graphen (siehe Abbildung 1.1(a)), eine rund 125-mal höhere Zugfestigkeit als Stahl [4] – sondern vor allem auch die elektrischen und optischen Eigenschaften sind von großem Interesse. Nachdem 2004 zum ersten Mal die Herstellung von einer Graphenflocke durch Ablösen von einem Graphitblock und Auftragen auf ein Siliziumoxid-Substrat mithilfe von Klebeband gelang [5], rückten Graphen und andere zweidimensionale Materialien stärker in den Fokus der Forschung. Dabei kann man sich das Abtragen der dünnen Schichten wie das Schreiben mit einem Bleistift oder mit Kreide an eine Tafel vorstellen, bei der ebenfalls sehr dünne Atomschichten von der Mine des Bleistifts auf das Papier beziehungsweise von der Kreide auf die Tafel abgetragen werden. Dies ist möglich, da die Bindungskräfte innerhalb der einzelnen Schichten viel stärker sind, als die Anziehungskräfte der Schichten untereinander. Seitdem werden die Herstellungsmethoden ständig verbessert. Im Jahr 2010 ist sogar die Herstellung einer etwa 70 cm großen biegsamen Folie von Graphen gelungen [2]. Deren Anwendungen könnten zum Beispiel flexible Touchscreens oder aufrollbare Displays sein (Abbildung 1.1(b)). Besonders die elektrischen Eigenschaften bieten diverse Verwendungsmöglichkeiten. So ermöglicht beispielsweise die hohe Elektronenmobilität in Graphen den Bau von noch schnelleren Transistoren [6]. Aber auch andere Effekte, wie der des auftretenden anomalen Quanten-Hall-Effekts, führen zu weiteren möglichen Anwendungen (siehe dazu [7]). Eine weitere Gruppe von Materialien, die immer mehr erforscht werden, sind die Übergangsmetall-Dichalkogenide. Ein Vertreter davon ist das Molybdändisulfid (MoS₂), bei dem Molybdänatome, wie in einem Sandwich, zwischen zwei Schichten mit Schwefelatomen liegen (Abbildung 1.1(c)). Beim Übergang vom Festkörper, bei dem viele solcher Schichten übereinander gelagert sind, zu

1 Einleitung

immer dünner werdenden Lagen verändern sich die elektrischen und optischen Eigenschaften. Aus der indirekten wird eine direkte Bandlücke und aus der zuvor vernachlässigbar geringen Photolumineszenz wird eine starke Lichtemission [8]. Dank dieser Eigenschaften könnten daraus zum Beispiel besonders empfindliche Photodetektoren gebaut werden, die in der Spektroskopie oder auch in der medizinischen Bildgebung Verwendung finden könnten [9].

Um weitergehende theoretische Betrachtungen und Untersuchungen von elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Materialien durchführen zu können, wird eine genaue Kenntnis der Bandstruktur der Materialien benötigt. Mithilfe der Tight-Binding Methode lässt sich diese besonders anschaulich bestimmen. Im Gegensatz zu anderen Methoden ist die Tight-Binding Methode dabei wenig rechenintensiv, da sie bereits bekannte Eigenschaften über die Bandstruktur benutzt, um das Modell entsprechend anzupassen. Trotz vieler vereinfachender Annahmen liefert die Methode oft gute Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit werden mithilfe der Tight-Binding Methode die Bandstrukturen zu zwei der prominentesten Vertretern der zweidimensionalen Materialien, dem Graphen und dem Molybdändisulfid, bestimmt. Dabei wird in Kapitel 2 zunächst der benötigte theoretische Hintergrund vorgestellt, wobei der besondere Fokus auf der von Slater und Koster im Jahr 1954 eingeführten Vereinfachung des periodischen Potentials [10] liegt. In Kapitel 3 folgt die Beschreibung der konkreten Bestimmung der Bandstruktur und die Diskussion der Ergebnisse. Dabei gelingt die Bestimmung der Bandstruktur des Graphens im Kapitel 3.1 in Übereinstimmung mit bereits bekannten Ergebnissen, wohingegen sich für das Molybdändisulfid (Kapitel 3.2) herausstellt, dass die Bandstruktur mit den angenommenen Vereinfachungen nur bedingt bestimmbar ist. Ein Vergleich mit bereits bekannten Modellen zeigt eine Möglichkeit auf, das Modell zu erweitern und die Resultate zu verbessern. In Kapitel 4 werden abschließend die Ergebnisse zusammengefasst und ein kurzer Ausblick gegeben.

2 Theoretischer Hintergrund

Zunächst wird der für die durchgeführten Rechnungen benötigte theoretische Hintergrund dargelegt. Dabei wird in Kapitel 2.1 der Begriff der Atomorbitale eingeführt, die sich als anschauliche Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Zentralpotential ergeben. Anschließend werden in Kapitel 2.2 die Grundlagen der Tight-Binding Methode vorgestellt, wobei ausgehend von dem Hamiltonoperator für ein isoliertes Atom, das Problem des periodischen Potentials im Festkörper auf die Lösung eines erweiterten Eigenwertproblems abgebildet wird und die auftretenden Matrixelemente diskutiert werden. Daraufhin werden in Kapitel 2.3 die 1954 von J. C. Slater und G. F. Koster eingeführten Approximationen für das Problem des periodischen Potentials vorgestellt und insbesondere die Zweizentrennäherung eingeführt. In den Kapiteln 2.4 und 2.5 wird schließlich das generell notwendige Vorgehen und eine Möglichkeit, die Fitparameter des Tight-Binding Modells an bekannte Werte anzupassen, präsentiert.

2.1 Atomorbitale

Für ein Elektron im Zentralpotential ist die Schrödinger-Gleichung analytisch lösbar, wobei sich die Wellenfunktionen (Orbitale) Ψ_{nlm} bestimmen und durch Quantenzahlen n , m und l charakterisieren lassen [11]. Dabei ist n die *Hauptquantenzahl*, l die *Drehimpulsquantenzahl* und m die *Magnetquantenzahl*. Sie können folgende Werte annehmen [12]:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \\ m &= -l, -l + 1, \dots, l - 1, l. \end{aligned} \tag{2.1}$$

Anschaulich gibt n die Größe, l die Form und m die Orientierung des Orbitals im Raum an. Ein Orbital ist eindeutig durch die Angabe seiner drei Quantenzahlen beschrieben. Für l und m werden die in Tabelle 2.1 angegebenen Bezeichnungen verwendet. So wird zum Beispiel ein Zustand mit $n = 2$, $l = 1$ und $m = 0$ mit $2p_\sigma$ bezeichnet [13]. Ein Orbital Ψ_{nlm} kann von zwei Elektronen mit jeweils unterschiedlicher *Spinquantenzahl* besetzt werden. Die Wellenfunktionen können in eine vom Radius r abhängige Radialfunktion $R_{nl}(r)$ und in die winkelabhängigen Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ separiert werden, wobei θ und ϕ der Polar- und der Azimutwinkel in Polarkoordinaten sind. Die Kugelflächenfunktionen hängen nicht von der Hauptquantenzahl n und die Radialfunktionen nicht von der Magnetquantenzahl m ab [11].

Tabelle 2.1: Bezeichnungen der Orbitale.

Drehimpulsquantenzahl l	Bezeichnung	Magnetquantenzahl m	Bezeichnung
0	s	0	σ
1	p	± 1	$\pm\pi$
2	d	± 2	$\pm\delta$

2 Theoretischer Hintergrund

Die Nullstellen der Radialfunktion $R_{nl}(r)$, von denen es genau $n-l-1$ gibt, definieren Kugelflächen, die sogenannten *Knotenflächen*, auf denen sich das Elektron nicht befinden kann. Dazwischen befinden sich $n-l$ Bereiche mit nicht-verschwindender Aufenthalts wahrscheinlichkeit, die sich klassisch als Kreisbahnen auf denen sich das Elektron befinden kann, deuten lassen. Der mittlere Abstand des Elektrons vom Kern nimmt quadratisch mit der Hauptquantenzahl zu [11]. Das heißt für größere n ist die Aufenthalts wahrscheinlichkeit des Elektrons für größere Kernabstände höher. Für kleine Hauptquantenzahlen befindet sich das Elektron mit einer höheren Wahrscheinlichkeit in Kernnähe [12].

Die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion wird durch die Drehimpulsquantenzahl l und die Magnetquantenzahl m bestimmt. Durch Bilden von Linearkombinationen der im Allgemeinen komplexen Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ zu einem festen l , aber unterschiedlichen m , lassen sich reellwertige Wellenfunktionen konstruieren [12]. So ergibt sich beispielsweise die Wellenfunktion des p_x -Orbitals als $\Psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{n1}(r) [-Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)]$. Es lassen sich drei zueinander orthogonale reelle p -Orbitale konstruieren, die entsprechend nach ihrer Ortsabhängigkeit als p_x , p_y und p_z benannt sind [14]:

$$\Psi_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n1}(r)\frac{x}{r}, \quad \Psi_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n1}(r)\frac{y}{r}, \quad \Psi_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n1}(r)\frac{z}{r}. \quad (2.2)$$

Der winkelabhängige Teil ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Die roten beziehungsweise blauen Umrandungen stehen für positives beziehungsweise negatives Vorzeichen der Wellenfunktionen, die alle eine ungerade Parität haben, ihr Vorzeichen also bei Inversion umkehren [12]. Für die in Abbildung 2.2 dargestellten d -Orbitale mit $l = 2$ erhält man fünf reellwertige Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} \Psi_{d_{xy}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}R_{n2}(r)\frac{xy}{r^2} & \Psi_{d_{x^2-y^2}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}R_{n2}(r)\frac{x^2-y^2}{2r^2} \\ \Psi_{d_{xz}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}R_{n2}(r)\frac{xz}{r^2} & \Psi_{d_{z^2}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}R_{n2}(r)\frac{3z^2-r^2}{2\sqrt{3}r^2}, \\ \Psi_{d_{yz}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}R_{n2}(r)\frac{yz}{r^2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

die alle eine gerade Parität haben. Die Wellenfunktionen behalten also ihr Vorzeichen bei Inversion [12].

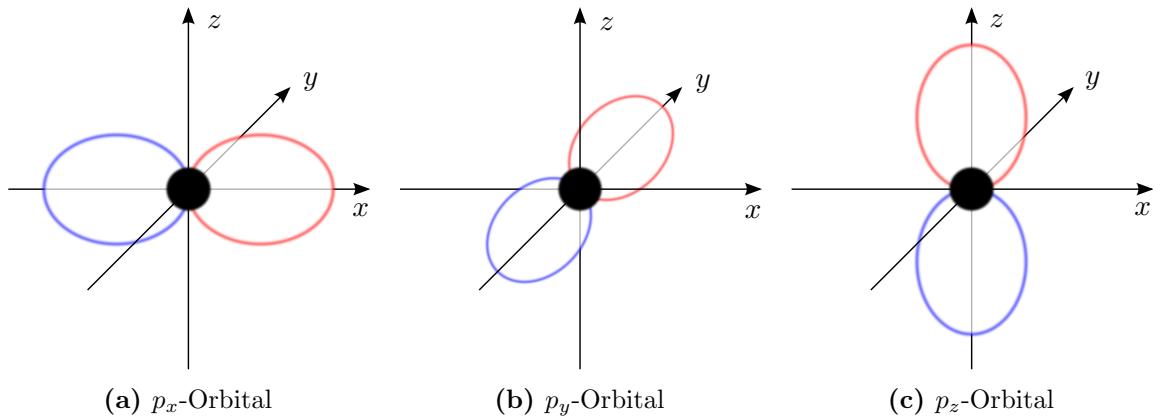


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des winkelabhängigen Teils der reellwertigen p -Orbitale. Die roten und blauen Umrandungen deuten ein positives beziehungsweise negatives Vorzeichen der Wellenfunktion an.

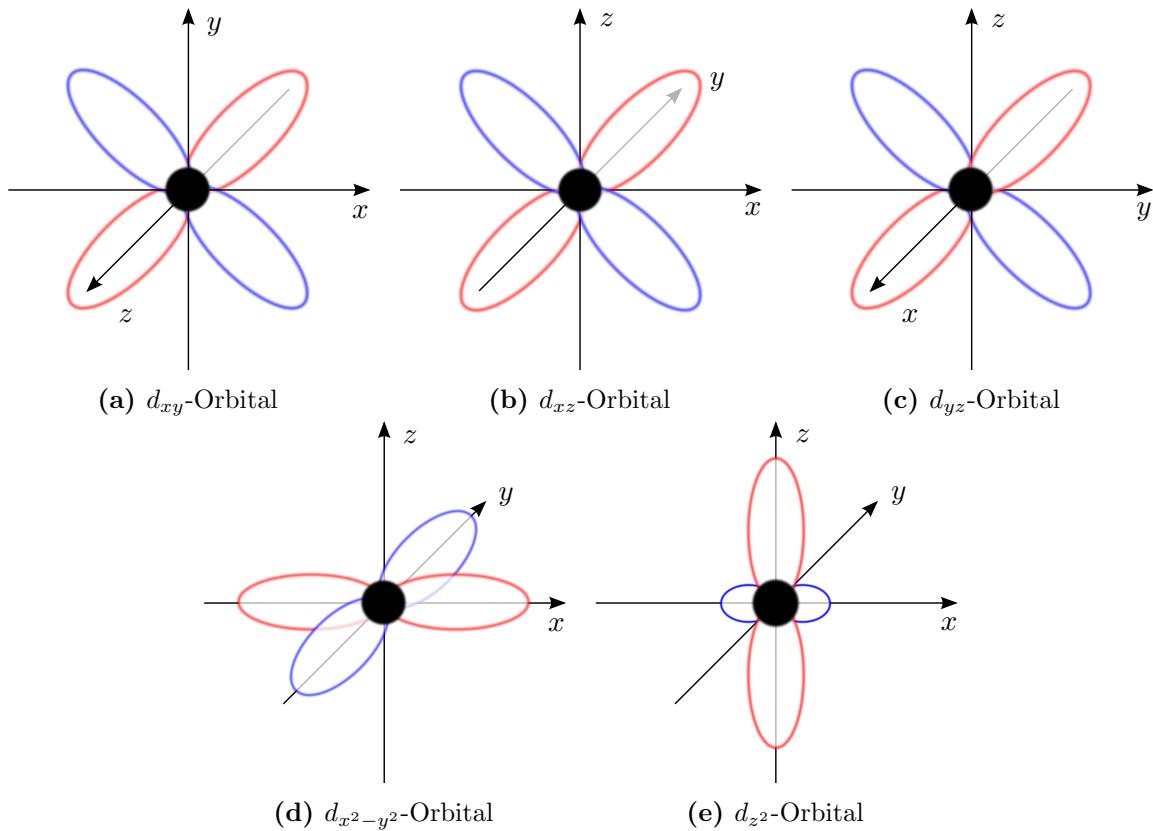


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des winkelabhängigen Teils der reellwertigen d -Orbitale (unterschiedlichen Koordinatensysteme bei (a) bis (c)). Die roten und blauen Umrandungen deuten ein positives beziehungsweise negatives Vorzeichen der Wellenfunktion an.

2.2 Tight-Binding Methode

Die Tight-Binding Methode wurde zum ersten Mal 1928 von Felix Bloch zur Berechnung elektronischer Zustände in Festkörpern verwendet [15]. Auch heute noch ist sie eine häufig verwendete, sowohl anschauliche, als auch wenig rechenintensive Näherungsmethode zur Berechnung von Bandstrukturen [16]. Dabei wird von stark an den Atomrumpfen gebundenen Elektronen ausgegangen, woher auch der Name Tight-Binding stammt. Die Wellenfunktionen dieser Elektronen werden aufgrund der geringen Wechselwirkung mit den Potentialen der anderen Atomrumpfe starke Ähnlichkeit zu den Atomorbitalen eines einzelnen freien Atoms haben. Daher nimmt man eine Linearkombination dieser Atomorbitale an jedem Atom des Kristalls zur Darstellung der Wellenfunktionen des gesamten Festkörpers an.

Die Energiebänder des Festkörpers ergeben sich aus der Berechnung der Eigenwerte der Hamiltonmatrix, in der prinzipiell zwei Arten von Einträgen vorkommen. Zum einen die Energien, bei denen das Elektron in einem bestimmten Orbital gebunden ist, und zum anderen die Wahrscheinlichkeiten, dass ein Elektron ein Orbital verlassen und in ein anderes Orbital an einem anderen Atom hüpfen wird. Um elektrische Bandstrukturen mittels der Tight-Binding Methode zu berechnen, werden die in der Hamiltonmatrix auftauchenden Parameter dazu verwendet, das Ergebnis an bereits bekannte Bandstrukturparameter wie zum Beispiel Bandlücken und effektive Massen anzupassen.

Zunächst wird im Kapitel 2.2.1 das periodische Potential des Kristalls und der entsprechende Hamiltonoperator angegeben. Zudem werden dort generelle Annahmen über die Eigenfunktionen zum Hamiltonoperator, also über die Wellenfunktionen des gesamten Kristalls, gemacht. Anschließend wird in Kapitel 2.2.2 die Bestimmung der Energiebänder auf das Lösen eines erweiterten Eigenwertproblems abgebildet und die auftretenden Matrixelemente diskutiert.

2.2.1 Periodisches Potential

Bei einem isolierten Atom am Ort \mathbf{R} lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Elektron

$$\mathcal{H}_{\text{at}} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

$$\mathcal{H}_{\text{at}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (2.5)$$

wobei \mathcal{H}_{at} der atomare Hamiltonoperator ist. $V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ist das Potential, das ein Elektron am Ort \mathbf{r} vom Atomrumpf am Ort \mathbf{R} erfährt. Die Eigenzustände $\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ und Eigenenergien E_n werden als bekannt vorausgesetzt (Atomorbitale, siehe Kapitel 2.1). Dabei ist n ein kollektiver Index, der die Hauptquantenzahl, die Bahndrehimpulsquantenzahlen und die Spinquantenzahl enthält [17].

Sind nun N Atome so weit voneinander entfernt, dass Wechselwirkungen zwischen ihnen ausgeschlossen sind, haben gebundene Elektronen an den verschiedenen Atomorten jeweils die gleiche Energie E_n . Werden die Atome so nahe zusammengebracht, dass sie miteinander wechselwirken, chemische Bindungen eingehen und einen Kristall bilden, wird die N -fache Entartung der Energie aufgehoben und es bilden sich N verschiedene Energieniveaus [18]. Für eine sehr große Anzahl an Atomen liegen die Energieniveaus dicht und bilden quasi-kontinuierliche Energiebänder [19]. Das Elektron erfährt nun auch die Potentiale der anderen Atome. Der Hamiltonoperator lässt sich also als

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{at}} + \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \quad (2.6)$$

schreiben, wobei das zusätzliche Potential $\sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}')$ die Summe der nicht im atomaren Hamiltonoperator \mathcal{H}_{at} auftauchenden Atompotentiale ist [17].

In einem Festkörper mit regelmäßiger Kristallstruktur ist das Potential invariant gegenüber Translationen um beliebige Gittervektoren \mathbf{t} . Die noch unbekannten Eigenfunktionen ϕ_n des periodischen Hamiltonoperators (2.6) müssen daher dem Blochschen Theorem genügen. Es muss also

$$\phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}} \phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

gelten. Dabei ist \mathbf{k} ein Wellenvektor im reziproken Raum. Die Eigenfunktionen müssen dabei nicht zwangsläufig gitterperiodisch sein, sondern sich lediglich um einen Phasenfaktor $e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}}$ unterscheiden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte wird aber wieder gitterperiodisch, da der Phasenfaktor beim Bilden des Betragsquadrats herausfällt [17].

Ein Blochzustand, der die Periodizitätsbedingung erfüllt, lässt sich durch Bilden der Blochsumme über alle N Atome an den Orten \mathbf{t} im Kristall konstruieren:

$$B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{t}). \quad (2.8)$$

In der Tight-Binding Methode wird eine endliche Anzahl an Atomorbitalen an jedem Atom der Einheitszelle angenommen und daraus eine Blochsumme (2.8) konstruiert [18]. Diese stellen die Basis der Ein-Teilchen Wellenfunktionen des gesamten periodischen Kristalls dar [20]. Mit den Entwicklungskoeffizienten $b_m(\mathbf{k})$ wird es für jeden Wellenvektor \mathbf{k} einen Zustand

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m b_m(\mathbf{k}) B_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

als Linearkombination der Blochsummen geben, der die Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (2.6) des gesamten Kristalls

$$\mathcal{H}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

löst. Die Eigenwerte $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ sind die zugehörigen Eigenenergien des Elektrons und ergeben somit die Energiebänder [20].

2.2.2 Eigenwertproblem und Matrixelemente

Um die Eigenwerte $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ und somit die Energiebänder bestimmen zu können, wird zunächst die Schrödingergleichung (2.10) in Matrixform gebracht. Bildet man auf beiden Seiten der Gleichung das Skalarprodukt mit dem Zustand $B_{n,\mathbf{k}}^*$ von links und integriert über den gesamten Kristall, ergibt sich die Matrixgleichung

$$\sum_m b_m(\mathbf{k}) H_{nm} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \sum_m b_m(\mathbf{k}) S_{nm}, \quad (2.11)$$

wobei H_{nm} und S_{nm} die Matrixelemente der Hamiltonmatrix H beziehungsweise der Überlappungsmatrix S sind. Sie lassen sich als

$$H_{nm} = \int B_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} B_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

$$S_{nm} = \int B_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) B_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

2 Theoretischer Hintergrund

schreiben. Die Integration geht über den gesamten Kristall, wobei $B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und $B_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die Blochsummen nach (2.8) der atomaren Zustände φ_n beziehungsweise φ_m sind. Mit der Hamiltonmatrix H und der Überlappungsmatrix S ergibt sich ein erweitertes Eigenwertproblem der Form

$$[H(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\mathbf{k}} S(\mathbf{k})] b(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.14)$$

das sich bei Kenntnis der Matrixelemente lösen lässt [20]. Durch Einsetzen der entsprechenden Blochsummen (2.8) in das Hamiltonmatrixelement (2.12) erhält man

$$H_{nm} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \int \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathcal{H} \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Die Summen gehen dabei jeweils über alle N Elementarzellen mit Atomen an den Orten \mathbf{R}_i beziehungsweise \mathbf{R}_j . Da der Hamiltonoperator translationsinvariant ist, hängt das Matrixelement lediglich vom Abstand $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ ab. Die Doppelsumme lässt sich also durch N gleiche Einzelsummen über den Abstandsvektor $\mathbf{R} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ ersetzen:

$$H_{nm} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int \varphi_n^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Die Matrixelemente hängen lediglich über den Faktor $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ mit dem Wellenvektor \mathbf{k} zusammen. Das Integral gibt anschaulich die Amplitude an, mit der ein Elektron im Orbital φ_m am Atom \mathbf{R} unter dem Einfluss des Hamiltonoperators in das Orbital φ_n am Atom im Ursprung hüpfen wird [20]. Ist $n = m$ und $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, gibt es gerade den Energieerwartungswert des Orbitals φ_n , also die Energie, mit der das Elektron in dem Orbital gebunden ist, an. Vollkommen analog ergibt sich für die Matrixelemente der Überlappungsmatrix

$$S_{nm} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Die in den Hamiltonmatrixelementen vorkommenden Integrale lassen sich in Ein-, Zwei- und Dreizentrenintegrale unterscheiden. Der Hamiltonoperator \mathcal{H} beinhaltet wie in (2.6) neben dem atomaren Anteil auch die Potentiale aller anderen Atome an den anderen Atompositionen. Die Integrale in (2.16) beinhalten also Produkte von Orbitalen φ_n im Ursprung, φ_m am Ort \mathbf{R} und darüber hinaus vom Potential an einem dritten Ort \mathbf{R}_k [10]. Je nachdem wo sich die Orbitale und das Potential befinden, lassen sich die Integrale folgendermaßen unterscheiden:

Einzentrumintegrale: Beide Orbitale φ_n und φ_m und das Potential liegen im Ursprung. Das Integral entspricht dem eines einzelnen isolierten Atoms.

Zweizentrenintegrale: Die Orbitale liegen an zwei unterschiedlichen Atomen und das Potential ist das eines dieser Atome.

Dreizentrenintegrale: Die Orbitale liegen an zwei unterschiedlichen Atomen und das Potential befindet sich an einem dritten Ort \mathbf{R}_k [21].

2.3 Approximationen nach Slater und Koster

Im Allgemeinen ist die Berechnung der Matrixelemente ohne Näherungen schwierig. Ein mögliches Näherungsverfahren zur Lösung des Problems des periodischen Potentials wurde 1954 in [10] eingeführt. Dies soll nun vorgestellt werden und wird für die durchgeführten Rechnungen verwendet.

Die grundlegende Idee ist bei den Hamiltonmatrixelementen die Dreizentrenintegrale zu vernachlässigen und die übrigen Integrale als Konstanten anzunehmen. Diese werden dann an auf anderem Wege gewonnene theoretische oder experimentelle Daten gefittet, um so eine vereinfachte Beschreibung der Bandstruktur zu erhalten [21].

Zunächst werden in Kapitel 2.3.1 Möglichkeiten zur Reduzierung des erweiterten Eigenwertproblems auf ein einfaches Eigenwertproblem erläutert, bevor in Kapitel 2.3.2 die Zweizentrennäherung eingeführt wird. Dabei wird die Vielzahl an in den Matrixelementen auftauchenden Integralen auf eine überschaubare Menge reduziert. Zuletzt wird in Kapitel 2.3.3 erklärt, welche atomare Basis einem Tight-Binding Modell zugrunde gelegt werden kann.

2.3.1 Reduzierung auf ein einfaches Eigenwertproblem

Die aus den Orbitalen der einzelnen Atome der Einheitszelle gebildeten Blochsummen werden im Allgemeinen nicht orthogonal zueinander sein. Gerade durch die Überlappung der Wellenfunktionen an unterschiedlichen Atomen entsteht erst die chemische Bindung. Wären die Blochsummen orthogonal zueinander, so wäre die Überlappungsmatrix S in (2.14) gerade die Einheitsmatrix und die Bestimmung der Eigenwerte würde sich auf ein einfaches Eigenwertproblem reduzieren. Nach P. Löwdin [22] gibt es eine Möglichkeit die Blochsummen zu orthogonalisieren. Tatsächlich wird jedoch nie eine konkrete Orthogonalisierung nötig sein. Durch Bilden von Linearkombination der ursprünglichen Orbitale φ_n lassen sich derart neue bilden, dass diese orthogonal zueinander sind. Diese neuen Orbitale ψ_n haben dann zwar auch Beiträge von Orbitalen von sogar benachbarten Atomen, besitzen allerdings nach wie vor die gleichen Symmetrieeigenschaften wie die ursprünglichen Orbitale φ_n . Die mit dieser Löwdintransformation gebildeten Blochsummen

$$B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.18)$$

sind dann sowohl normiert als auch orthogonal zueinander [10, S. 1501]. Für die Matrixelemente (2.13) der Überlappungsmatrix gilt dann also

$$S_{nm} = \delta_{nm} \quad (2.19)$$

und die Überlappungsmatrix S wird zur Einheitsmatrix. Gleichung (2.14) reduziert sich auf ein einfaches Eigenwertproblem.

Eine weitere oft angewandte Möglichkeit (zum Beispiel in [23]) ist von Anfang an anzunehmen, dass die Blochsummen auch ohne Löwdintransformation bereits eine orthogonale Basis bilden.

2.3.2 Zweizentrennäherung

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, treten in den Matrixelementen drei Arten von Integralen auf. Obwohl die Dreizentrenintegrale durchaus Beiträge liefern, sollen sie ab jetzt vernachlässigt werden [10, S. 1502]. Es bleiben somit nur noch solche Integrale, wie sie auch zwischen zweiatomigen Molekülen im Abstand \mathbf{R} zueinander auftreten.

Die Zweizentrenintegrale spielen eine besondere Rolle bei den folgenden Berechnungen und werden deshalb nun genauer betrachtet. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, lassen sich die atomaren Orbitale als Linearkombination der Wellenfunktionen mit verschiedener Magnetquantenzahl schreiben. So ist ein p -Orbital als Kombination aus $p_{\sigma\pm}$ und $p_{\pi\pm}$ oder ein d -Orbital als Kombination aus d_{σ} , $d_{\pi\pm}$ und $d_{\delta\pm}$ darstellbar. Obwohl die ψ_n nicht die atomaren Wellenfunktionen, sondern die orthogonalisierten Löwdinfunktionen sind, ist eine Aufteilung dennoch gerechtfertigt, da

2 Theoretischer Hintergrund

die Löwdinfunktionen die gleichen Symmetrieeigenschaften wie die atomaren Wellenfunktionen aufweisen, sich demnach näherungsweise auch aufteilen lassen werden [10, S. 1502].

Sei nun \mathbf{d} der Verbindungsvektor zwischen den beiden Atomen. Legt man zwei Koordinatensysteme so an die Atompositionen beider Atome, dass die z -Achsen parallel zum Verbindungsvektor \mathbf{d} sind und die Azimutwinkel ϕ übereinstimmen, so sind die Kugelflächenfunktionen der Atomorbitale $Y_{lm}(\theta, \phi)$ und $Y_{l'm'}(\theta', \phi)$ [24]. Die einzigen nicht-verschwindenden Integrale werden die zwischen Atomorbitalen mit gleicher Magnetquantenzahl $m = m'$ sein [24]. Damit entstehen σ -, π - und δ -Bindungen, die jeweils zu den Magnetquantenzahlen $m = 0$, $m = \pm 1$ und $m = \pm 2$ gehören [21]. In Abbildung 2.3 sind schematisch alle zwischen s -, p - und d -Orbitalen in Zweizentrennäherung möglichen Überlappungen abgebildet.

Im Kristall wird das Koordinatensystem allerdings fest gewählt werden, sodass die Orbitale im Allgemeinen nicht mehr, wie eben beschrieben, zueinander orientiert sind. Jedoch können die Orbitale als Linearkombination derart zueinander orientierter Orbitale geschrieben werden. Abbildung 2.4(a) zeigt die Überlappung zwischen einem s - und einem p_x -Orbital, die in einem beliebigen Winkel θ zueinander orientiert sind. Das p_x -Orbital lässt sich so auf den Verbindungsvektor \mathbf{d} projizieren, dass sich die Überlappung als eine Linearkombination von einem $sp\sigma$ und einem, wegen unterschiedlicher Magnetquantenzahlen σ und π , verschwindenden Anteils, ergibt. Dabei bekommt man den Faktor $\cos \theta$ beziehungsweise $\sin \theta$ durch Projektion des p_x -Orbitals auf den Verbindungsvektor \mathbf{d} beziehungsweise senkrecht dazu. Die Überlappung zwischen zwei p_x -Orbitalen lässt sich wie in Abbildung 2.4(b) in $pp\sigma$ - und $pp\pi$ -Anteile aufteilen. Die $\cos^2 \theta$ und $\sin^2 \theta$ Terme ergeben sich wieder aus der Projektion beider Orbitale auf den Verbindungsvektor \mathbf{d} beziehungsweise senkrecht dazu. Mit Einführung der sogenannten *Richtungskosinusse* l , m und n (nicht zu verwechseln mit den Quantenzahlen) mit

$$\mathbf{d} = |\mathbf{d}| \begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

lassen sich die in Tabelle A.1 angegebenen Beziehungen aufstellen, wobei E für das Integral in Zweizentrennäherung zwischen den beiden im Index angegebenen Orbitalen steht. Der erste Index bezeichnet das Orbital im Ursprung und der zweite Index das Orbital, welches um den Vektor \mathbf{d} verschoben ist. Hierbei steht s für das s -Orbital, x, y, z bezeichnen die p_x -, p_y -, p_z - und $xy, x^2 - y^2, z^2$ stehen für die $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} -Orbitale. Die V geben die nicht-verschwindenden Zweizentrenintegrale zwischen den Orbitalen mit Magnetquantenzahlen σ , π und δ an, welche auch in Abbildung 2.3 dargestellt sind. So bedeutet beispielsweise die sechste Zeile von Tabelle A.1, dass sich das Zweizentrenintegral zwischen zwei p_y -Orbitalen, die mit dem Vektor $\mathbf{d} = |\mathbf{d}|(l, m, n)$ verbunden sind, aufteilen lässt in Integrale $V_{pp\sigma}$ und $V_{pp\pi}$ zwischen zwei p_σ - und p_π -Wellenfunktionen. Die Integrale erhalten je nach Orientierung der beiden Orbitale zueinander entsprechende Vorfaktoren. Eine vollständige Tabelle für alle s -, p - und d -Orbitale ist in [10, S. 1503] angegeben.

Abhängig von der Kristallgeometrie reduziert sich so die Anzahl der nicht-verschwindenden Integrale nochmals. Die Integrale V werden als konstant angenommen und gerade so gewählt, dass bereits bekannte Eigenschaften der Bandstruktur reproduziert werden. Dabei soll eine bestimmte Anzahl an Parametern ausreichen, um die gegebenen Daten zu approximieren [10, S. 1502]. Diese Fitparameter sind abhängig von dem Abstand $|\mathbf{d}|$ der betrachteten Atome zueinander. Je nach gewünschter Komplexität des Modells kann man sich also zum Beispiel nur auf nächste Nachbarn beschränken oder noch zweit- oder dritt næchste Nachbarn hinzunehmen. Dann müssen entsprechend mehr Parameter berücksichtigt werden. Alle Integrale zwischen Atomen die weiter voneinander entfernt sind, werden vernachlässigt [10, S. 1502].

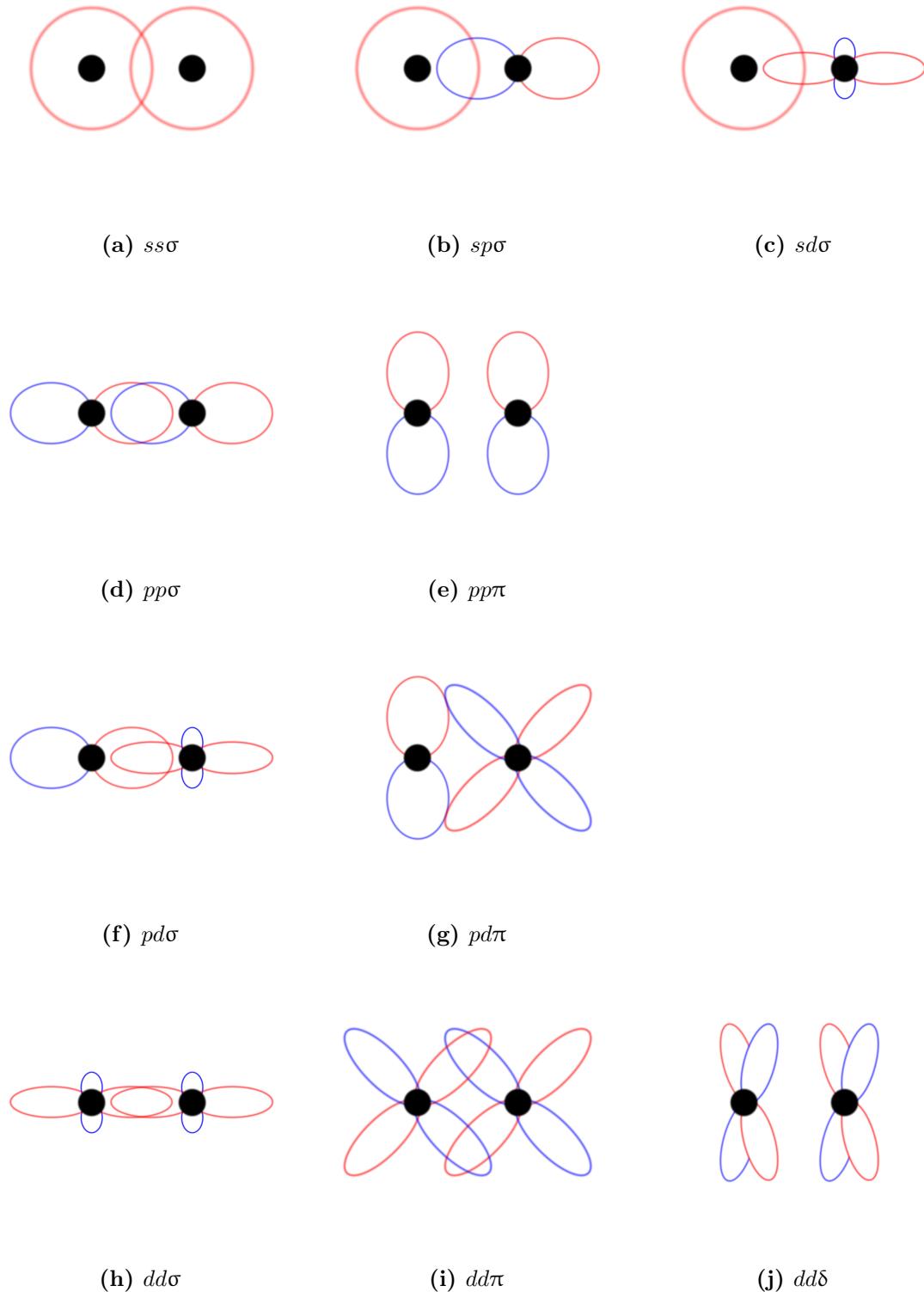


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung aller in Zweizentrennäherung möglichen Überlappungen zwischen s -, p - und d -Orbitalen. Die roten und blauen Umrandungen deuten ein positives beziehungsweise negatives Vorzeichen der Wellenfunktion an.

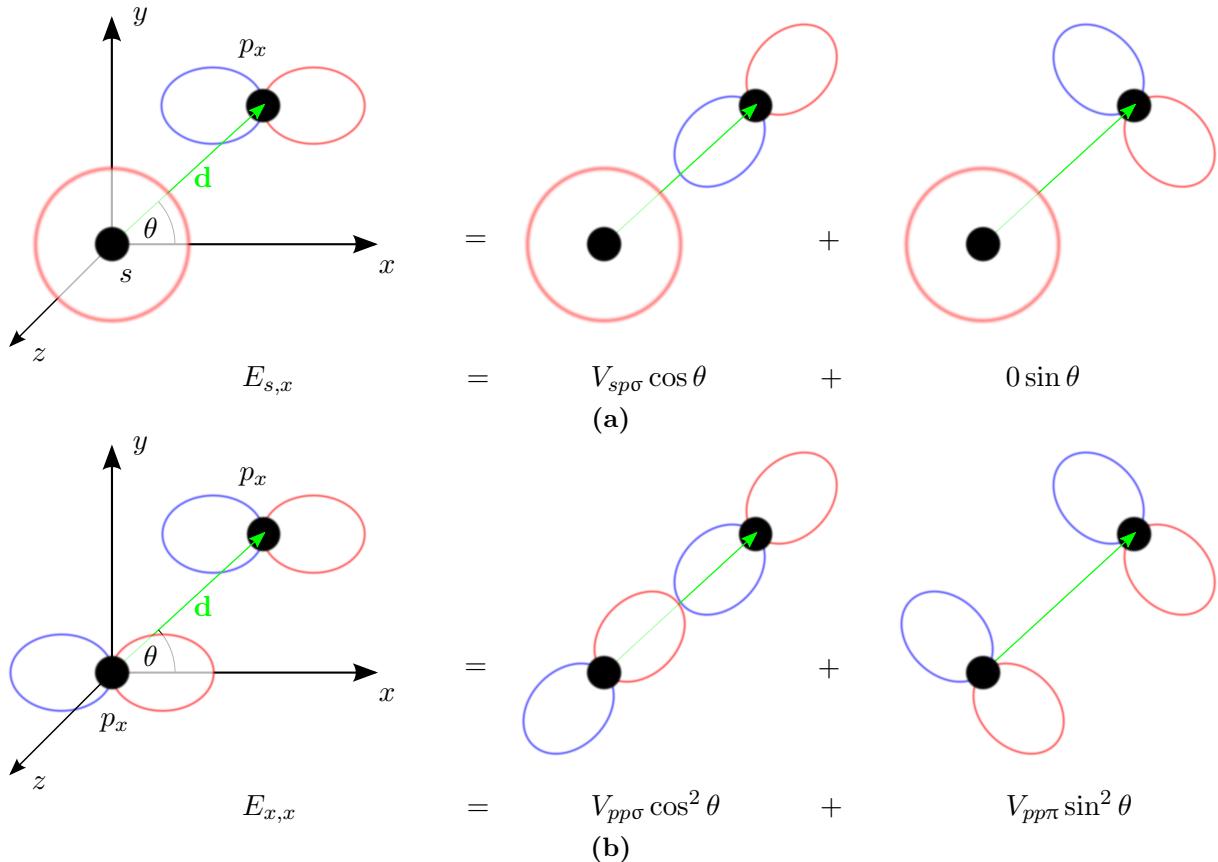


Abbildung 2.4: Zwei Beispiele für die Aufteilung einer Überlappung zwischen zwei beliebig zueinander orientierten Orbitalen auf zwei Überlappungen, bei denen die Orbitale parallel beziehungsweise senkrecht zum Verbindungsvektor \mathbf{d} orientiert sind. Die roten und blauen Umrandungen deuten ein positives beziehungsweise negatives Vorzeichen der Wellenfunktion an. Die V sind die entsprechenden Zweizentrenintegrale, die in Abbildung 2.3 gezeigt sind. Die $\cos \theta$ und $\sin \theta$ Terme ergeben sich aus der Projektion der Orbitale auf den Verbindungsvektor \mathbf{d} beziehungsweise senkrecht dazu. **(a)** Aufteilung einer Überlappung zwischen einem s - und einem p_x -Orbital, der sich als eine Linearkombination von einem $sp\sigma$ und einem, wegen unterschiedlicher Magnetquantenzahlen σ und π , verschwindenden Anteil ergibt. **(b)** Aufteilung einer Überlappung zwischen zwei p_x -Orbitalen in einen $pp\sigma$ - und einen $pp\pi$ -Anteil.

2.3.3 Wahl der Basis

Oft sind lediglich bestimmte Energiebänder von Interesse. Dann ist es möglich, als Basis auch nur solche Orbitale zu berücksichtigen, deren Energien nahe an den gesuchten Energiebändern liegen, und andere zu vernachlässigen [10, S. 1502]. Die Elektronenkonfiguration eines Kohlenstoffatoms ist mit $1s^2 2s^2 2p^2$ gegeben. Sind beispielsweise die Valenz- und energetisch niedrigen Leitungsbänder gesucht, können die $1s$ Orbitale vernachlässigt werden. Diese sind ohnehin stark am Atomrumpf lokalisiert und werden auf die gesuchten Bänder kaum Einfluss nehmen [18]. Ist man dagegen an Valenz- und Leitungsbändern bei einem Übergangsmetall der $3d$ -Gruppe (zum Beispiel Molybdän) interessiert, so können beispielsweise die $3d$ - und $4s$ -Orbitale berücksichtigt und alle anderen vernachlässigt werden [10, S. 1502].

Neben den Vereinfachungen in den Matrixelementen werden durch eine entsprechende Wahl der berücksichtigten Orbitale auch die Anzahl an Energiebändern festgelegt. Werden also zum Beispiel nur $2s$ - sowie $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale bei einem Atom in der Elementarzelle betrachtet, ergibt sich eine 4×4 Matrix mit den entsprechenden Matrixelementen (2.16). Diagonalisieren ergibt dann genau vier Eigenwerte für jeden Wellenvektor \mathbf{k} .

2.4 Anpassen der Fitparameter an gegebene Daten

Für eine vollständige Beschreibung der Matrixelemente müssen auch die Fitparameter V festgelegt werden. Diese werden so gewählt, dass bereits bekannte Energiewerte möglichst gut wiedergegeben werden. Eine Möglichkeit, die hier verwendet wird, soll kurz vorgestellt werden.

An Orten besonderer Symmetrie im \mathbf{k} -Raum (zum Beispiel dem Γ - oder K-Punkt) werden die Exponentialfaktoren in den Matrixelementen besonders einfach oder verschwinden sogar. Oft ist die Hamiltonmatrix dann schon diagonal oder zumindest block-diagonal. Die Eigenwerte lassen sich analytisch bestimmen und geben die Eigenenergien an dem Γ - und K-Punkt in Abhängigkeit der Fitparameter an. Liegen zudem experimentell oder aus anderen Methoden gewonnenen Zahlenwerte für die Eigenenergien am Γ - und am K-Punkt vor, ergibt sich ein Gleichungssystem. Aus dessen Lösung lassen sich Zahlenwerte für die Fitparameter ermitteln, sodass die Eigenenergien an dem Γ - und K-Punkt wiedergegeben werden und sich der restliche Bandverlauf aus der numerischen Lösung des Eigenwertproblems (2.14) mit den nun festgelegten Fitparametern ergibt. Dabei ergeben sich meist auch frei wählbare Parameter, die so gewählt werden, dass der prinzipielle Bandverlauf, oder andere Eigenschaften zum Beispiel die effektive Masse passend abgebildet wird.

2.5 Generelles Vorgehen

Es wird nun zusammenfassend erwähnt, wie beim Aufstellen der Tight-Binding Modelle zur Berechnung elektrischer Bandstrukturen in dieser Arbeit konkret vorgegangen wird. Zunächst muss ausgewählt werden, welche vereinfachenden Annahmen gemacht werden sollen. Hier werden lediglich die nächsten Nachbarn betrachtet. Beim Graphen (Kapitel 3.1) wird einmal sowohl Orthogonalität der Blochsummen angenommen (die Überlappmatrix in (2.14) wird zur Einheitsmatrix), als auch mit nicht orthogonalen Blochsummen gerechnet und die Überlappungsmatrix mitberücksichtigt. Zunächst wird die Kristallgeometrie betrachtet und die Einheitszelle, erste Brillouinzone sowie die Vektoren zu den nächsten Nachbarn der Atome in der Elementarzelle bestimmt. Entsprechend der Wahl der atomaren Basis ergeben sich die Dimension der Hamiltonmatrix und die Anzahl der Energiebänder.

2 Theoretischer Hintergrund

Beim Graphen werden die $2s$ - und die drei $2p$ -Orbitale an zwei Atomen in der Elementarzelle berücksichtigt. Es ergibt sich demnach eine 8×8 Matrix und acht Energiebänder. Schließlich werden die Matrixelemente nach Slater und Koster auf σ -, π - und δ -Bindungen umgerechnet und die entsprechenden Exponentialfaktoren in den Matrixelementen bestimmt. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, werden dann die Fitparameter an gegebene Daten angepasst und schließlich numerisch das Eigenwertproblem für alle Werte \mathbf{k} in der ersten Brillouinzone gelöst.

Für Molybdänidisulfid (Kapitel 3.2) werden lediglich die d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale am Molybdän berücksichtigt, was bei einem Atom pro Elementarzelle eine 3×3 Matrix und drei Energiebänder ergibt. Es wird von einer orthogonalen Basis ausgegangen. Durch Hinzunahme zweier weiterer Parameter wird das Modell weiter verbessert. Auch dabei werden wieder die Fitparameter an gegebene Daten angepasst und die Energiebänder durch numerisches Lösen des Eigenwertproblems in der ersten Brillouinzone bestimmt.

Als Hilfsmittel werden für die analytischen Rechnungen *Maple* und für die numerischen Rechnungen *Matlab* verwendet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Graphen

Schon früh wurde die besondere Rolle des Kohlenstoffs in der Natur erkannt. Zunächst wurden vor allem die natürlich vorkommenden Formen Graphit und Diamant untersucht. Später wurden auch andere Strukturen wie Nanoröhren (nanotubes) und verschiedene Fullerene zum Beispiel das C₆₀-Molekül (Fußballmolekül) genauer betrachtet. Den theoretischen Untersuchungen lag oftmals schon ein gutes Verständnis der zweidimensionalen Form des Kohlenstoffs, dem Graphen, zugrunde. Dabei sind die Kohlenstoffatome in einer Ebene hexagonal in Form einer Honigwabe angeordnet (siehe Abbildung 3.1) [7]. Allerdings wurde Graphen keine große Aufmerksamkeit zuteil, da viele Wissenschaftler annahmen, dass ein solches zweidimensionales Material nicht stabil sein könne. Dies änderte sich schlagartig, als es 2004 A. Geim und K. Novoselov mithilfe von Klebeband gelang, eine einzelne Graphenflocke aus Graphit zu entnehmen. Im Jahr 2010 erhielten sie den Physiknobelpreis [25]. Das trieb die Forschung voran und es ergaben sich fortlaufend neue Anwendungsgebiete. Vor allem die besonderen elektronischen Eigenschaften sind von Interesse. Als Grundlage dieser Eigenschaften dient die Bandstruktur, die sich besonders anschaulich mithilfe der Tight-Binding Methode ergibt.

3.1.1 Molekülgeometrie und erste Brillouinzone

Im Graphen sind die Kohlenstoffatome wie in Abbildung 3.1 dargestellt in einer einatomigen Schicht im hexagonalen Honigwabengitter angeordnet [26]. In der Elementarzelle befinden sich zwei Kohlenstoffatome c und \tilde{c} im Abstand a_B zueinander. Diese sind vollkommen identisch, werden aber, da insgesamt zwei Atome in der Elementarzelle liegen, unterschiedlich bezeichnet. Jedes Kohlenstoffatom c hat drei nächste Nachbarn \tilde{c} im Abstand a_B und jedes Kohlenstoffatom \tilde{c}

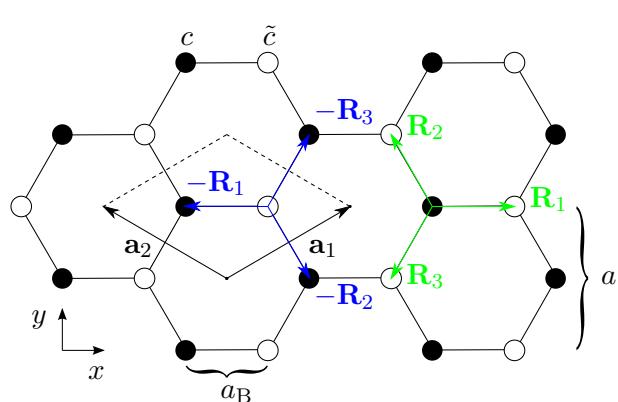


Abbildung 3.1: Abgebildet ist die zweidimensionale Gitterstruktur des Graphen. Die Gittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 spannen die Elementarzelle auf (gestrichelte Linie), in der sich zwei identische Kohlenstoffatome c (schwarz) und \tilde{c} (weiß) befinden, die allerdings zur Bestimmung der Hamiltonmatrix unterschieden werden müssen. Die grün dargestellten Vektoren \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 und \mathbf{R}_3 sind die Verbindungsvektoren vom Kohlenstoffatom c zu den drei nächsten Nachbaratomen \tilde{c} . In blau sind die Verbindungsvektoren vom Kohlenstoffatom \tilde{c} zu den drei nächsten Nachbaratomen c eingezeichnet.

3 Ergebnisse und Diskussion

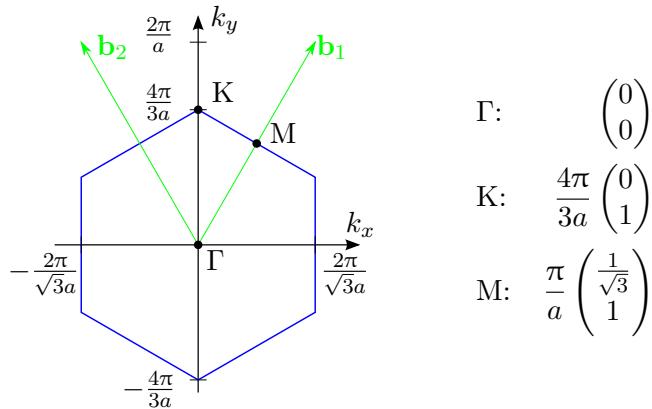


Abbildung 3.2: Erste Brillouinzone des Graphen im reziproken Raum. Dabei sind in grün die reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 eingezeichnet. In blau ist der Rand der hexagonalen ersten Brillouinzone eingezeichnet. Die Symmetriepunkte Γ , K und M sind mit schwarzen Punkten markiert.

hat drei nächste Nachbarn c . Wird das Koordinatensystem so gewählt, dass die Kohlenstoffatome alle in der x - y -Ebene liegen, sind die Gittervektoren mit

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

gegeben, wobei $a = \sqrt{3}a_B$ die Gitterkonstante und a_B die Bindungslänge ist. Sie liegen beide in der x - y -Ebene, haben also eine verschwindende z -Komponente, die auch nicht notiert wird. Für die reziproken Gittervektoren \mathbf{b} muss die Bedingung $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ erfüllt werden, sodass für sie

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

gilt. Die erste Brillouinzone ergibt sich wie in Abbildung 3.2 gezeigt. Für die Symmetriepunkte Γ , K und M ergeben sich die in der Abbildung angegebenen Beziehungen. Die Verbindungsvektoren zu den nächsten Nachbarn lassen sich, wie aus Abbildung 3.1 erkennbar, mit

$$\mathbf{R}_1 = a \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_2 = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_3 = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

angeben. Dabei sind die Verbindungsvektoren vom Kohlenstoffatom \tilde{c} zu c bis auf ein negatives Vorzeichen identisch mit den Verbindungsvektoren von c zu \tilde{c} .

3.1.2 Wahl der Basis und vereinfachende Annahmen

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs ist mit $1s^2 2s^2 2p^2$ gegeben [18]. Als atomare Basis werden jeweils die $2s$ - und die $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale an den Kohlenstoffatomen c und \tilde{c} gewählt. Da die $1s$ -Orbitale stark am Atomkern lokalisiert sind, liefern sie keinen großen Beitrag zu den Energiebändern und werden nicht berücksichtigt. Mit der achtdimensionalen Basis wird die entsprechend große 8×8 Hamiltonmatrix demnach genau acht Energiebänder liefern. Die Basis wird zunächst als nach Löwdin orthogonalisiert angenommen. Die Überlappungsmatrix wird also zur Einheitsmatrix und es muss ein einfaches Eigenwertproblem gelöst werden.

Die Matrixelemente der Hamiltonmatrix sind durch

$$H_{nm} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

gegeben, wobei die $\psi_n(\mathbf{r})$ und $\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ die entsprechenden Orbitale am Atom im Ursprung und am Atom am Ort \mathbf{R} sind. Dabei wird der Ursprung so gewählt, dass sich das entsprechende Atom mit dem Orbital ψ_n gerade dort befindet. Es werden nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt, also nur Kohlenstoffatome, die sich im Umkreis einer Bindungslänge a_B vom Ursprung befinden. Die Summe geht dabei über maximal vier Atome, nämlich über das Atom im Ursprung und über die drei Nachbaratome. Die Wellenfunktionen der s -, p_x -, p_y - und p_z -Orbitale am Atom c werden ab jetzt mit sc , xc , yc und zc und an dem Atom \tilde{c} entsprechend mit $s\tilde{c}$, $x\tilde{c}$, $y\tilde{c}$ und $z\tilde{c}$ bezeichnet. Die Basisfunktionen sind also sc , xc , yc , zc , $s\tilde{c}$, $x\tilde{c}$, $y\tilde{c}$ und $z\tilde{c}$. Die Hamiltonmatrix ist dann von der Form

$$\left(\begin{array}{cccc|cccc} H_{sc,sc} & H_{sc,xc} & H_{sc,yc} & H_{sc,zc} & H_{sc,s\tilde{c}} & H_{sc,x\tilde{c}} & H_{sc,y\tilde{c}} & H_{sc,z\tilde{c}} \\ H_{xc,sc} & H_{xc,xc} & H_{xc,yc} & H_{xc,zc} & H_{xc,s\tilde{c}} & H_{xc,x\tilde{c}} & H_{xc,y\tilde{c}} & H_{xc,z\tilde{c}} \\ H_{yc,sc} & H_{yc,xc} & H_{yc,yc} & H_{yc,zc} & H_{yc,s\tilde{c}} & H_{yc,x\tilde{c}} & H_{yc,y\tilde{c}} & H_{yc,z\tilde{c}} \\ H_{zc,sc} & H_{zc,xc} & H_{zc,yc} & H_{zc,zc} & H_{zc,s\tilde{c}} & H_{zc,x\tilde{c}} & H_{zc,y\tilde{c}} & H_{zc,z\tilde{c}} \\ \hline H_{s\tilde{c},sc} & H_{s\tilde{c},xc} & H_{s\tilde{c},yc} & H_{s\tilde{c},zc} & H_{s\tilde{c},s\tilde{c}} & H_{s\tilde{c},x\tilde{c}} & H_{s\tilde{c},y\tilde{c}} & H_{s\tilde{c},z\tilde{c}} \\ H_{x\tilde{c},sc} & H_{x\tilde{c},xc} & H_{x\tilde{c},yc} & H_{x\tilde{c},zc} & H_{x\tilde{c},s\tilde{c}} & H_{x\tilde{c},x\tilde{c}} & H_{x\tilde{c},y\tilde{c}} & H_{x\tilde{c},z\tilde{c}} \\ H_{y\tilde{c},sc} & H_{y\tilde{c},xc} & H_{y\tilde{c},yc} & H_{y\tilde{c},zc} & H_{y\tilde{c},s\tilde{c}} & H_{y\tilde{c},x\tilde{c}} & H_{y\tilde{c},y\tilde{c}} & H_{y\tilde{c},z\tilde{c}} \\ H_{z\tilde{c},sc} & H_{z\tilde{c},xc} & H_{z\tilde{c},yc} & H_{z\tilde{c},zc} & H_{z\tilde{c},s\tilde{c}} & H_{z\tilde{c},x\tilde{c}} & H_{z\tilde{c},y\tilde{c}} & H_{z\tilde{c},z\tilde{c}} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c|c} H_{cc} & H_{c\tilde{c}} \\ \hline H_{\tilde{c}c} & H_{\tilde{c}\tilde{c}} \end{array} \right) \quad (3.5)$$

und lässt sich in vier 4×4 Unterblöcke H_{cc} , $H_{c\tilde{c}}$, $H_{\tilde{c}c}$ und $H_{\tilde{c}\tilde{c}}$ einteilen. Dabei beinhaltet H_{cc} die Matrixelemente zwischen Basisfunktionen, die nur am Kohlenstoffatomen c lokalisiert sind, $H_{\tilde{c}c}$ entsprechend nur die an \tilde{c} und $H_{c\tilde{c}}$ und $H_{\tilde{c}\tilde{c}}$ beinhalten die Übergangsmatrixelemente für den Übergang des Elektrons vom Kohlenstoffatom c zu \tilde{c} .

3.1.3 Bestimmung der Matrixelemente

Zunächst werden die Untermatrizen H_{cc} und $H_{\tilde{c}\tilde{c}}$ betrachtet. Die Matrixelemente werden dort jeweils nur zwischen Orbitalen gebildet, die sich am gleichen Kohlenstoffatom c beziehungsweise \tilde{c} befinden. Wegen Orthogonalität der s -, p_x -, p_y - und p_z -Orbitale zueinander verschwinden alle Matrixelemente, die nicht auf der Diagonalen liegen.

Für das Matrixelement $H_{sc,sc}$ ergibt sich gerade der Erwartungswert der Energie E_s des $2s$ -Orbitals am Kohlenstoffatom c , weil gerade

$$H_{sc,sc} = \int sc^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} sc(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_s$$

gilt. Dabei gibt es nur einen Summanden $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ in dem Matrixelement, da alle anderen berücksichtigten Atome vom Typ \tilde{c} sind und es ansonsten kein Atom im Umkreis a_B mit einem s -Orbital gibt. Der Exponentialfaktor ergibt gerade Eins und das Integral gibt den Erwartungswert der Energie an.

Vollkommen analog lassen sich die restlichen Diagonalelemente der Matrix H_{cc} bestimmen. Dabei haben alle p -Orbitale denselben Energieerwartungswert E_p . Von daher gilt

$$\begin{aligned} H_{xc,xc} &= \int xc^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} xc(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_p, \\ H_{yc,yc} &= \int yc^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} yc(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_p, \\ H_{zc,zc} &= \int zc^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} zc(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_p. \end{aligned}$$

3 Ergebnisse und Diskussion

Weil das Kohlenstoffatom \tilde{c} vollkommen äquivalent zu dem Kohlenstoffatom c ist, ist die Matrix $H_{\tilde{c}\tilde{c}}$ identisch mit der Matrix H_{cc} . Es gibt erneut nur Einträge auf der Diagonalen und es gilt

$$H_{cc} = H_{\tilde{c}\tilde{c}} = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Des Weiteren müssen die Matrixelemente der Untermatrix $H_{\tilde{c}\tilde{c}}$ bestimmt werden. Dazu werden zunächst lediglich die in den Matrixelementen (3.4) auftauchenden Integrale betrachtet. Diese lassen sich mithilfe von Tabelle A.1 wie in Kapitel 2.3 beschrieben in Zweizentrenintegrale V umschreiben und sind in Tabelle 3.1 angegeben. Dabei ist die Summation über die nächsten Nachbarn noch nicht berücksichtigt. Die Ausdrücke gelten demnach für alle drei nächsten Nachbarn mit den entsprechenden Richtungskosinussen l, m und n . Da sie sich alle im selben Abstand a_B vom Kohlenstoffatom c entfernt befinden, haben die Zweizentrenintegrale V für alle nächsten Nachbarn denselben Wert.

Tabelle 3.1: Die in den Matrixelementen der Matrix $H_{\tilde{c}\tilde{c}}$ auftauchenden Integrale ausgedrückt durch Zweizentrenintegrale V . Dabei steht zum Beispiel im Tabelleneintrag $sc \ s\tilde{c}$ das Integral $\int sc^* \mathcal{H} s\tilde{c} \mathrm{d}r$ in Zweizentrennäherung. Die l, m und n sind die entsprechenden Richtungskosinusse der Verbindungsvektoren $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ und \mathbf{R}_3 .

	$s\tilde{c}$	$x\tilde{c}$	$y\tilde{c}$	$z\tilde{c}$
sc	$V_{ss\sigma}$	$lV_{sp\sigma}$	$mV_{sp\sigma}$	$nV_{sp\sigma}$
xc	$-lV_{sp\sigma}$	$l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi}$	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$	$lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$
yc	$-mV_{sp\sigma}$	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$	$m^2V_{pp\sigma} + (1 - m^2)V_{pp\pi}$	$mnV_{pp\sigma} - mnV_{pp\pi}$
zc	$-nV_{sp\sigma}$	$lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$	$mnV_{pp\sigma} - mnV_{pp\pi}$	$n^2V_{pp\sigma} + (1 - n^2)V_{pp\pi}$

Als nächstes werden die Richtungskosinusse l, m und n der Verbindungsvektoren zu den nächsten Nachbarn benötigt. Sie sind in Tabelle 3.2 angegeben. Man erkennt, dass aufgrund der zweidimensionalen Struktur des Graphen alle Kohlenstoffatome in einer Ebene (x - y -Ebene) liegen und deswegen n für alle Verbindungsvektoren verschwindet. Damit vereinfachen sich die Integrale in Tabelle 3.1 zu den in Tabelle 3.3 angegebenen Ausdrücken.

Richtungskosinus	\mathbf{R}_1	\mathbf{R}_2	\mathbf{R}_3
l	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
m	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
n	0	0	0

Tabelle 3.2: Richtungskosinusse l, m und n der Verbindungsvektoren $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ und \mathbf{R}_3 zu den drei nächsten Nachbarn \tilde{c} des Kohlenstoffatoms c .

Die p_z -Orbitale koppeln nur untereinander, aber nicht mit den s -, p_x - und p_y -Orbitalen. Dies ist lediglich durch die zweidimensionale Struktur des Graphen bedingt. Zwischen den p_z -Orbitalen bilden sich π -Bindungen aus (vergleiche Abbildung 2.3(e)). Zwischen den restlichen Orbitalen liegen $ss\sigma$ -, $sp\sigma$ - beziehungsweise Mischungen von $pp\sigma$ - und $pp\pi$ -Bindungen vor (vergleiche Abbildungen 2.3(a), 2.3(b) und 2.3(d)). Die Matrixelemente zwischen p_z und anderen Orbitalen verschwinden.

Nun müssen noch die Summation und die Exponentialfaktoren in den Matrixelementen (3.4) berücksichtigt werden. Dazu wurden die Integrale wie in Tabelle 3.3 für alle nächsten Nachbarn bestimmt. Die entsprechenden Tabellen A.2, A.3 und A.4 sind im Anhang angegeben. Das weitere

Tabelle 3.3: In den Matrixelementen von $H_{c\tilde{c}}$ auftauchende Integrale ausgedrückt durch Zweizentrenintegrale V unter Berücksichtigung, dass für alle Verbindungsvektoren $n = 0$ gilt.

	$s\tilde{c}$	$x\tilde{c}$	$y\tilde{c}$	$z\tilde{c}$
sc	$V_{ss\sigma}$	$lV_{sp\sigma}$	$mV_{sp\sigma}$	0
xc	$-lV_{sp\sigma}$	$l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi}$	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$	0
yc	$-mV_{sp\sigma}$	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$	$m^2V_{pp\sigma} + (1 - m^2)V_{pp\pi}$	0
zc	0	0	0	$V_{pp\pi}$

Vorgehen wird nun exemplarisch an den Matrixelementen $H_{sc,s\tilde{c}}$ und $H_{xc,y\tilde{c}}$ demonstriert. Für das Matrixelement $H_{sc,s\tilde{c}}$ ist das Integral unabhängig von den Richtungskosinussen mit $V_{ss\sigma}$ gegeben, sodass sich

$$\begin{aligned} H_{sc,s\tilde{c}} &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int sc^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} s\tilde{c}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} \right) V_{ss\sigma} \\ &= g_0(\mathbf{k}) V_{ss\sigma} \end{aligned}$$

ergibt. Dabei befindet sich die gesamte \mathbf{k} -Abhängigkeit des Matrixelements in der vom Wellenvektor abhängigen Funktion $g_0(\mathbf{k})$, die weiter unten in Gleichung (3.7) angegeben ist. Gerade diese Exponentialfaktoren sorgen für den charakteristischen Bandverlauf. Für das Matrixelement $H_{yc,x\tilde{c}}$ gibt es für jeden Richtungsvektor unterschiedliche Kombinationen von Zweizentrenintegralen $V_{pp\sigma}$ und $V_{pp\pi}$ (siehe Tabellen A.2, A.3 und A.4). Das Matrixelement ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} H_{xc,y\tilde{c}} &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int xc^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} y\tilde{c}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} \cdot 0 + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\pi} \right) + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} \left(\frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\pi} \right) \\ &= g_1(\mathbf{k}) \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\pi} \right). \end{aligned}$$

Vollkommen analog lassen sich auch die restlichen Matrixelemente der Untermatrix $H_{c\tilde{c}}$ bestimmen. Diese sind im Anhang in Gleichung (A.1) angegeben. Dabei ergeben sich die von \mathbf{k} abhängigen Funktionen $g_0(\mathbf{k}), g_1(\mathbf{k}), g_2(\mathbf{k})$ und $g_3(\mathbf{k})$ gerade aus den Exponentialfaktoren aus der Summation über die nächsten Nachbarn. Sie lauten

$$\begin{aligned} g_0(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} \\ g_1(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} \\ g_2(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} \\ g_3(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3}. \end{aligned} \tag{3.7}$$

Da die Verbindungsvektoren von einem Kohlenstoffatom \tilde{c} zu den drei nächsten Nachbarn c gerade ein negatives Vorzeichen im Vergleich zu den Verbindungsvektoren von einem Kohlenstoffatom c zu den Nachbaratomen \tilde{c} haben (vergleiche Abbildung 3.1), ergibt sich im Exponenten der Exponentialfaktoren der Matrixelemente gerade ein negatives Vorzeichen. Die Matrixelemente sind ansonsten vollkommen identisch, das heißt die Untermatrix $H_{\tilde{c}c}$ entsteht gerade durch

3 Ergebnisse und Diskussion

komplexes konjugieren und transponieren der Matrix H_{cc} . Es gilt also $H_{cc} = H_{cc}^*$. Somit lautet die gesamte Hamiltonmatrix

$$H = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & H_{sc,s\tilde{c}} & H_{sc,x\tilde{c}} & H_{sc,y\tilde{c}} & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 & H_{xc,s\tilde{c}} & H_{xc,x\tilde{c}} & H_{xc,y\tilde{c}} & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 & H_{yc,s\tilde{c}} & H_{yc,x\tilde{c}} & H_{yc,y\tilde{c}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & H_{zc,z\tilde{c}} \\ H_{sc,s\tilde{c}}^* & H_{xc,s\tilde{c}}^* & H_{yc,s\tilde{c}}^* & 0 & E_s & 0 & 0 & 0 \\ H_{sc,x\tilde{c}}^* & H_{xc,x\tilde{c}}^* & H_{yc,x\tilde{c}}^* & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 \\ H_{sc,y\tilde{c}}^* & H_{xc,y\tilde{c}}^* & H_{yc,y\tilde{c}}^* & 0 & 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{zc,z\tilde{c}}^* & 0 & 0 & 0 & E_p \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

mit den in den Gleichungen (A.1) ausführlich angegebenen Matrixelementen. Durch Umsortieren der Reihenfolge der Basisfunktionen kann die Matrix in Blockdiagonalfom gebracht werden, wobei insgesamt zwei Blöcke H_{sp^2} und H_{p_z} auftreten, sodass

$$H = \begin{pmatrix} H_{sp^2} & 0 \\ 0 & H_{p_z} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

gilt. Dabei gibt es zwischen ihnen keinerlei Kopplung. Alle Einträge außerhalb der Blöcke sind Null. Die Matrix H_{p_z} enthält nur Beiträge von den p_z -Orbitalen und H_{sp^2} nur Beiträge der s -, p_x - und p_y -Orbitale:

$$H_{sp^2} = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & H_{sc,s\tilde{c}} & H_{sc,x\tilde{c}} & H_{sc,y\tilde{c}} \\ 0 & E_p & 0 & H_{xc,s\tilde{c}} & H_{xc,x\tilde{c}} & H_{xc,y\tilde{c}} \\ 0 & 0 & E_p & H_{yc,s\tilde{c}} & H_{yc,x\tilde{c}} & H_{yc,y\tilde{c}} \\ H_{sc,s\tilde{c}}^* & H_{xc,s\tilde{c}}^* & H_{yc,s\tilde{c}}^* & E_s & 0 & 0 \\ H_{sc,x\tilde{c}}^* & H_{xc,x\tilde{c}}^* & H_{yc,x\tilde{c}}^* & 0 & E_p & 0 \\ H_{sc,y\tilde{c}}^* & H_{xc,y\tilde{c}}^* & H_{yc,y\tilde{c}}^* & 0 & 0 & E_p \end{pmatrix}, \quad H_{p_z} = \begin{pmatrix} E_p & H_{zc,z\tilde{c}} \\ H_{zc,z\tilde{c}}^* & E_p \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Folglich gibt es lediglich Übergänge von Elektronen aus p_z -Orbitalen an einem Atom in p_z -Orbitale an benachbarten Atomen, aber nicht in s -, p_x - oder p_y -Orbitale. Dies wird auch anschaulich klar, denn zwischen ihnen gibt es keine möglichen Überlappungen (vergleiche Abbildung 2.3). Aus den s -, p_x - oder p_y -Orbitalen wiederum bilden sich sogenannte sp^2 -Hybridorbitale, die schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt sind [27]. Sie liegen alle in einer Ebene, auf der die p_z -Orbitale gerade senkrecht stehen. Eine Bestimmung der Eigenwerte der Matrix H_{p_z} wird die zwei π -Bänder und die Eigenwerte der Matrix H_{sp^2} die sechs σ -Energiebänder liefern. Zunächst müssen aber noch die Fitparameter V festgelegt werden.

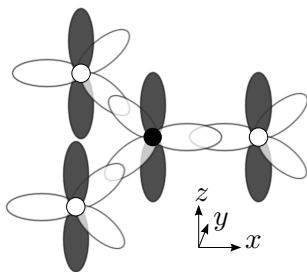


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der sich bildenden sp^2 -Hybridorbitale im Graphen für ein Kohlenstoffatom c (schwarz) mit seinen drei nächsten Nachbarn \tilde{c} (weiß). Dabei sind die p_z -Orbitale dunkel dargestellt und liegen senkrecht zur x - y -Ebene. Die sp^2 -Hybridorbitale sind hell dargestellt. Zwischen p_z - und sp^2 -Orbitalen kommt es zu keiner Kopplung.

3.1.4 Eigenwerte an den Symmetriepunkten und Festlegung der Parameter

Zur Festlegung der Fitparameter werden nun die Eigenwerte analytisch am Γ - und K-Punkt bestimmt und an gegebene Werte angepasst. Dabei werden die Fitparameter so gewählt, dass sich die in [26] gegebenen Werte ergeben. Der Energienullpunkt wird so festgesetzt, dass E_p gerade verschwindet, also $E_p = 0$ eV gilt.

Am Γ - und K-Punkt werden die Exponentialfaktoren (3.7) besonders einfach. So gilt am Γ -Punkt mit $\mathbf{k} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ gerade

$$g_0(\Gamma) = 3 \quad g_1(\Gamma) = 0 \quad g_2(\Gamma) = 1 \quad g_3(\Gamma) = 2.$$

Damit nehmen die Matrizen H_{p_z} und H_{sp^2} eine besonders einfache Gestalt an:

$$H_{sp^2}(\Gamma) = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 3V_{ss\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) \\ 3V_{ss\sigma} & 0 & 0 & E_s & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$H_{p_z}(\Gamma) = \begin{pmatrix} 0 & 3V_{pp\pi} \\ -3V_{pp\pi} & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Am K-Punkt gilt $\mathbf{k} = \frac{4\pi}{3a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, womit sich die Exponentialfaktoren zu

$$g_0(\Gamma) = 0 \quad g_1(\Gamma) = \sqrt{3}i \quad g_2(\Gamma) = 1 \quad g_3(\Gamma) = -1$$

vereinfachen und damit die im Anhang angegebenen vereinfachten Matrizen (A.3) entstehen. Die analytisch bestimmmbaren Eigenwerte am Γ - und K-Punkt sind in Tabelle 3.4 angegeben. Dabei kommen die Energien E^σ aus der Diagonalisierung der Matrix H_{sp^2} und die Energien E^π aus der Diagonalisierung der Matrix H_{p_z} . Diese liefert zwei Eigenwerte, die am K-Punkt entartet sind. Aus H_{sp^2} ergeben sich sechs Eigenenergien, von denen jeweils zwei zweifach entartet sind. Insgesamt sind also elf Gleichungen mit fünf bisher noch nicht festgelegten Fitparametern E_s , $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$ und $V_{pp\pi}$ gegeben.

Tabelle 3.4: Die an den Symmetriepunkten Γ und K vorliegenden Eigenenergien, die sich aus der analytischen Diagonalisierung der Matrizen H_{p_z} und H_{sp^2} ergeben. Dabei kennzeichnet das hochgestellte π die π -Bänder, die sich aus der Matrix H_{p_z} ergeben. E^σ gibt die Eigenenergien der σ -Bänder aus der Matrix H_{sp^2} an. Die Bänder sind von hohen zu niedrigen Energien durchnummerniert. Der Energienullpunkt ist so gewählt, dass $E_p = 0$ eV gilt.

Γ -Punkt		K-Punkt	
$E_1^\sigma(\Gamma)$	$= E_s - 3V_{ss\sigma}$	$E_1^\sigma(K)$	$= \frac{3}{2}(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})$
$E_2^\sigma(\Gamma) = E_3^\sigma(\Gamma)$	$= \frac{3}{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})$	$E_2^\sigma(K) = E_3^\sigma(K)$	$= \frac{1}{2}\left(E_s + \sqrt{E_s^2 + 18V_{sp\sigma}^2}\right)$
$E_4^\sigma(\Gamma) = E_5^\sigma(\Gamma)$	$= -\frac{3}{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})$	$E_4^\sigma(K)$	$= \frac{3}{2}(-V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})$
$E_6^\sigma(\Gamma)$	$= E_s + 3V_{ss\sigma}$	$E_5^\sigma(K) = E_6^\sigma(K)$	$= \frac{1}{2}\left(E_s - \sqrt{E_s^2 + 18V_{sp\sigma}^2}\right)$
$E_1^\pi(\Gamma)$	$= 3V_{pp\pi}$	$E_1^\pi(K)$	$= 0$
$E_2^\pi(\Gamma)$	$= -3V_{pp\pi}$	$E_2^\pi(K)$	$= 0$

3 Ergebnisse und Diskussion

Diese sollen nun so festgelegt werden, dass bekannte Eigenenergien an dem Γ - und K-Punkt reproduziert werden. Dazu werden die aus [26] bestimmten und im Anhang in Tabelle A.5 aufgeführten Energiewerte benutzt. Es ergibt sich ein Gleichungssystem mit elf Gleichungen und fünf Unbekannten, dessen Lösung gerade die gesuchten Fitparameter liefert. Natürlich können bei nur fünf Parametern nicht beliebige Energiewerte erfüllen werden, denn das Gleichungssystem wird nicht für alle möglichen gegebenen Energiewerte eine Lösung besitzen. Für die Energien in Tabelle A.5 existieren zwei Lösungen, von denen sich die in Tabelle 3.5 gegebenen am besten eignen, um den gewünschten Bandverlauf zu erhalten.

Damit ist im Prinzip alles bestimmt, was benötigt wird, um die gesamten Energiebänder zu berechnen. Dazu wird die Hamiltonmatrix (3.8) für alle Werte \mathbf{k} in der ersten Brillouinzone numerisch diagonalisiert. Eine genauere Diskussion und die sich ergebende Bandstruktur sind in Kapitel 3.1.6 gegeben. Zunächst wird jedoch noch eine nicht-orthogonale Basis angenommen und das erweiterte Eigenwertproblem (2.14) gelöst.

3.1.5 Annahme nicht-orthogonaler Basisfunktionen

In diesem Abschnitt wird von nicht mehr wie in Kapitel 2.3.1 beschriebenen orthogonalisierten Blochsummen ausgegangen. Es ist nun kein einfaches, sondern ein erweitertes Eigenwertproblem (2.14) zur Bestimmung der Energiebänder zu lösen und die Überlappungsmatrix S mitzuberücksichtigen. Der zu betreibende Aufwand ist zwar höher, allerdings ermöglichen die zusätzlichen Fitparametern eine genauere Anpassung der Bandstruktur. Die Bestimmung der Matrixelemente der Überlappungsmatrix S verläuft im Grunde analog zu Bestimmung der Hamiltonmatrixelementen und wird nur kurz beschrieben.

Die Matrixelemente der Überlappungsmatrix sind von der Form

$$S_{nm} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \quad (3.12)$$

wobei die $\psi_n(\mathbf{r})$ und $\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ weiterhin die Basisfunktionen am Atom im Ursprung und am Atom am Ort \mathbf{R} sind. Auch die Überlappungsmatrix ist in der Basis $sc, xc, yc, zc, s\tilde{c}, x\tilde{c}, y\tilde{c}$ und $z\tilde{c}$ eine 8×8 Matrix und lässt sich wie die Hamiltonmatrix in 4×4 Unterblöcke $S_{cc}, S_{c\tilde{c}}, S_{\tilde{c}c}$ und $S_{\tilde{c}\tilde{c}}$ unterteilen. Dabei werden die Blöcke S_{cc} und $S_{\tilde{c}\tilde{c}}$ jeweils zur Einheitsmatrix. So gilt beispielsweise für das Matrixelement $H_{sc,sc}$ gerade

$$\begin{aligned} S_{sc,sc} &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int sc^*(\mathbf{r}) sc(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int sc^*(\mathbf{r}) sc(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= 1. \end{aligned}$$

Da es keine weiteren Nachbaratome c im Umkreis von a_B gibt, enthält die Summe nur einen Summanden $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, wobei der Exponentialfaktor dort gerade Eins ist. Das Integral ist das Skalarprodukt zwischen zwei s -Orbitalen, das aufgrund der Normiertheit der Orbitale ebenfalls Eins ergibt. Genauso lassen sich die anderen Diagonalelemente bestimmen. Für alle nicht-

diagonalen Matrixelemente gibt das Intergal das Skalarprodukt zwischen zwei unterschiedlichen Orbitalen an, und das Matrixelement verschwindet. Es gilt also

$$S_{cc} = S_{\tilde{c}\tilde{c}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Die Bestimmung der Matrixelemente der Matrizen $S_{c\tilde{c}}$ und $S_{\tilde{c}c}$ läuft vollkommen analog zur Bestimmung der Hamiltonmatrixelemente ab. Die Summation in den Matrixelementen wird über die gleichen Nachbarn, die sich nach wie vor an den Orten $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ und \mathbf{R}_3 befinden, durchgeführt. Lediglich die Integrale unterscheiden sich durch den nun fehlenden Hamiltonoperator. Es spricht allerdings nichts dagegen auch diese Integrale mithilfe von Tabelle A.1 in $ss\sigma$ -, $sp\sigma$ -, $pp\sigma$ - und $pp\pi$ -Anteile aufzuteilen. Allerdings ergeben sich nun nicht mehr die Zweizentrenintegrale V , sondern neue Parameter, die mit $S_{ss\sigma}, S_{sp\sigma}, S_{pp\sigma}$ und $S_{pp\pi}$ bezeichnet werden. Die Matrizen $S_{c\tilde{c}}$ und $S_{\tilde{c}c}$ sind dann absolut identisch mit den Untermatrizen der Hamiltonmatrix $H_{c\tilde{c}}$ und $H_{\tilde{c}c}$, wenn man in den Matrixelementen (A.1) nur $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{p\sigma}$ und $V_{p\pi}$ durch $S_{ss\sigma}, S_{sp\sigma}, S_{p\sigma}$ und $S_{p\pi}$ ersetzt. Auch die Überlappungsmatrix S lässt sich in Untermatrizen S_{sp^2} und S_{p_z} blockdiagonalisieren.

Das erweiterte Eigenwertproblem kann wieder am Γ - und K-Punkt analytisch gelöst werden. Die sich ergebenden Eigenwerte sind in Tabelle A.7 angegeben. Diese werden wiederum mit den in Tabelle A.6 aus [26] bestimmbaren Energiewerten gleichgesetzt, was ein Gleichungssystem mit elf Gleichungen und den neun unbekannten Parametern $E_s, V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}, S_{ss\sigma}, S_{sp\sigma}, S_{pp\sigma}$ und $S_{pp\pi}$ liefert. Für die Energiewerte in Tabelle A.6 ergeben sich zwei Lösungen, bei denen $V_{sp\sigma}$ beliebig wählbar ist und auf denselben Wert wie beim Lösen des einfachen Eigenwertproblems festgelegt wurde. Die Parameter, die sich am besten eignen, sind der Tabelle 3.5 zu entnehmen.

E_s	=	-8.868 eV	E_p	=	0 eV
$V_{ss\sigma}$	=	-6.769 eV	$S_{ss\sigma}$	=	0.212 eV
$V_{sp\sigma}$	=	5.580 eV	$S_{sp\sigma}$	=	-0.102 eV
$V_{pp\sigma}$	=	5.037 eV	$S_{pp\sigma}$	=	-0.146 eV
$V_{pp\pi}$	=	-3.033 eV	$S_{pp\pi}$	=	0.129 eV

Tabelle 3.5: Die sich aus der Anpassung an die in den Tabellen A.5 und A.6 gegebenen Energiewerte ergebenden Fitparameter. Dabei gibt V die Zweizentrenintegrale in den Matrixelementen der Hamiltonmatrix und S die entsprechenden Integrale aus der Überlappungsmatrix an. Mit E_s ist der Energieerwartungswert des 2s-Orbitals bezeichnet und E_p ist auf Null gesetzt.

3.1.6 Bandstruktur

Durch Festlegen der Fitparameter sind nun schließlich alle Matrixelemente der Hamilton- und Überlappungsmatrix bekannt. Jetzt kann also das (erweiterte) Eigenwertproblem für beliebige Werte \mathbf{k} numerisch gelöst werden, sodass die entsprechenden Eigenenergien und somit die Bandstruktur erhalten wird. Dabei wurde von einer Bindungslänge von $a_B = 1.42$ pm ausgegangen [26]. Trägt man die Energien über dem Wellenvektor \mathbf{k} entlang der Verbindungslinien zwischen den Symmetriepunkten Γ , K und M auf, so ergibt sich die in Abbildung 3.4 gezeigte Bandstruktur. Die π -Bänder, die sich aus den Matrizen H_{p_z} und S_{p_z} , also aus den p_z -Orbitalen ergeben, sind in rot dargestellt. Die Strichpunktlinie gibt die σ -Bänder der restlichen Orbitale s , p_x und p_y an, die sich aus den Matrizen H_{sp^2} und S_{sp^2} ergeben.

Zunächst fällt auf, dass die Annahmen orthogonaler und nicht-orthogonaler Blochsummen zu Bandstrukturen führen, die in ihrem Verlauf Unterschiede aufweisen. Zum einen sind die

3 Ergebnisse und Diskussion

generellen Energiewerte, auch an den Symmetriepunkten, zum Teil unterschiedlich, was jedoch daran liegt, dass die Fitparameter jeweils an leicht unterschiedliche Energien angepasst wurden (vergleiche Tabellen A.5 und A.6). Zudem ist erkennbar, dass sich die in Abbildung 3.4(a) symmetrisch um $E = 0\text{ eV}$ verlaufenden π -Bänder (die sich auch analytisch ergeben, siehe zum Beispiel [26]) durch Annahme nicht-orthogonaler Blochsummen nicht mehr symmetrisch sind. Dies liegt an den zusätzlichen auftauchenden Parametern S , die sich aus den Überlappungen der Basisfunktionen ergeben. Darüber hinaus ist der Verlauf des energetisch am höchsten gelegenen Bandes stark verändert. Vor allem am Γ -Punkt ist die Energie viel höher, als bei Annahme einer orthogonalen Basis. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Parameter $S_{ss\sigma}$, der sehr klein ist, in den Nenner der Energie eingeht (siehe Tabelle A.7), die dadurch sehr groß wird. Auch die Veränderung des energetisch am tiefsten liegenden Bandes lässt sich so erklären. Durch Annahme nicht-orthogonaler Blochsummen erhöht sich zwar der Rechenaufwand, allerdings kann mit den zusätzlichen Parametern die Bandstruktur besser wiedergegeben werden.

Kohlenstoff steht im Periodensystem in der vierten Hauptgruppe. Jedes der beiden Kohlenstoffatome in der Einheitszelle hat demnach vier Elektronen in der äußeren Schale. Die insgesamt acht Elektronen verteilen sich auf die vier energetisch niedrigsten Valenzbänder (zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin pro Band) bis zur Energie $E = 0\text{ eV}$. Die restlichen Bänder, die Leitungsbänder, liegen über $E = 0\text{ eV}$. Die besetzten und unbesetzten Bänder berühren sich am K-Punkt. Die Bandstruktur ist dabei weder für ein Metall noch für einen Halbleiter typisch. Oft ist daher von einem Halbleiter mit verschwindender Bandlücke die Rede. Von besonderem Interesse sind dabei die π -Bänder, die in Abbildung 3.5(b) für die gesamte erste Brillouinzone dargestellt sind. Abbildung 3.5(a) zeigt die Energie des energetisch höher gelegenen π -Bandes für die gesamte erste Brillouinzone. Dabei sind jeweils die Energien, die sich aus der Lösung des erweiterten Eigenwertproblems mit Annahme nicht-orthogonaler Blochsummen ergeben, dargestellt.

Besonders ungewöhnlich ist die lineare Dispersion an den K Punkten. Die Energie der Elektronen ist an diesen sogenannten Dirac-Punkten, im Gegensatz zur quadratischen Abhängigkeit in üblichen Halbleitern, proportional zum Betrag des Impulses. Das gibt Anlass zu weiteren Untersuchungen, da sich daraus viele neue technische Anwendungen ergeben haben [7]. An dieser Stelle sei das Auftreten von masselosen Dirac-Fermionen und der damit einhergehende anomale Quanten-Hall-Effekt erwähnt (siehe zum Beispiel [28]). Auch die hier nicht getroffene Unterscheidung von den zwei nicht äquivalenten K-Punkten in der ersten Brillouinzone und dem damit einhergehenden „Pseudospin“ gibt Anlass für weiter Forschung und führt auf den Anwendungsbereich der Spintronik in Graphen (siehe zum Beispiel [29]).

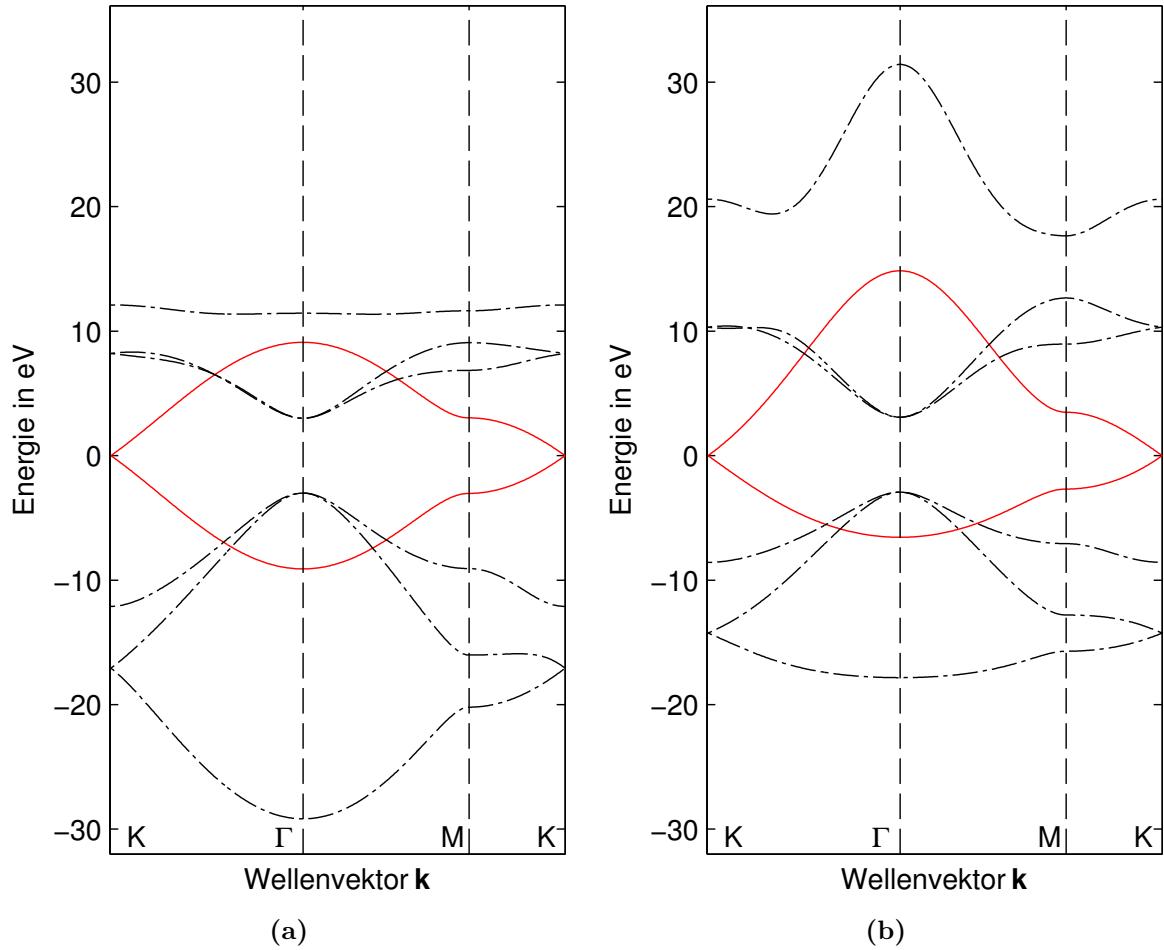


Abbildung 3.4: Bandstruktur von Graphen. Es sind die Energiewerte entlang der Verbindungslinien zwischen den Symmetriepunkten im reziproken Raum Γ , K und M angegeben. In rot sind die π -Bänder dargestellt, die sich als Lösung des (erweiterten) Eigenwertproblems mit der Matrix H_{p_z} (den Matrizen H_{p_z} und S_{p_z}), also nur aus den p_z -Orbitalen, ergeben. Die schwarze Strichpunktlinie gibt die σ -Bänder als Lösung des (erweiterten) Eigenwertproblems mit der Matrix H_{sp^2} (den Matrizen H_{sp^2} und S_{sp^2}) an, die sich aus den s -, p_x - und p_y -Orbitalen ergeben. In (a) ist die Bandstruktur bei Annahme orthogonaler Blochsummen (Lösung des einfachen Eigenwertproblems) und in (b) bei Annahme nicht-orthogonaler Blochsummen (mit Berücksichtigung der Überlappungsmatrix und Lösung des erweiterten Eigenwertproblems) dargestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

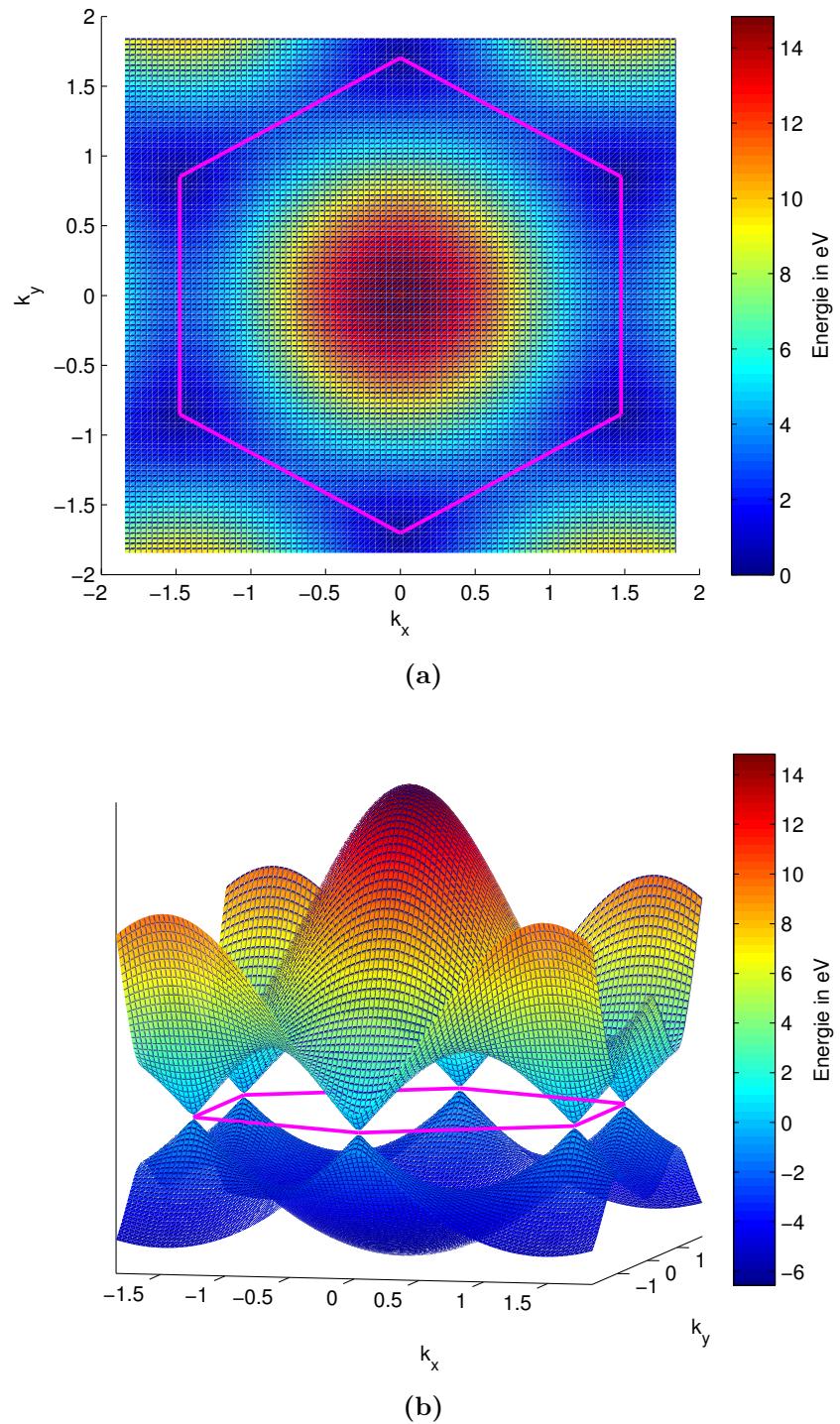


Abbildung 3.5: Energieniveaus der π -Bänder, die sich aus Lösung des erweiterten Eigenwertproblems mit den Matrizen H_{p_z} und S_{p_z} ergeben. Der Rand der ersten Brillouinzone ist in magenta eingezzeichnet. In (a) sind die Energieniveaus des energetisch höher gelegenen π -Bandes und in (b) die Energieniveaus der beiden π -Bänder in der gesamten ersten Brillouinzone dargestellt.

3.2 Molybdändisulfid

Molybdändisulfid (MoS_2), das bisher hauptsächlich Verwendung als Schmiermittel findet, zählt zu den Übergangsmetall-Dichalkogeniden, bei denen ein Übergangsmetall an zwei Chalkogene gebunden ist. Es besteht als Festkörper ähnlich wie Graphit aus mehreren übereinander geschichteten Monolagen. Zwischen diesen Monolagen herrschen nur geringe Anziehungskräfte, weshalb sie leicht gegeneinander verschiebbar sind [23]. Das erklärt auch seine Verwendungsmöglichkeit als Schmiermittel. Beim Übergang vom Festkörper zu immer weniger und schließlich nur noch einer einzelnen Lage, verändern sich die elektrischen und optischen Eigenschaften. So ändert sich die indirekte Bandlücke beim Festkörper zu einer direkten bei einer einzelnen Lage. Es tritt eine starke Photolumineszenz auf, welche sich für verschiedenste technische Anwendungen eignen könnte [8]. Deshalb ist es von großem Interesse, die Bandstruktur einer solchen Monolage zu bestimmen.

3.2.1 Molekülgeometrie und erste Brillouinzone

Eine einzelne Lage Molybdändisulfid ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Sie hat eine prinzipiell zweidimensionale Struktur, ähnlich dem Graphen. Jedoch gibt es beim Molybdändisulfid im

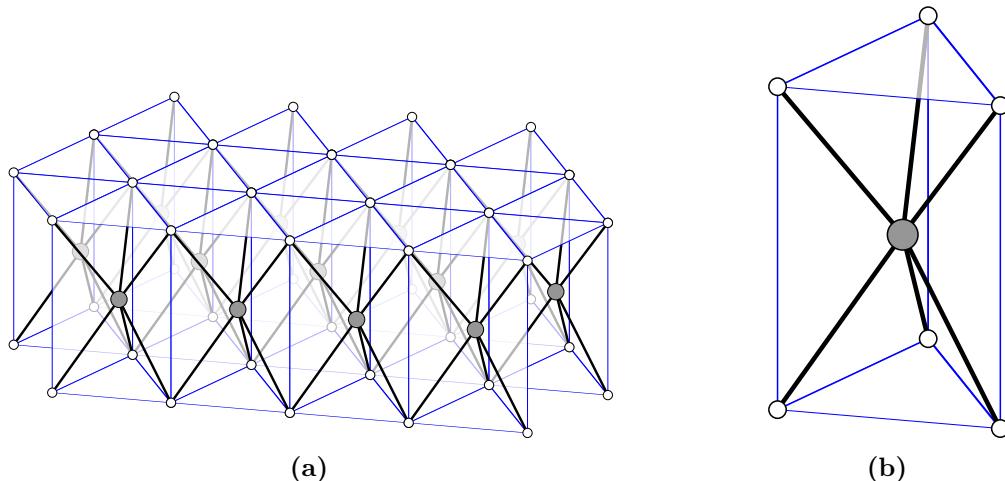


Abbildung 3.6: Dargestellt ist eine Monolage des Molybdändisulfid (a). Dabei sind die Molybdänatome grau und die Schwefelatome weiß Kugeln dargestellt. Die blauen Linien zeigen das Dreiecksprisma (b), in denen ein Molybdänatom mit seinen sechs Schwefel Bindungspartnern liegt. Die Bindungen sind in schwarz angedeutet. Eine Aneinanderreihung mehrerer solcher Prismen ergibt schließlich eine Monolage.

Gegensatz dazu auch eine Ausdehnung in der dritten Raumrichtung, nämlich, von einem Molybdänatom aus gesehen jeweils nach oben und unten, in die Ebenen mit den Schwefelatomen. Die Molybdän- und Schwefelatome liegen aber jeweils für sich in einer Ebene. Jedes Molybdänatom hat je drei Bindungen in die obere und untere Schwefelebene, also insgesamt sechs Bindungen zu Schwefelatomen. Ein einzelnes Molybdänatom mit den sechs Schwefelatomen bildet ein Dreiecksprisma, welches in Abbildung 3.6(b) dargestellt ist. Werden mehrere davon aneinandergereiht, ergibt sich eine Monolage wie in Abbildung 3.6(a), die wiederum übereinander geschichtet den gesamten Festkörper bilden [23].

Betrachtet wird nur eine solche Monolage. In der Aufsicht ist die in Abbildung 3.7 dargestellte hexagonale Honigwabenstruktur erkennbar. Diese ähnelt stark dem Graphen, wobei hier die Atome aber nicht alle in einer Ebene liegen, sondern die in der mittleren Ebene liegenden Molybdänatome

3 Ergebnisse und Diskussion

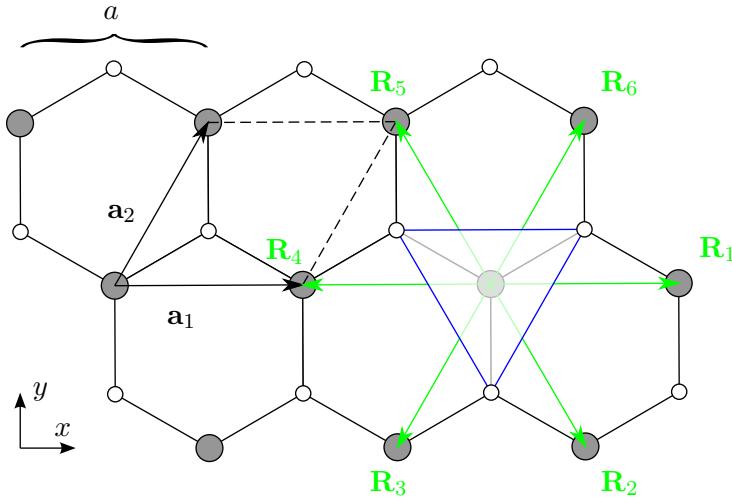


Abbildung 3.7: Aufsicht auf eine Monolage Molybdändisulfid. Die Gittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 spannen die Elementarzelle auf (gestrichelte Linie), in der sich ein Molybdänatom (grau) und zwei Schwefelatome (weiß) befinden. Die grün dargestellten Vektoren $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5$ und \mathbf{R}_6 sind die Verbindungsvektoren eines Molybdänatoms zu den sechs nächstgelegenen Molybdän-Nachbaratomen. Das blaue Dreieck deutet an, dass es sich jeweils um Dreiecksprismen wie in Abbildung 3.6(b) handelt.

wie in einem Sandwich von zwei weiteren Ebenen mit Schwefelatomen umgeben sind. Die Molybdänatome liegen für sich betrachtet auf einem zweidimensionalen Dreiecksgitter [23]. In der in Abbildung 3.7 dargestellten Elementarzelle befinden sich ein Molybdänatom und zwei Schwefelatome. Dabei hat das Molybdänatom sechs gleich weit entfernte nächste Molybdän-Nachbaratome. Wählt man das Koordinatensystem so, dass diese sich in der $x-y$ Ebene befinden, lassen sich die Gittervektoren mit

$$\mathbf{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

angeben, wobei a die Gitterkonstante ist. Auch hier verschwindet die z -Komponente und wird nicht mit angegeben. Aus der Bedingung $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ folgen die reziproken Gittervektoren

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

aus denen sich die erste Brillouinzone mit den Symmetriepunkten Γ , K und M wie in Abbildung 3.8 dargestellt ergibt. Die Vektoren zu den sechs nächsten Molybdän-Nachbarn eines Molybdänatoms sind in Abbildung 3.7 abgebildet und lassen sich mit

$$\mathbf{R}_1 = -\mathbf{R}_4 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_2 = -\mathbf{R}_5 = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_3 = -\mathbf{R}_6 = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

angeben. Dabei sind die Vektoren $\mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5$ und \mathbf{R}_6 bis auf ein Vorzeichen identisch zu den Vektoren $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ und \mathbf{R}_3 .

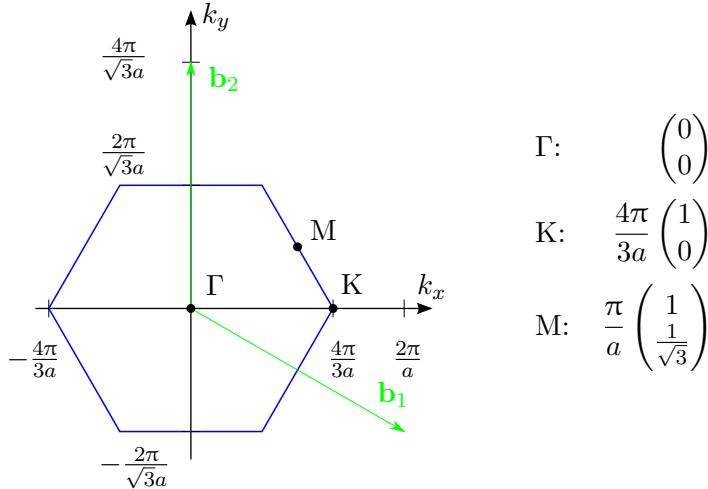


Abbildung 3.8: Erste Brillouinzone im reziproken Raum für eine Monolage Molybdändisulfid. Dabei sind in grün die reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 eingezeichnet. In blau ist der Rand der hexagonalen ersten Brillouinzone dargestellt. Die Symmetriepunkte Γ , K und M sind mit schwarzen Punkten markiert.

3.2.2 Wahl der Basis und vereinfachende Annahmen

Molybdän gehört zu den Übergangsmetallen und steht im Periodensystem in der sechsten Nebengruppe. Schwefel gehört zu den Chalkogenen und steht in der sechsten Hauptgruppe. Die Elektronenkonfigurationen des Molybdäns und des Schwefels sind mit $[Kr]4d^55s^1$ beziehungsweise $[Ne]3s^23p^4$ bekannt. Die äußeren Elektronen befinden sich also beim Schwefel in den $3p$ - und beim Molybdän in den $4d$ -Orbitalen (die $5s$ -Elektronen sind weiter innen als die $4d$ -Elektronen). Die Bandstruktur ist aus Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen schon bekannt und ist zum Beispiel in [23] und [30] angegeben sowie in Abbildung 3.9 dargestellt. Allerdings sind diese Methoden aufwändig und es ist oft ein möglichst einfaches Modell zur Beschreibung gesucht. Aus [23] und [30] folgt, dass eine Monolage Molybdändisulfid ein Halbleiter mit direkter Bandlücke am K -Punkt ist. Außerdem ist erkennbar, dass sich das energetisch am höchsten liegende Valenzband und die zwei am niedrigsten liegenden Leitungsbänder vor allem aus den d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitalen am Molybdän ergeben. Die p_x - und p_y -Orbitale der Schwefelatome geben zwar auch einen Betrag, dieser ist allerdings viel geringer als der Beitrag der Molybdänorbitale. Da vor allem die Bändern um die Bandlücke von Interesse sind, liegt es nahe, ein Modell mit lediglich den drei Orbitalen am Molybdän zu erstellen. Dies stellt eine starke Vereinfachung dar, weil so die Schwefelatome vollständig vernachlässigt werden und im Prinzip nur die direkten Elektronenübergänge zwischen den Molybdänatomen berücksichtigt werden.

Als Basis werden die d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale am Molybdän gewählt, die ab jetzt abkürzend mit xy , x^2-y^2 und z^2 bezeichnet werden. Da es nur ein Molybdänatom in der Elementarzelle gibt, ist die Hamiltonmatrix eine 3×3 Matrix der Form

$$H = \begin{pmatrix} H_{z^2,z^2} & H_{z^2,xy} & H_{z^2,x^2-y^2} \\ H_{xy,z^2} & H_{xy,xy} & H_{xy,x^2-y^2} \\ H_{x^2-y^2,z^2} & H_{x^2-y^2,xy} & H_{x^2-y^2,x^2-y^2} \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

die drei Energiebänder liefert. Dabei sind auch hier die Matrixelemente wie in Gleichung (3.4) angegeben. Allerdings gibt es nun sechs nächste Nachbarn. Die Summe besteht also höchstens aus sieben nicht-verschwindenden Summanden, nämlich $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ und für die sechs Verbindungsvektoren $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5$ und \mathbf{R}_6 zu den nächsten Molybdän-Nachbarn. Es wird von orthogonalisierten Blochsummen ausgegangen und nur das einfache Eigenwertproblem ohne Berücksichtigung der Überlappungsmatrix gelöst.

3 Ergebnisse und Diskussion

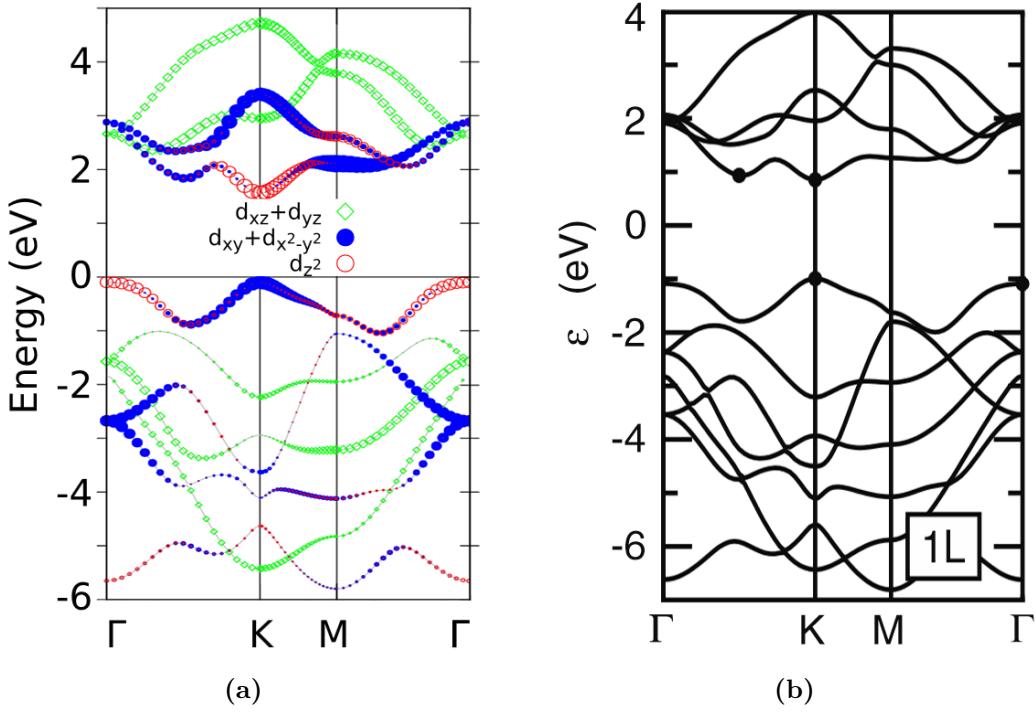


Abbildung 3.9: Abgebildet sind die den Modellen in [30] (a) und [23] (b) zugrundeliegenden Bandstrukturen aus DFT-Rechnungen. Es sind jeweils die Energien über dem Wellenvektor \mathbf{k} entlang der Verbindungen zwischen den Symmetriepunkten aufgetragen (Abbildungen aus [23] und [30]). In (a) ist markiert, zu welchen Anteilen sich die Bänder aus welchen d -Orbitalen des Molybdäns zusammensetzen. Eine genauere Aufteilung, die auch die p - und s -Orbitale enthält, ist in [30] gegeben.

3.2.3 Bestimmung der Matrixelemente

Analog zum Vorgehen beim Graphen werden jetzt die Matrixelemente der Hamiltonmatrix bestimmt. Anders als beim Graphen gibt es nun nur ein Atom in der Elementarzelle und die Matrix lässt sich nicht weiter in Blöcke unterteilen. Allerdings reicht es auch hier, die Elemente im oberen rechten Dreieck der Hamiltonmatrix zu bestimmen. Die Elemente unterhalb der Diagonalen ergeben sich als komplex konjugiertes der Elemente oberhalb der Diagonalen und es gilt

$$H = \begin{pmatrix} H_{z^2,z^2} & H_{z^2,xy} & H_{z^2,x^2-y^2} \\ H_{z^2,xy}^* & H_{xy,xy} & H_{xy,x^2-y^2} \\ H_{z^2,x^2-y^2}^* & H_{xy,x^2-y^2}^* & H_{x^2-y^2,x^2-y^2} \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Für Matrixelemente zwischen gleichen Basisfunktionen, also auf der Diagonalen, gibt es für den Summanden $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ einen nicht-verschwindenden Beitrag, der gerade dem Energieerwartungswert des entsprechenden Orbitals entspricht. Für das Matrixelement H_{z^2,z^2} gilt dann beispielsweise

$$\begin{aligned} H_{z^2,z^2} &= \int (z^2(\mathbf{r}))^* \mathcal{H} z^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &+ \sum_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_6} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int (z^2(\mathbf{r}))^* \mathcal{H} z^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= E_{z^2} &+ \sum_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_6} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int (z^2(\mathbf{r}))^* \mathcal{H} z^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

wobei mit E_{z^2} der Energieerwartungswert des d_{z^2} -Orbitals bezeichnet ist. Analog ergeben sich für die Diagonalelemente $H_{xy,xy}$ und $H_{x^2-y^2,x^2-y^2}$ die Energieerwartungswerte E_{xy} sowie $E_{x^2-y^2}$, die allerdings beide identisch sind, und mit E_{xy} bezeichnet werden. Für alle Elemente, die nicht auf der Diagonalen liegen, verschwinden die Integrale für $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ aufgrund der Orthogonalität der Atomorbitale.

Es müssen nun noch die restlichen Summanden über die nächsten Nachbaratome an den Orten \mathbf{R}_1 bis \mathbf{R}_6 für die einzelnen Matrixelemente bestimmt werden. Dazu werden wieder die Richtungskosinusse benötigt, die in Tabelle 3.6 angegeben sind. Auch hier verschwindet n für

Richtungskosinus	\mathbf{R}_1	\mathbf{R}_2	\mathbf{R}_3	\mathbf{R}_4	\mathbf{R}_5	\mathbf{R}_6
l	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
m	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
n	0	0	0	0	0	0

Tabelle 3.6: Richtungskosinusse l, m und n der Verbindungsvektoren $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5$ und \mathbf{R}_6 zu den sechs nächsten Nachbarn des Molybdänatoms bei $\mathbf{R} = \mathbf{0}$.

alle Richtungsvektoren. Mithilfe der in Tabelle A.1 angegebenen Beziehungen werden nun die in den Matrixelementen auftauchenden Integrale durch Zweizentrenintegrale V ausgedrückt, sodass sich für die einzelnen Matrixelemente die in Tabelle A.10 gegebenen Beziehungen ergeben. Zunächst werden die Matrixelemente, die auf der Diagonalen liegen und im oberen Teil der Tabelle angegeben sind, betrachtet. Für H_{z^2,z^2} ist erkennbar, dass für jeden Verbindungsvektor eine identische Aufteilung in $dd\sigma$ - und $dd\delta$ -Anteile vorliegt. Dies ist auch anschaulich klar, da das p_{z^2} -Orbital gerade rotationssymmetrisch um die z -Achse ist (vergleiche Abbildung 2.2(e)). Beim Matrixelement $H_{xy,xy}$ (siehe Abbildung 3.10(a)) liegt für \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_4 eine reine $dd\pi$ -Bindung vor, was gerade der Situation in Abbildung 2.3(i) entspricht. Die restlichen Einträge enthalten Mischungen aus $dd\sigma$ -, $dd\pi$ - und $dd\delta$ -Anteilen.

Für die Nicht-Diagonalelemente fällt zunächst auf, dass es verschwindende Einträge in $H_{z^2,xy}$ und H_{xy,x^2-y^2} gibt. Diese sind zwar anschaulich klar, da für \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_4 eine entsprechende Projektion der Orbitale auf die Verbindungsvektoren die Orbitale unverändert lässt und die Überlappung zwischen den entsprechenden Orbitalen nicht vorhanden ist (siehe Abbildung 3.10(b) für das Matrixelement H_{xy,x^2-y^2}), allerdings physikalisch nicht sinnvoll. Schließlich bedeutet dies beispielsweise, dass ein Elektron, welches sich im d_{xy} -Orbital am Molybdänatom im Ursprung befindet, nicht in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital am Molybdänatom am Ort \mathbf{R}_1 gelangen kann. Allerdings wäre es dem Elektron durchaus möglich, in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital am Molybdänatom am Ort \mathbf{R}_3 zu gelangen. Werden allerdings zusätzlich noch die Schwefelatome betrachtet, so ist nicht mehr einleuchtend, wieso das Elektron nicht in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital am Molybdänatom am Ort \mathbf{R}_1 , aber am Ort \mathbf{R}_3 gelangen können sollte. Es wird jeweils entlang eines der Schwefelatome aus dem d_{xy} -Orbital am Molybdänatom im Ursprung in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital am Molybdänatom am Ort \mathbf{R}_1 oder \mathbf{R}_3 hüpfen. Es wäre also physikalisch nicht sinnvoll diesen Übergang auszuschließen. Zu erkennen ist bereits jetzt, dass das Modell mit den gemachten vereinfachenden Annahmen Schwächen zeigt, auf die in Kapitel 3.2.5 noch näher eingegangen wird.

Als nächstes werden die in der Summe auftretenden Exponentialfaktoren vereinfacht. Mit den Abkürzungen

$$\alpha = \frac{1}{2} k_x a \quad \beta = \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a, \quad (3.19)$$

3 Ergebnisse und Diskussion

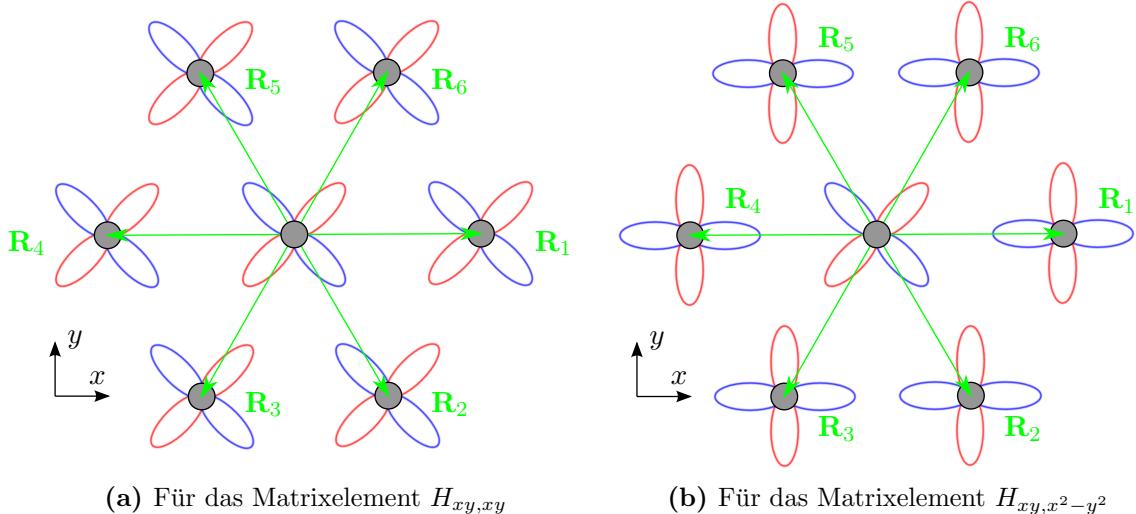


Abbildung 3.10: Veranschaulichung der Überlappungen zwischen den Orbitalen an den Molybdänatomen (grau) für die Matrixelemente $H_{xy,xy}$ und H_{xy,x^2-y^2} . In grün sind die jeweiligen Verbindungsvektoren $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_6$ eingezeichnet. Die rote beziehungsweise blaue Umrandung bei den Orbitalen deutet ein positives beziehungsweise negatives Vorzeichen der Wellenfunktion an. In (a) sind die Überlappungen zwischen den d_{xy} -Orbitalen am zentralen Atom und an den Orten $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_6$ dargestellt. Für \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_4 liegt eine reine $dd\pi$ -Bindung vor, was gerade der Situation in Abbildung 2.3(i) entspricht. Für die restlichen Verbindungsvektoren liegen Mischungen aus $dd\sigma$ -, $dd\pi$ - und $dd\delta$ -Anteilen vor. (b) zeigt die Überlappungen zwischen dem d_{xy} -Orbital am zentralen Atom und den $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen an den Orten $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_6$. Für \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_4 verschwinden die Überlappungen gerade. Die restlichen ergeben Mischungen aus $dd\sigma$ -, $dd\pi$ - und $dd\delta$ -Anteilen.

wobei k_x und k_y die x - und y -Komponente des Wellenvektors \mathbf{k} angeben, lassen sich die Exponentialfaktoren für die einzelnen Richtungsvektoren folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} &= e^{i2\alpha} & e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} &= e^{i(\alpha-\beta)} & e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} &= e^{-i(\alpha+\beta)} \\ e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_4} &= e^{-i2\alpha} & e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_5} &= e^{-i(\alpha-\beta)} & e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_6} &= e^{i(\alpha+\beta)}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Es bleibt also noch, über die in Tabelle A.10 angegebenen Terme mit den entsprechenden Exponentialfaktoren zu summieren, um die Matrixelemente zu erhalten. Dabei lassen sich die Summen von Exponentialfunktionen mithilfe der Beziehungen $\sin x = \frac{1}{2i}(e^{ix} - e^{-ix})$ und $\cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix})$ in Sinus- und Kosinusfunktionen umschreiben. Dabei gilt

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_4} &= 2 \cos 2\alpha \\ e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_5} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_6} &= 4 \cos \alpha \cos \beta \\ e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_5} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_6} &= 4 \sin \alpha \sin \beta. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Damit lassen sich die Hamiltonmatrixelemente bestimmen. Die Diagonalelemente sind mit

$$\begin{aligned} H_{z^2,z^2} &= \left(\frac{1}{2}V_{dd\sigma} + \frac{3}{2}V_{dd\delta} \right) (\cos 2\alpha + 2 \cos \alpha \cos \beta) + E_{z^2} \\ H_{xy,xy} &= 2V_{dd\pi} \cos 2\alpha + \left(\frac{9}{4}V_{dd\sigma} + V_{dd\pi} + \frac{3}{4}V_{dd\delta} \right) \cos \alpha \cos \beta + E_{xy} \\ H_{x^2-y^2,x^2-y^2} &= \left(\frac{3}{2}V_{dd\sigma} + \frac{1}{2}V_{dd\delta} \right) \cos 2\alpha + \left(\frac{3}{4}V_{dd\sigma} + 3V_{dd\pi} + \frac{1}{4}V_{dd\delta} \right) \cos \alpha \cos \beta + E_{xy} \end{aligned} \quad (3.22)$$

und die Elemente, die nicht auf der Diagonalen liegen, mit

$$\begin{aligned} H_{z^2,xy} &= \frac{3}{2} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) \sin \alpha \sin \beta \\ H_{z^2,x^2-y^2} &= \frac{\sqrt{3}}{2} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) (-\cos 2\alpha + \cos \alpha \cos \beta) \\ H_{xy,x^2-y^2} &= \sqrt{3} \left(\frac{3}{4} V_{dd\sigma} - V_{dd\pi} + \frac{1}{4} V_{dd\delta} \right) \sin \alpha \sin \beta \end{aligned} \quad (3.23)$$

gegeben. Letztlich bleiben nur noch die Parameter E_{z^2} , E_{xy} , $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ und $V_{dd\delta}$ zu bestimmen, um die Bandstruktur berechnen zu können.

3.2.4 Eigenwerte an den Symmetriepunkten und Festlegung der Parameter

Für die Bestimmung der Parameter werden wieder die Eigenwerte am Γ - und K-Punkt analytisch bestimmt und mit bekannten Energiewerten gleichgesetzt. Am Γ -Punkt gilt $\mathbf{k} = (0, 0)$ und damit auch $\alpha = 0$ und $\beta = 0$. Wegen

$$\cos \alpha = \cos 2\alpha = \cos \beta = 1 \quad \sin \alpha = \sin \beta = 0$$

bleiben nur noch die Einträge auf der Diagonalen der Hamiltonmatrix von Null verschieden. Die Matrix ist bereits diagonal mit den Eigenwerten auf der Diagonalen. Sie sind in Tabelle 3.7 angegeben. Am K-Punkt gilt wegen $\mathbf{k} = \frac{4\pi}{3a} (1, 0)$ gerade $\alpha = \frac{2\pi}{3}$ und $\beta = 0$. Damit ist wegen

$$\cos \alpha = \cos 2\alpha = -\frac{1}{2} \quad \cos \beta = 1 \quad \sin \alpha = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad \sin \beta = 0$$

die Hamiltonmatrix auch am K-Punkt diagonal mit den in Tabelle 3.7 gegebenen Eigenwerten auf der Diagonalen.

Tabelle 3.7: Die an den Symmetriepunkten Γ und K vorliegenden Eigenenergien. Die Energiewerte sind von hohen zu niedrigen Energien durchnummerniert.

Γ -Punkt	
$E_1(\Gamma) = E_2(\Gamma)$	$= \frac{9}{4} V_{dd\sigma} + 3V_{dd\pi} + \frac{3}{4} V_{dd\delta} + E_{xy}$
$E_3(\Gamma)$	$= \frac{3}{2} V_{dd\sigma} + \frac{9}{2} V_{dd\delta} + E_{z^2}$
K -Punkt	
$E_1(K) = E_2(K)$	$= -\frac{9}{8} V_{dd\sigma} - \frac{3}{2} V_{dd\pi} + \frac{3}{8} V_{dd\delta} + E_{xy}$
$E_3(K)$	$= -\frac{3}{4} V_{dd\sigma} - \frac{9}{4} V_{dd\delta} + E_{z^2}$

Sowohl am Γ - als auch am K-Punkt gibt es einen zweifach entarteten Energiewert $E_1 = E_2$. Während die Entartung am Γ -Punkt keine Probleme bereitet, macht die Entartung am K-Punkt es unmöglich, die dort auftretende direkte Bandlücke sinnvoll abzubilden. Die oberen Bänder werden sich je nach Wahl der Parameter entweder am K-Punkt kreuzen oder beide einen nahezu identischen Verlauf haben. Nichtsdestotrotz werden die Parameter an die in [23] aus der

3 Ergebnisse und Diskussion

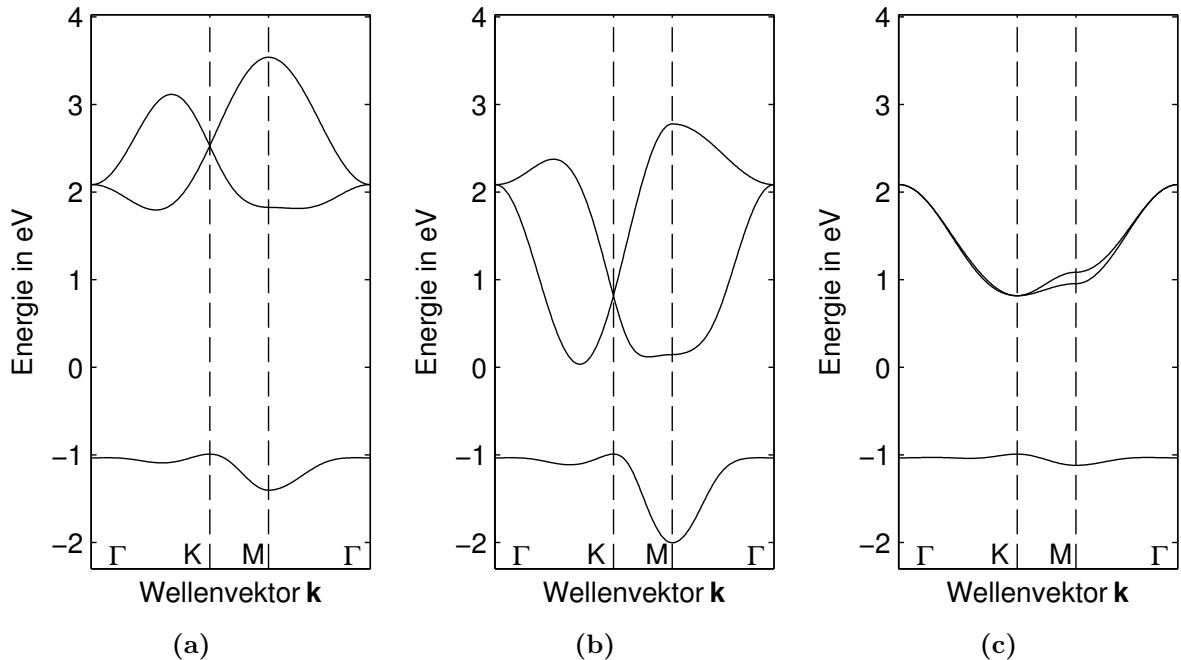


Abbildung 3.11: Drei mögliche Bandstrukturen, die sich aus dem Modell ergeben. Eine Energieentartung am K-Punkt lässt sich nicht vermeiden. Die in Tabelle A.9 angegebenen Parameter sind jeweils an die in Tabelle A.8 gegebenen Energien angepasst. Dabei wurde immer an dieselben Energien am Γ -Punkt und K-Punkt des Valenzbandes angepasst. In (a) wurden die Leitungsbänder am K-Punkt an den höheren Energiewert angepasst. In (b) und (c) wurde an den niedrigeren Energiewert angepasst und in (c) zusätzlich der frei wählbare Parameter $V_{dd\delta}$ so gewählt, dass sich die Leitungsbänder am K-Punkt lediglich berühren.

DFT-Rechnung gegebenen und nochmal im Anhang in Tabelle A.8 aufgeführten Energiewerte angepasst. Dabei werden gerade die Energien gewählt, die sich hauptsächlich aus den in diesem Modell betrachteten d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitalen ergeben. Aufgrund der Entartung am K-Punkt, die in der DFT-Rechnung nicht auftaucht, gibt es zwei mögliche Energien für das obere Band am K-Punkt, die zu jeweils unterschiedlichen Parametern führen. Es ergibt sich jeweils ein Gleichungssystem mit vier Gleichungen und den fünf Unbekannten E_{z^2} , E_{xy} , $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ und $V_{dd\delta}$, von denen $V_{dd\sigma}$ frei wählbar bleibt. Die jeweils bestimmten Parameter sind in Tabelle A.9 gegeben. $V_{dd\delta}$ wurde dabei jeweils willkürlich auf den dort angegebenen Wert festgelegt.

In den Abbildungen 3.11(a) - 3.11(c) sind die sich aus den unterschiedlichen Parametern ergebenden Bandstrukturen dargestellt. Dabei wurde von einer Gitterkonstanten von $a = 3.16 \text{ \AA}$ ausgegangen und die Hamiltonmatrix entlang der Verbindungen zwischen den Symmetriepunkten Γ , K und M numerisch diagonalisiert. Die Abbildung 3.11(a) zeigt die Bandstruktur beim Anpassen der Parameter an den höheren Energiewert am K-Punkt (Tabelle A.8 (a)). In Abbildung 3.11(b) wurden die Parameter an den niedrigeren Energiewert am K-Punkt angepasst (Tabelle A.8 (b)). Die Valenzbänder kreuzen sich jeweils am K-Punkt, was nicht mit dem Ergebnis aus der DFT-Rechnung in [23] übereinstimmt. Auch der sonstige Verlauf ist eher unbefriedigend. In Abbildung 3.11(c) wurde $V_{dd\delta}$ so gewählt, dass sich die Bänder nicht mehr kreuzen. Die Bandlücke am K-Punkt von $E_g = 1.853 \text{ eV}$ wird so zwar richtig wiedergegeben, allerdings haben die beiden Valenzbänder einen nahezu identischen Verlauf. Auch die Bandverläufe insgesamt stimmen nicht mit den in Abbildung 3.9 gegebenen Bandstrukturen überein.

Das Modell zeigt also erhebliche Schwächen. Die sich analytisch am K-Punkt ergebende Entartung lässt es nicht zu, das Bandverhalten um den K-Punkt wie gewünscht abzubilden. Obwohl sich die gesuchten Bänder zum größten Teil aus den diesem Modell zugrundeliegenden Orbitalen d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} ergeben, lässt sich die Entartung am K-Punkt mit den hier gemachten Annahmen nicht vermeiden. Vor allem die komplett vernachlässigten Schwefelatome sind eine starke Vereinfachung, welche nicht ohne Folgen bleibt. Die Annahme einer nicht-orthogonalen Basis und die Mitberücksichtigung der Überlappungsmatrix würde zwar zusätzliche Parameter bringen, die Entartung am K-Punkt würde dadurch jedoch nicht aufgehoben.

3.2.5 Vergleich mit vorhandenen Modellen und Erweiterung des Modells

Es gibt bereits einige Tight-Binding Modelle für Molybdändisulfid, die die Bandstruktur wie gewünscht wiedergeben. Die in [23] und [30] gegebenen Modelle werden nun mit dem oben aufgestellten Modell verglichen. Außerdem werden neue Parameter in das Modell hinzugenommen, um die Bandstruktur besser wiedergeben zu können.

Zunächst wird [30] betrachtet. Auch dort werden als Basis lediglich die d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale gewählt. Allerdings werden dort, anders als im hier aufgestellten Modell, die Schwefelatome indirekt berücksichtigt. Dabei werden die in den Matrixelementen der Hamiltonmatrix auftauchenden Integrale nicht in Zweizentrenintegrale V aufgeteilt, sondern als Ganzes, inklusive der beteiligten Potentiale der Schwefelatome als einzelne Parameter t angenommen. So ist zum Beispiel der Übergang von einem Elektron im d_{z^2} -Orbital am Molybdänatom im Ursprung in das d_{z^2} -Orbital am Molybdänatom am Ort \mathbf{R}_1 durch den Parameter t_0 charakterisiert. Darin ist sowohl der direkte, als auch der über die Schwefelatome vermittelte indirekte Übergang des Elektrons enthalten. Mithilfe von Symmetrieverlegungen aus der Gruppentheorie werden die Parameter auf die entsprechenden anderen Nachbarn umgerechnet. So ergeben sich dort insgesamt acht Parameter, mit denen sich der Verlauf der Bandstruktur entsprechend anpassen lässt (näheres in [30]). Ein Vergleich der Matrixelemente des hier vorgestellten Modells mit denen in [30] zeigt, dass sich die Diagonalelemente in den Sinus- und Kosinustermen vollständig gleichen. Lediglich die Parameter sind andere. Auch die Elemente, die nicht auf der Diagonalen liegen, sind größtenteils identisch. Jedoch kommt bei ihnen jeweils ein zusätzlicher Summand hinzu, der von Parametern abhängt, die bei der Aufteilung in Zweizentrenintegrale nicht auftauchen. Diese Parameter t_1 und t_{12} kommen gerade dort in die Matrixelemente, wo sich bei Aufteilung der Integrale nach Slater und Koster eine Null ergab (vergleiche Kapitel 3.2.3 und Tabelle A.10). Wie sich herausstellen wird, sorgt gerade der Parameter t_{12} für die Aufhebung der Entartung am K-Punkt.

Es werden nun zusätzliche Parameter t_1 und t_{12} (die Bezeichnungen folgen [30]) in das Modell hinzugenommen, sodass sich die zusätzlichen Terme in den nicht auf der Diagonalen liegenden Matrixelementen ergeben, die für die Aufhebung der Entartung am K-Punkt sorgen. Die Matrixelemente auf der Diagonalen bleiben unverändert. Für die anderen in Tabelle A.10 gegebenen Matrixelemente bekommt man nun für jeden Richtungsvektor unterschiedliche zusätzliche Terme, die in Tabelle A.13 gegeben sind. Anschaulich lassen sie sich als durch die bisher gegebenen Parameter noch nicht berücksichtigten Einflüsse der Schwefelatome auffassen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Matrixelemente lassen sich daraus wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben bestimmen. Mit Benutzung der Beziehungen

$$\begin{aligned} e^{ikR_1} - e^{ikR_4} &= 4i \sin \alpha \cos \alpha \\ e^{ikR_1} - e^{ikR_4} &= 2i \sin 2\alpha \\ e^{ikR_2} - e^{ikR_3} - e^{ikR_5} + e^{ikR_6} &= 4i \sin \alpha \cos \beta \\ -e^{ikR_2} - e^{ikR_3} + e^{ikR_5} + e^{ikR_6} &= 4i \cos \alpha \sin \beta, \end{aligned} \quad (3.24)$$

lauten die neuen, nicht auf der Diagonalen liegenden Matrixelemente:

$$\begin{aligned} H_{z^2,xy} &= \frac{3}{2} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) \sin \alpha \sin \beta + 2it_1 (\sin 2\alpha + \sin \alpha \cos \beta) \\ H_{z^2,x^2-y^2} &= \frac{\sqrt{3}}{2} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) (-\cos 2\alpha + \cos \alpha \cos \beta) + 2\sqrt{3}it_1 \cos \alpha \sin \beta \\ H_{xy,x^2-y^2} &= \sqrt{3} \left(\frac{3}{4} V_{dd\sigma} - V_{dd\pi} + \frac{1}{4} V_{dd\delta} \right) \sin \alpha \sin \beta + 4it_{12} \sin \alpha (\cos \alpha - \cos \beta). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Die Eigenwerte am Γ -Punkt bleiben auch mit den neuen Matrixelementen unverändert. Allerdings ist die Hamiltonmatrix am K-Punkt nun nicht mehr diagonal und die Energieentartung der oberen Bänder wird aufgehoben. Es gilt jetzt

$$E_{1,2}(K) = -\frac{9}{8}V_{dd\sigma} - \frac{3}{2}V_{dd\pi} + \frac{3}{8}V_{dd\delta} + E_{xy} \pm 3\sqrt{3}t_{12}. \quad (3.26)$$

Mit dem Parameter t_{12} lässt sich also gerade die Aufspaltung zwischen den Bändern am K-Punkt bestimmen. Zur Bestimmung der Parameter liegen nun fünf Gleichungen mit sieben Unbekannten vor. Passt man die Parameter an die in Tabelle A.11 gegebenen Energien an, bleiben $V_{dd\pi}$ und t_1 frei wählbar. Sie wurden so gewählt, dass der Bandverlauf möglichst ähnlich zu dem Verlauf in [30] ist. Prinzipiell würde man versuchen sie so zu wählen, dass die Abweichung zu den Ergebnissen aus der DFT-Rechnung minimal wird (zum Beispiel durch Minimierung der Fehlerquadrate). Die sich ergebenden Parameter sind in Tabelle A.12 aufgeführt. Abbildung 3.12 zeigt die Bandstruktur im Vergleich zu der aus [30]. Dabei wurde der Energienullpunkt jeweils so gewählt, dass die Energien des Valenzbandes am Γ -Punkt übereinstimmen.

Im Vergleich zu den Bandstrukturen aus Abbildung 3.11 ist eine deutliche Verbesserung erkennbar. Der Bandverlauf um den K-Punkt wird besser wiedergegeben und die Entartung ist aufgehoben. Allerdings gibt es immer noch große Unterschiede zu der Bandstruktur aus der DFT-Rechnung und zu dem Modell in [30]. Zunächst ist sichtbar, dass die Bandstrukturen in den Abbildungen 3.12(a) und 3.12(b) an leicht unterschiedliche Energiewerte an den Symmetriepunkten angepasst wurden. Die beinahe Berührung der Leitungsbänder zwischen Γ - und K-Punkt wird hier nicht abgebildet. Außerdem unterscheiden sich die Valenzbänder im allgemeinen Verlauf recht deutlich. Vor allem um den M-Punkt gibt es große Unterschiede. Im oberen Leitungsband und im Valenzband fallen die Abweichungen besonders auf. Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Im Modell aus [30] ist noch ein weiterer zusätzlicher Parameter, der sich vor allem auf die Eigenwerte am M-Punkt auswirkt, enthalten. Würde man ihn noch zusätzlich berücksichtigen, ergäben sich auch zusätzliche Einträge in den Diagonalelementen der Hamiltonmatrix. Somit wären aber beide Modelle vollkommen identisch, nur mit unterschiedlicher Bezeichnung der Parameter. Es werden also tatsächlich wie in [30] acht Parameter benötigt, um bei Wahl einer Basis aus nur den d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitalen und Vernachlässigung der Schwefelatome, die Bandstruktur dennoch annehmbar abzubilden.

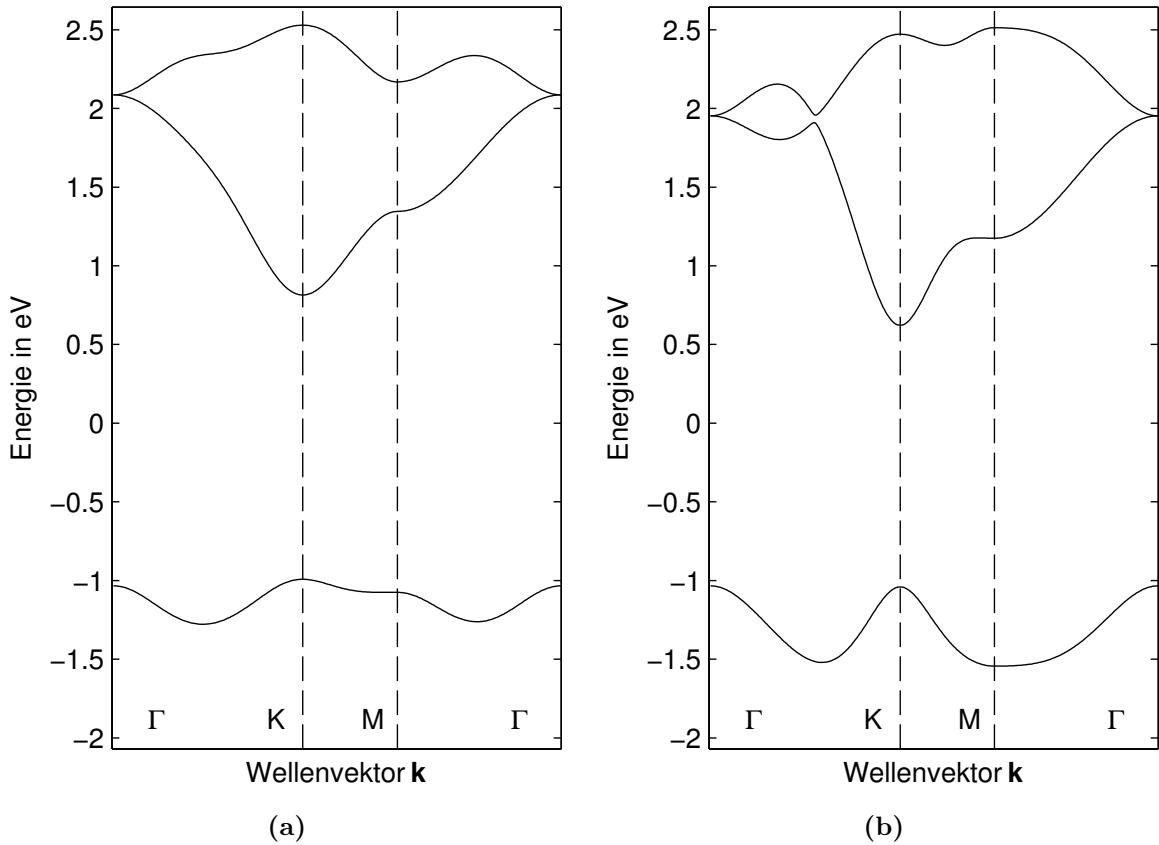


Abbildung 3.12: Bandstruktur einer Monolage Molybdändisulfid. Es sind die Energiewerte entlang der Verbindungslien zwischen den Symmetriepunkten im reziproken Raum Γ , K und M angegeben. In (a) ist die sich mit den zusätzlich zur Parametrisierung nach Slater und Koster hinzugenommenen Parametern t_1 und t_{12} ergebende Bandstruktur dargestellt. (b) zeigt die Bandstruktur aus [30]. Der Energienullpunkt wurde so gewählt, dass die Energien des Valenzbandes am Γ -Punkt in beiden Modellen übereinstimmen.

Eine weitere Möglichkeit, die Bandstruktur besser zu modellieren wäre, die Basis zu vergrößern und die Schwefelatome explizit mitzuberücksichtigen. Vor allem die p_x - und p_y -Orbitale geben einen zusätzlichen Beitrag zu den gesuchten Bändern [23]. Dies würde natürlich die Dimension der Hamiltonmatrix entsprechend vergrößern und die Bestimmung der Matrixelemente und Parameter erschweren. Allerdings ließe sich so ebenfalls die Entartung am K-Punkt aufheben und das Modell verbessern. Ein Tight-Binding Modell mit elfdimensionaler Basis mit expliziter Berücksichtigung der Molybdän d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale und der Schwefel p_x -, p_y - und p_z -Orbitale ist in [23] angegeben.

Mit den vereinfachenden Annahmen, vor allem der völligen Vernachlässigung der Schwefelatome, ist es letztlich nicht möglich, die Bandstruktur des Molybdändisulfid angemessen zu erhalten. Auch das Hinzunehmen zusätzlicher Parameter, die das Fehlen der Schwefelatome in der Modellannahme ausgleichen sollen, bringt keine große Verbesserung. Soll unbedingt eine dreidimensionale Basis beibehalten werden, bietet das Modell in [30] eine gute Möglichkeit. Sonst kann, wie in [23], mit einer größeren Basis gerechnet und eine entsprechend größere Hamiltonmatrix mit weiteren Matrixelementen und zusätzlichen Parametern in Kauf genommen werden. Die hier gemachten Vereinfachungen sind ein gutes Beispiel dafür, dass die Tight-Binding Methode nicht stets gute Ergebnisse liefert, sondern bei zu starken Vereinfachungen schnell an ihre Grenzen stößt.

3 Ergebnisse und Diskussion

4 Zusammenfassung und Ausblick

Mithilfe der in Kapitel 2 beschriebenen Tight-Binding Methode gelang die Bestimmung der Bandstrukturen für die zweidimensionalen Materialien Graphen und Molybdändisulfid. Dabei wurde jeweils nur eine einzelne Monolage betrachtet. Für das Graphen konnte bei Berücksichtigung der $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale und lediglich der nächsten Nachbarn die in Kapitel 3.1.3 aufgeführte Hamiltonmatrix (mit den Matrixelementen in Gleichung (A.1)) bestimmt werden. Aus der numerischen Diagonalisierung der Hamiltonmatrix ergaben sich die in den Abbildungen 3.4 und 3.5 gezeigten Bandstrukturen. Dabei war es möglich, bei Annahme nicht-orthogonaler Basisfunktionen und Mitberücksichtigung der Überlappungsmatrix, die Bandstruktur durch zusätzlich auftauchende Parameter genauer wiederzugeben. Durch den Vergleich der analytischen Eigenwerte der Hamiltonmatrix am Γ - und K-Punkt mit den aus [26] bekannten numerischen Daten konnte eine Bestimmung der in Tabelle 3.5 aufgeführten Parameter erfolgen.

Für das Molybdändisulfid reichte die Annahme von lediglich den d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitalen am Molybdänatom und vollständiger Vernachlässigung der Schwefelatome nicht aus, um die Bandstruktur wie gewünscht zu erhalten. Es lag analytisch eine Entartung der Energien der Leitungsbänder am K-Punkt vor, die nicht mit bereits bekannten Bandstrukturen aus DFT-Rechnungen übereinstimmte. Durch Hinzunahme von zwei weiteren Parametern, die sich aus dem Vergleich mit dem Modell in [30] ergaben, konnte die Entartung am K-Punkt aufgehoben werden und die Bestimmung der Hamiltonmatrixelemente in Kapitel 3.2.5 erfolgen. Auch hier ließ sich durch numerische Diagonalisierung der Hamiltonmatrix die in Abbildung 3.12(a) gezeigte Bandstruktur bestimmen. Die zusätzlichen Parameter ermöglichen zwar eine bessere, aber weiterhin nicht zufriedenstellende Beschreibung der Bandstruktur. Eine Möglichkeit das Modell zu erweitern und so zu verbessern, wäre die Basis durch Hinzunahme der p_x -, p_y - und p_z -Orbitale am Schwefel zu vergrößern. Dies würde jedoch auf Kosten der Einfachheit des Modells erfolgen. Allerdings ließe sich so das Modell leichter auf die Beschreibung von mehreren Lagen Molybdändisulfid und den gesamten Festkörper erweitern. Dies ist zum Beispiel in [23] ausführlich angegeben.

Mit den Bandstrukturen können die Materialeigenschaften weitergehend betrachtet werden. Eine Untersuchung der optischen Eigenschaften wäre durch Berechnung von Absorptions- und Emissionsspektren möglich. Neben thermischen und elektrischen Eigenschaften können auch weitere Größen wie die Zustandsdichte oder effektive Massen bestimmt werden. Darüber hinaus wäre es denkbar, durch Erweiterungen der Modelle auch kompliziertere Systeme wie Nanodrähte oder Quantenfilme näher zu untersuchen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

A Anhang

Hier werden die aus dem Textfluss ausgelagerten Zwischenergebnisse, Formeln und Tabellen aufgeführt. Dabei sind in A.1 die zum Kapitel 2 gehörenden, in A.2 die zum Graphen aus Kapitel 3.1 und in A.3 die zum Molybdändisulfid aus Kapitel 3.2 gehörenden Einträge aufgeführt.

A.1 Parametrisierung nach Slater und Koster

Es folgt die Tabelle mit den Parametrisierungen der in den Matrixelementen auftauchenden Integrale E in Zweizentrenintegrale V nach Slater und Koster. Eine vollständige Liste für alle s -, p - und d -Orbitale ist in [10] angegeben.

Tabelle A.1: Die in den Matrixelementen auftauchenden Integrale E ausdrückt durch Zweizentrenintegrale V . Dabei steht s im Index von E für das s -Orbital, x, y und z bezeichnen die p_x -, p_y - und p_z -Orbitale und $xy, x^2 - y^2$ und z^2 stehen für die d_{xy^-} , $d_{x^2-y^2^-}$ und d_{z^2} -Orbitale. Der erste Index bezieht sich jeweils auf das Orbital im Ursprung und der zweite Index auf das um den Vektor $\mathbf{d} = |\mathbf{d}|(l, m, n)$ verschobene Orbital.

$E_{s,s}$	$=$	$-E_{x,s}$	$V_{ss\sigma}$
$E_{s,x}$	$=$	$-E_{y,s}$	$l \quad V_{sp\sigma}$
$E_{s,y}$	$=$	$-E_{z,s}$	$m \quad V_{sp\sigma}$
$E_{s,z}$	$=$		$n \quad V_{sp\sigma}$
$E_{x,x}$			$l^2 \quad V_{pp\sigma} \quad + \quad (1-l^2) \quad V_{pp\pi}$
$E_{y,y}$			$m^2 \quad V_{pp\sigma} \quad + \quad (1-m^2) \quad V_{pp\pi}$
$E_{z,z}$			$n^2 \quad V_{pp\sigma} \quad + \quad (1-n^2) \quad V_{pp\pi}$
$E_{x,y}$	$=$	$E_{y,x}$	$lm \quad V_{pp\sigma} \quad - \quad lm \quad V_{pp\pi}$
$E_{x,z}$	$=$	$E_{z,x}$	$ln \quad V_{pp\sigma} \quad - \quad ln \quad V_{pp\pi}$
$E_{y,z}$	$=$	$E_{z,y}$	$mn \quad V_{pp\sigma} \quad - \quad mn \quad V_{pp\pi}$
E_{xy,x^2-y^2}	$=$	$E_{x^2-y^2,xy}$	$\frac{3}{2}im(l^2 - m^2) \quad V_{dd\sigma} \quad + \quad 2lm(m^2 - l^2) \quad V_{dd\pi} \quad + \quad \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2) \quad V_{dd\delta}$
E_{xy,z^2}	$=$	$E_{z^2,xy}$	$\sqrt{3}im[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)] \quad V_{dd\sigma} \quad - \quad 2\sqrt{3}lmn^2 \quad V_{dd\pi} \quad + \quad \frac{\sqrt{3}}{2}lm(1 + n^2) \quad V_{dd\delta}$
$E_{x^2-y^2,z^2}$	$=$	E_{z^2,x^2-y^2}	$\frac{\sqrt{3}}{2}(l^2 - m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)] \quad V_{dd\sigma} \quad + \quad \sqrt{3}n^2(m^2 - l^2) \quad V_{dd\pi} \quad + \quad \frac{\sqrt{3}}{4}(1 + n^2)(l^2 - m^2) \quad V_{dd\delta}$

A.2 Graphen

Hier werden die beim Berechnen der Bandstruktur des Graphen aus dem Text ausgelagerten Zwischenschritte angegeben. In Kapitel A.2.1 sind die zur Berechnung der Matrixelemente benötigten Tabellen mit den Matrixelementen in Zweizentrennäherung aufgeführt, gefolgt von den sich ergebenden Matrixelementen der Hamiltonmatrix und den vereinfachten Matrizen an den Symmetriepunkten (Kapitel A.2.2). Die Tabellen mit den analytischen und numerischen Energiewerten an den Symmetriepunkten sind in Kapitel A.2.3 angegeben.

A.2.1 Aufteilung in Zweizentrenintegrale nach Slater und Koster

Tabelle A.2: Die in den Matrixelementen der Matrix $H_{c\tilde{c}}$ auftauchenden Integrale ausgedrückt durch Zweizentrenintegrale V für den Verbindungsvektor \mathbf{R}_1 .

\mathbf{R}_1	$s\tilde{c}$	$x\tilde{c}$	$y\tilde{c}$	$z\tilde{c}$
sc	$V_{ss\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	0	0
xc	$-V_{sp\sigma}$	$V_{pp\sigma}$	0	0
yc	0	0	$V_{pp\pi}$	0
zc	0	0	0	$V_{pp\pi}$

Tabelle A.3: Die in den Matrixelementen der Matrix $H_{c\tilde{c}}$ auftauchenden Integrale ausgedrückt durch Zweizentrenintegrale V für den Verbindungsvektor \mathbf{R}_2 .

\mathbf{R}_2	$s\tilde{c}$	$x\tilde{c}$	$y\tilde{c}$	$z\tilde{c}$
sc	$V_{ss\sigma}$	$-\frac{1}{2}V_{sp\sigma}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}V_{sp\sigma}$	0
xc	$\frac{1}{2}V_{sp\sigma}$	$\frac{1}{4}V_{pp\sigma} + \frac{3}{4}V_{pp\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}V_{pp\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4}V_{pp\pi}$	0
yc	$-\frac{\sqrt{3}}{2}V_{sp\sigma}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}V_{pp\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4}V_{pp\pi}$	$\frac{3}{4}V_{pp\sigma} + \frac{1}{4}V_{pp\pi}$	0
zc	0	0	0	$V_{pp\pi}$

Tabelle A.4: Die in den Matrixelementen der Matrix $H_{c\tilde{c}}$ auftauchenden Integrale ausgedrückt durch Zweizentrenintegrale V für den Verbindungsvektor \mathbf{R}_3 .

\mathbf{R}_3	$s\tilde{c}$	$x\tilde{c}$	$y\tilde{c}$	$z\tilde{c}$
sc	$V_{ss\sigma}$	$-\frac{1}{2}V_{sp\sigma}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}V_{sp\sigma}$	0
xc	$\frac{1}{2}V_{sp\sigma}$	$\frac{1}{4}V_{pp\sigma} + \frac{3}{4}V_{pp\pi}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}V_{pp\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{4}V_{pp\pi}$	0
yc	$\frac{\sqrt{3}}{2}V_{sp\sigma}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}V_{pp\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{4}V_{pp\pi}$	$\frac{3}{4}V_{pp\sigma} + \frac{1}{4}V_{pp\pi}$	0
zc	0	0	0	$V_{pp\pi}$

A.2.2 Matrixelemente und Matrizen an den Symmetriepunkten

Die Matrixelemente der Untermatrizen H_{cc} und $H_{\tilde{c}\tilde{c}}$ der Hamiltonmatrix H beim Graphen. Dabei sind $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}$ und $V_{pp\pi}$ die Zweizentrenintegrale, die sich aus der Parametrisierung nach Slater und Koster ergeben und als konstante Fitparameter an gegebene Daten angepasst

A Anhang

werden. Die \mathbf{k} -Abhangigkeit der Matrixelemente ist in den Funktionen $g_0(\mathbf{k})$, $g_1(\mathbf{k})$, $g_2(\mathbf{k})$ und $g_3(\mathbf{k})$ enthalten.

$$\begin{aligned}
H_{sc,s\tilde{c}} &= g_0(\mathbf{k}) V_{ss\sigma} \\
H_{sc,x\tilde{c}} &= g_2(\mathbf{k}) V_{sp\sigma} - \frac{1}{2} g_3(\mathbf{k}) V_{sp\sigma} \\
H_{sc,y\tilde{c}} &= \frac{\sqrt{3}}{2} g_1(\mathbf{k}) V_{sp\sigma} \\
H_{xc,s\tilde{c}} &= -g_2(\mathbf{k}) V_{sp\sigma} + \frac{1}{2} g_3(\mathbf{k}) V_{sp\sigma} \\
H_{xc,x\tilde{c}} &= g_2(\mathbf{k}) V_{pp\sigma} - g_3(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{4} V_{pp\sigma} + \frac{3}{4} V_{pp\pi} \right) \\
H_{xc,y\tilde{c}} &= g_1(\mathbf{k}) \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\pi} \right) \\
H_{yc,s\tilde{c}} &= -\frac{\sqrt{3}}{2} g_1(\mathbf{k}) V_{sp\sigma} \\
H_{yc,x\tilde{c}} &= g_1(\mathbf{k}) \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{pp\pi} \right) \\
H_{yc,y\tilde{c}} &= g_2(\mathbf{k}) V_{pp\pi} + g_3(\mathbf{k}) \left(\frac{3}{4} V_{pp\sigma} + \frac{1}{4} V_{pp\pi} \right) \\
H_{zc,z\tilde{c}} &= g_0(\mathbf{k}) V_{pp\pi} \\
H_{sc,z\tilde{c}} &= H_{xc,z\tilde{c}} = H_{yc,z\tilde{c}} = 0 \\
H_{zc,s\tilde{c}} &= H_{zc,x\tilde{c}} = H_{zc,y\tilde{c}} = 0.
\end{aligned} \tag{A.1}$$

Die von dem Wellenvektor \mathbf{k} abhängigen Funktionen, die in den Gleichungen (A.1) auftauchen:

$$\begin{aligned} g_0(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} \\ g_1(\mathbf{k}) &= \quad \quad \quad + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3} \\ g_2(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} \\ g_3(\mathbf{k}) &= \quad \quad \quad + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3}. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Die sich am K-Punkt ergebenden vereinfachten Matrizen H_{sp^2} und H_{pz} :

$$H_{sp^2}(\mathbf{K}) = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}V_{sp\sigma} & \frac{3}{2}V_{sp\sigma} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}V_{sp\sigma} & (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) & -\frac{3i}{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3i}{2}V_{sp\sigma} & \frac{3i}{4}(-V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) & \frac{3}{4}(-V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) \\ -\frac{3}{2}V_{sp\sigma} & \frac{3}{2}V_{sp\sigma} & \frac{3}{2}V_{sp\sigma} & E_s & 0 & 0 \\ -\frac{3i}{2}V_{sp\sigma} & \frac{3i}{4}(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) & \frac{3i}{4}(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) & 0 & 0 & 0 \\ \frac{3i}{4}(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) & \frac{3}{4}(-V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) & \frac{3}{4}(-V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

A.2.3 Analytische und numerische Eigenwerte an den Symmetriepunkten

Tabelle A.5: Die an den Symmetriepunkten Γ und K vorliegenden Eigenenergien, die sich aus [26] ergeben. Dabei sind die Energien analog zu den sich analytisch an den Symmetriepunkten ergebenden Energien benannt. Hier sind die Energiewerte angegeben, an die die Fitparameter bei Annahme orthogonaler Blochsummen angepasst werden.

Γ -Punkt		K-Punkt			
$E_1^\sigma(\Gamma)$	=	11.439 eV	$E_1^\sigma(K)$	=	12.105 eV
$E_2^\sigma(\Gamma) = E_3^\sigma(\Gamma)$	=	3.006 eV	$E_2^\sigma(K) = E_3^\sigma(K)$	=	8.206 eV
$E_4^\sigma(\Gamma) = E_5^\sigma(\Gamma)$	=	-3.006 eV	$E_4^\sigma(K)$	=	-12.105 eV
$E_6^\sigma(\Gamma)$	=	-29.175 eV	$E_5^\sigma(K) = E_6^\sigma(K)$	=	-17.074 eV
$E_1^\pi(\Gamma)$	=	9.099 eV	$E_1^\pi(K)$	=	0.000 eV
$E_2^\pi(\Gamma)$	=	-9.009 eV	$E_2^\pi(K)$	=	0.000 eV

Tabelle A.6: Die an den Symmetriepunkten Γ und K vorliegenden Eigenenergien, die sich aus [26] ergeben. Dabei sind die Energien analog zu den sich analytisch an den Symmetriepunkten ergebenden Energien benannt. Hier sind die Energiewerte angegeben, an die die Fitparameter bei Annahme nicht-orthogonaler Blochsummen angepasst werden.

Γ -Punkt		K-Punkt			
$E_1^\sigma(\Gamma)$	=	31.426 eV	$E_1^\sigma(K)$	=	20.604 eV
$E_2^\sigma(\Gamma) = E_3^\sigma(\Gamma)$	=	3.085 eV	$E_2^\sigma(K) = E_3^\sigma(K)$	=	10.318 eV
$E_4^\sigma(\Gamma) = E_5^\sigma(\Gamma)$	=	-2.931 eV	$E_4^\sigma(K)$	=	-8.570 eV
$E_6^\sigma(\Gamma)$	=	-17.833 eV	$E_5^\sigma(K) = E_6^\sigma(K)$	=	-14.247 eV
$E_1^\pi(\Gamma)$	=	14.843 eV	$E_1^\pi(K)$	=	0.000 eV
$E_2^\pi(\Gamma)$	=	-6.560 eV	$E_2^\pi(K)$	=	0.000 eV

A Anhang

Tabelle A.7: Die an den Symmetriepunkten Γ und K vorliegenden Eigenenergien, die sich aus der Lösung der erweiterten Eigenwertprobleme mit den Matrizen H_{p_z} und S_{p_z} beziehungsweise H_{sp^2} und S_{sp^2} ergeben. Dabei kennzeichnet das hochgestellte π die π -Bänder, die sich aus den Matrizen H_{p_z} und S_{p_z} ergeben. E^σ gibt die Eigenenergien der σ -Bänder aus den Matrizen H_{sp^2} und S_{sp^2} an. Die Bänder sind von hohen zu niedrigen Energien durchnummeriert. Der Energienullpunkt ist so gewählt, dass $E_p = 0$ eV gilt. Dabei ist $f = \sqrt{E_s^2 - 18EsV_{sp\sigma}S_{sp\sigma} + 18V_{sp\sigma}^2}$ eine Funktion, die nur von E_s , $V_{sp\sigma}$ und $S_{sp\sigma}$ abhängt.

Γ -Punkt		K-Punkt	
$E_1^\sigma(\Gamma)$	$= \frac{-E_s + 3V_{ss\sigma}}{3S_{ss\sigma} - 1}$	$E_1^\sigma(K)$	$= \frac{3(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})}{3(S_{pp\sigma} - S_{pp\pi}) + 2}$
$E_2^\sigma(\Gamma) = E_3^\sigma(\Gamma)$	$= \frac{3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})}{3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi}) + 2}$	$E_2^\sigma(K) = E_3^\sigma(K)$	$= \frac{E_s - 9V_{sp\sigma}S_{sp\sigma} + f}{-9S_{sp\sigma}^2 + 2}$
$E_4^\sigma(\Gamma) = E_5^\sigma(\Gamma)$	$= \frac{3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})}{3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi}) - 2}$	$E_4^\sigma(K)$	$= \frac{3(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})}{3(S_{pp\sigma} - S_{pp\pi}) - 2}$
$E_6^\sigma(\Gamma)$	$= \frac{E_s + 3V_{ss\sigma}}{3S_{ss\sigma} + 1}$	$E_5^\sigma(K) = E_6^\sigma(K)$	$= \frac{E_s - 9V_{sp\sigma}S_{sp\sigma} - f}{-9S_{sp\sigma}^2 + 2}$
$E_1^\pi(\Gamma)$	$= \frac{3V_{pp\pi}}{3S_{pp\pi} - 1}$	$E_1^\pi(K)$	$= 0$
$E_2^\pi(\Gamma)$	$= \frac{3V_{pp\pi}}{3S_{pp\pi} + 1}$	$E_2^\pi(K)$	$= 0$

A.3 Molybdändisulfid

Hier werden die bei den Berechnungen zum Molybdändisulfid aus dem Text ausgelagerten Zwischenschritte angegeben. In Kapitel A.3.1 sind alle relevanten Tabellen bei der Aufteilung in Zweizentrenintegrale nach Slater und Koster angegeben. In Kapitel A.3.2 sind die Tabellen bei zusätzlicher Hinzunahme der Parameter t_1 und t_{12} aufgeführt. Dabei sind jeweils die Tabellen mit den numerischen Energiewerten an den Symmetriepunkten sowie den bestimmten Fitparametern und die zur Berechnung der Matrixelemente benötigten Tabellen mit den Matrixelementen in Zweizentrennäherung (beziehungsweise mit hinzugenommenen Parametern t_1 und t_{12}) angegeben.

A.3.1 Aufteilung in Zweizentrenintegrale nach Slater und Koster

Tabelle A.8: Die an den Symmetriepunkten Γ und K vorliegenden Eigenenergien, die in [23] gegeben sind. Dabei sind die Energien analog zu den sich analytisch an den Symmetriepunkten ergebenden Energien benannt. (a), (b) und (c) geben an, an welche Energien die Bandstrukturen in Abbildung 3.11 und die Parameter in Tabelle A.9 angepasst wurden.

	Γ -Punkt		K-Punkt			
(a)	$E_1(\Gamma) = E_2(\Gamma)$	=	2.086 eV	$E_1(K) = E_2(K)$	=	0.861 eV
	$E_3(\Gamma)$	=	-1.034 eV	$E_3(K)$	=	-0.992 eV
(b),(c)	$E_1(\Gamma) = E_2(\Gamma)$	=	2.086 eV	$E_1(K) = E_2(K)$	=	2.257 eV
	$E_3(\Gamma)$	=	-1.034 eV	$E_3(K)$	=	-0.992 eV

Tabelle A.9: Die sich aus der Anpassung an die in [23] gegebenen Energiewerte ergebenden Fitparameter. Dabei gibt V die Zweizentrenintegrale in den Matrixelementen der Hamiltonmatrix an. Mit E_{z^2} und E_{xy} sind die Energieerwartungswerte des d_{z^2} - beziehungsweise der d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale bezeichnet. (a), (b) und (c) geben an, aus welchen Energiewerten in Tabelle A.8 sich die Parameter ergeben und welche Bandstrukturen in Abbildung 3.11 daraus folgen.

(a)	(b)	(c)
$E_{z^2} = -1.006 \text{ eV}$	$E_{z^2} = -1.006 \text{ eV}$	$E_{z^2} = -1.006 \text{ eV}$
$E_{xy} = 2.380 \text{ eV}$	$E_{xy} = 1.239 \text{ eV}$	$E_{xy} = 1.239 \text{ eV}$
$V_{dd\sigma} = -0.469 \text{ eV}$	$V_{dd\sigma} = -0.469 \text{ eV}$	$V_{dd\sigma} = 0.215 \text{ eV}$
$V_{dd\pi} = 0.384 \text{ eV}$	$V_{dd\pi} = 0.596 \text{ eV}$	$V_{dd\pi} = 0.140 \text{ eV}$
$V_{dd\delta} = 0.150 \text{ eV}$	$V_{dd\delta} = 0.150 \text{ eV}$	$V_{dd\delta} = -0.078 \text{ eV}$

Tabelle A.10: Die in den Matrixelementen der Hamiltonmatrix auftauchenden Integrale ausgedrückt durch Zweizentrenintegrale V für die Verbindungsvektoren $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5$ und \mathbf{R}_6 . Dabei beinhaltet der obere Teil der Tabelle die Matrixelemente auf der Diagonalen und der untere Teil der Tabelle die Matrixelemente, die nicht auf der Diagonalen liegen. In den Spalten stehen die zum Matrixelement gehörenden Integrale ausgedrückt durch Zweizentrenintegrale für den jeweiligen Verbindungsvektor.

Richtungsvektor	H_{z^2,z^2}	$H_{xy,xy}$	$H_{x^2-y^2,x^2-y^2}$
\mathbf{R}_1	$\frac{1}{4}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\delta}$	$V_{dd\pi}$	$\frac{3}{4}V_{dd\sigma} + \frac{1}{4}V_{dd\delta}$
\mathbf{R}_2	$\frac{1}{4}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\delta}$	$\frac{9}{16}V_{dd\sigma} + \frac{1}{4}V_{dd\pi} + \frac{3}{16}V_{dd\delta}$	$\frac{3}{16}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\pi} + \frac{1}{16}V_{dd\delta}$
\mathbf{R}_3	$\frac{1}{4}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\delta}$	$\frac{9}{16}V_{dd\sigma} + \frac{1}{4}V_{dd\pi} + \frac{3}{16}V_{dd\delta}$	$\frac{3}{16}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\pi} + \frac{1}{16}V_{dd\delta}$
\mathbf{R}_4	$\frac{1}{4}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\delta}$	$V_{dd\pi}$	$\frac{3}{4}V_{dd\sigma} + \frac{1}{4}V_{dd\delta}$
\mathbf{R}_5	$\frac{1}{4}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\delta}$	$\frac{9}{16}V_{dd\sigma} + \frac{1}{4}V_{dd\pi} + \frac{3}{16}V_{dd\delta}$	$\frac{3}{16}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\pi} + \frac{1}{16}V_{dd\delta}$
\mathbf{R}_6	$\frac{1}{4}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\delta}$	$\frac{9}{16}V_{dd\sigma} + \frac{1}{4}V_{dd\pi} + \frac{3}{16}V_{dd\delta}$	$\frac{3}{16}V_{dd\sigma} + \frac{3}{4}V_{dd\pi} + \frac{1}{16}V_{dd\delta}$
Richtungsvektor	$H_{z^2,xy}$	H_{z^2,x^2-y^2}	H_{xy,x^2-y^2}
\mathbf{R}_1	0	$\frac{\sqrt{3}}{4}(-V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})$	0
\mathbf{R}_2	$\frac{3}{8}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta})$	$\frac{\sqrt{3}}{8}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta})$	$\frac{\sqrt{3}}{16}V_{dd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{4}V_{dd\pi} + \frac{\sqrt{3}}{16}V_{dd\delta}$
\mathbf{R}_3	$\frac{3}{8}(-V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})$	$\frac{\sqrt{3}}{8}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta})$	$-\frac{\sqrt{3}}{16}V_{dd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4}V_{dd\pi} - \frac{\sqrt{3}}{16}V_{dd\delta}$
\mathbf{R}_4	0	$\frac{\sqrt{3}}{4}(-V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})$	0
\mathbf{R}_5	$\frac{3}{8}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta})$	$\frac{\sqrt{3}}{8}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta})$	$\frac{\sqrt{3}}{16}V_{dd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{4}V_{dd\pi} + \frac{\sqrt{3}}{16}V_{dd\delta}$
\mathbf{R}_6	$\frac{3}{8}(-V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})$	$\frac{\sqrt{3}}{8}(V_{dd\sigma} - V_{dd\delta})$	$-\frac{\sqrt{3}}{16}V_{dd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4}V_{dd\pi} - \frac{\sqrt{3}}{16}V_{dd\delta}$

A.3.2 Mit Hinzunahme zusätzlicher Parameter

Tabelle A.11: Die an den Symmetriepunkten Γ und K vorliegenden Eigenenergien, die in [23] gegeben sind. Dabei sind die Energien analog zu den sich analytisch an den Symmetriepunkten ergebenden Energien benannt.

Γ -Punkt		K-Punkt	
$E_1(\Gamma) = E_2(\Gamma)$	=	2.086 eV	$E_1(K)$ = 2.257 eV
			$E_2(K)$ = 0.861 eV
$E_3(\Gamma)$	=	-1.034 eV	$E_3(K)$ = -0.992 eV

Tabelle A.12: Die sich aus der Anpassung an die in [23] gegebenen Energiewerte ergebenden Fitparameter. Dabei gibt V die Zweizentrenintegrale in den Matrixelementen der Hamiltonmatrix an. Mit E_{z^2} und E_{xy} sind die Energieerwartungswerte des d_{z^2} - beziehungsweise der d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale bezeichnet und t_1 und t_{12} sind die zusätzlich hinzugenommenen Parameter.

E_{z^2}	=	-1.006 eV
E_{xy}	=	1.810 eV
$V_{dd\sigma}$	=	0.211 eV
$V_{dd\pi}$	=	-0.047 eV
$V_{dd\delta}$	=	-0.077 eV
t_1	=	0.252 eV
t_{12}	=	-0.165 eV

Tabelle A.13: Die in den Matrixelementen der Hamiltonmatrix auftauchenden Integrale ausgedrückt durch Zweizentrenintegrale V für die Verbindungsvektoren $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, \mathbf{R}_5$ und \mathbf{R}_6 nach Hinzunahme der zusätzlichen Parameter t_1 und t_{12} . Dabei beinhaltet die Tabelle nur die Matrixelemente, die nicht auf der Diagonalen liegen. Die Diagonalelemente bleiben unverändert wie in Tabelle A.10.

Richtungsvektor	$H_{z^2,xy}$	H_{z^2,x^2-y^2}	H_{xy,x^2-y^2}
\mathbf{R}_1	t_1	$\frac{\sqrt{3}}{4} (-V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})$	t_{12}
\mathbf{R}_2	$\frac{3}{8} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) + \frac{1}{2} t_1$	$\frac{\sqrt{3}}{8} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) - \frac{\sqrt{3}}{2} t_1$	$\frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\pi} + \frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\delta} - t_{12}$
\mathbf{R}_3	$\frac{3}{8} (-V_{dd\sigma} + V_{dd\delta}) - \frac{1}{2} t_1$	$\frac{\sqrt{3}}{8} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) - \frac{\sqrt{3}}{2} t_1$	$-\frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\pi} - \frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\delta} + t_{12}$
\mathbf{R}_4	$-t_1$	$\frac{\sqrt{3}}{4} (-V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})$	$-t_{12}$
\mathbf{R}_5	$\frac{3}{8} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) - \frac{1}{2} t_1$	$\frac{\sqrt{3}}{8} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) + \frac{\sqrt{3}}{2} t_1$	$\frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\pi} + \frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\delta} + t_{12}$
\mathbf{R}_6	$\frac{3}{8} (-V_{dd\sigma} + V_{dd\delta}) + \frac{1}{2} t_1$	$\frac{\sqrt{3}}{8} (V_{dd\sigma} - V_{dd\delta}) + \frac{\sqrt{3}}{2} t_1$	$-\frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{4} V_{dd\pi} - \frac{\sqrt{3}}{16} V_{dd\delta} - t_{12}$

Literatur

- [1] E. Y. Andrei, G. Li und X. Du. *Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport*. In: *Reports on Progress in Physics* 75.5 (2012), S. 056501. URL: <http://stacks.iop.org/0034-4885/75/i=5/a=056501>.
- [2] S. Bae u. a. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. In: *Nat Nano* 5.8 (2010), S. 574–578. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132>.
- [3] B. Radisavljevic u. a. *Single-layer MoS₂ transistors*. In: *Nat Nano* 6.3 (2011), S. 147–150. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
- [4] C. Lee u. a. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. In: *Science* 321.5887 (2008), S. 385–388. URL: <http://www.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstract>.
- [5] K. S. Novoselov u. a. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. In: *Science* 306.5696 (2004), S. 666–669. URL: <http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstract>.
- [6] L. Liao u. a. *High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate*. In: *Nature* 467.7313 (2010), S. 305–308. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature09405>.
- [7] M. I. Katsnelson. *Graphene: carbon in two dimensions*. In: *Materials Today* 10 (2007), S. 20 –27. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6).
- [8] K. F. Mak u. a. *Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor*. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), S. 136805. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [9] O. Lopez-Sanchez u. a. *Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂*. In: *Nat Nano* 8.7 (2013), S. 497–501. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.100>.
- [10] J. C. Slater und G. F. Koster. *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. In: *Phys. Rev.* 94 (1954), S. 1498–1524. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1498>.
- [11] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2, Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer, 2012.
- [12] A. P. Sutton. *Elektronische Struktur in Materialien*. VCH, 1996.
- [13] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3, Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 2010.
- [14] T. Frauenheim. *Vorlesung: Theoretische Physik 4, Quantenmechanik*. 2013.
- [15] F. Bloch. *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. In: *Zeitschrift für Physik* 52.7-8 (1929), S. 555–600. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01339455>.
- [16] E. Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [17] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Springer, 2008.
- [18] G. Grosso und G. P. Parravicini. *Solid State Physics*. Academic Press, 2003.
- [19] D. W. Srolovitz. *Solid State Physics, Essential Concepts*. Addison-Wesley, 2009.

Literatur

- [20] W. E. Pickett. "Tight Binding" Method: Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO). 2006. URL: <http://yclept.ucdavis.edu/course/240C/Notes/tb.pdf>.
- [21] R. M. Martin. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2011.
- [22] P.-O. Löwdin. *On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals*. In: *The Journal of Chemical Physics* 18.3 (1950), S. 365–375. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/18/3/10.1063/1.1747632>.
- [23] E. Cappelluti u. a. *Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS₂*. In: *Phys. Rev. B* 88 (2013), S. 075409. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.075409>.
- [24] P. Y. Yu und M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Springer, 2010.
- [25] H. Dambeck. *Auszeichnung für Graphen-Entdecker - Mit Klebeband zum Physik Nobelpreis*. (aufgerufen am 10.06.2014). 2010. URL: <http://www.spiegel.de/wissenschaft/mensch/auszeichnung-fuer-graphen-entdecker-mit-klebeband-zum-physik-nobelpreis-a-721370.html>.
- [26] R. Saito u. a. *Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀*. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 1804–1811. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.1804>.
- [27] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [28] K. S. Novoselov u. a. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. In: *Nature* 438.7065 (2005), S. 197–200.
- [29] G. Burkard. *Spintronik in Graphen*. In: *Physik Journal* (2014), S. 23 –39.
- [30] G.-B. Liu u. a. *Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides*. In: *Phys. Rev. B* 88 (2013), S. 085433. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085433>.