

Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science

Mn-Verunreinigungen in Graphen: Eine Tight Binding Modellierung

Yanick Sebastian Kind
geboren in Fairfield/Ohio/USA

2022

AG Anders
Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund

Erstgutachter: Prof. Dr. Anders
Zweitgutachter: Prof. Dr. Uhrig
Abgabedatum: 21. Juli 2022

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird eine einzelne Mangan-Verunreinigung in Graphen mittels eines Tight Binding Modells in einer nächsten-Nachbarn Näherung ohne die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen betrachtet. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf den Kopplungen zwischen den fünf $3d$ -Orbitalen des Mangans und den p_z -Orbitalen der drei umliegenden Kohlenstoffatome, welche mittels Slater-Koster-Integralen beschrieben werden. Das Ziel dieser Arbeit ist die Berechnung der Hybridisierungsfunktion der $3d$ -Orbitale des Mangans. Einerseits wird diese mittels Bewegungsleichungen für Greensche Funktionen ermittelt. Andererseits wird die Symmetrie des Problems mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen ausgenutzt, um die Hybridisierungsfunktion zu bestimmen. Dabei wird gezeigt, welche $3d$ -Orbitale mischen und es erfolgt der Nachweis eines effektiven Drei-Bänder Modells.

Abstract

In the present work a single mangan impurity in graphene will be discussed with a nearest neighbour Tight Binding model, where the Coulomb interaction will be neglected. Particular attention is paid to the coupling between the five $3d$ -orbitals of the manganese and the p_z -orbitals of the three surrounding carbon atoms, which will be described by Slater-Koster integrals. The aim of this thesis is the calculation of the hybridisation function of the $3d$ -orbitals of the manganese. One method is to use equations of motion for Green's functions. The hybridisation function is also determined by involving group theory to use the symmetry of the problem. In the process the mixing of the $3d$ -orbitals and a three band model will be verified.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Struktur von Graphen und der Störstelle	3
1.3	Eigenschaften von Graphen	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Greensche Funktionen	7
2.2	Tight Binding Modell	8
2.3	Slater-Koster-Integrale	9
3	Ergebnisse	11
3.1	Slater-Koster-Integrale	12
3.2	Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsgleichungen	13
3.3	Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation	18
3.4	Einfluss der Höhe des Mn	23
4	Zusammenfassung und Ausblick	25
A	Anhang	26
A.1	Berechnung der reziproken Gittervektoren	26
A.2	Berechnung der Dispersionsrelation von Graphen	26
	Literatur	28

1 Einleitung

1.1 Motivation

Motiviert wurde diese Arbeit durch den Artikel [11], aus welchem jegliche Informationen dieses Abschnitts entnommen wurden. In dem dort behandelten Experiment wird mittels ultra-niederenergetischer Ionenimplantation (*ultralow-energy ion implantation*) Mangan (Mn) in eine einzelne Graphenfehlstelle, wobei sich das Graphen auf einem Kupfersubstrat befindet, eingesetzt. Es wurden die Positionen des Mn im Bezug auf die Moiré-Superstruktur (Abbildung 1.1), die elektronischen und magnetischen Eigenschaften und die Konzentration der Mn-Defekte untersucht. Die Moiré-Superstruktur bildet sich aus, da die vertikale Ausrichtung zwischen dem Graphen und dem Kupfer kontinuierlich variiert.

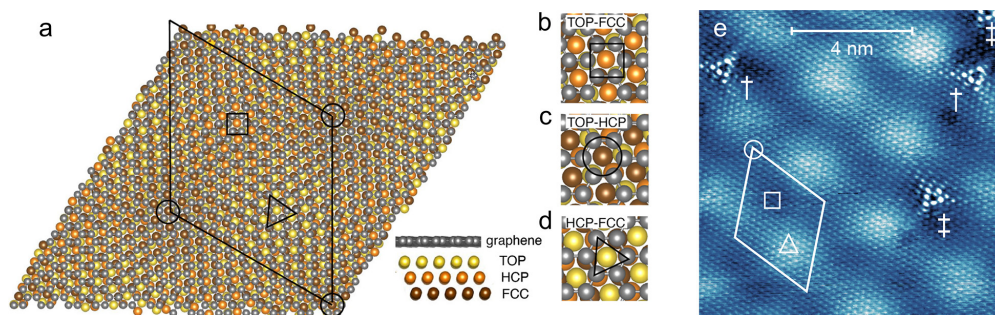


Abbildung 1.1: (a) zeigt die Moiré-Superstruktur. Durch kontinuierliche Variation der Ausrichtung zwischen dem Kupfer und dem Graphen entstehen Hochsymmetriepunkte bezüglich des Stapelns (b-d). Diese Hochsymmetriepunkte und somit auch die Moiré-Superstruktur können mittels Rastertunnelmikroskopie (RTM) visualisiert werden, womit eine zweidimensionale Periodizität ersichtlich wird (e). (Abbildung entnommen aus [11])

Graphen mit Mn-Störstellen eignet sich für die Untersuchung elektrischer und magnetischer Eigenschaften, da die Bänder bei einer Konzentration von ca. 0,04 % die Dirac-Eigenschaften beibehalten und es somit ein ideales System für das Studieren der Interaktion zwischen lokalen magnetischen Momenten und den Dirac-Elektronen (siehe Abschnitt 1.3) darstellt. Abbildung 1.1a zeigt die Probe auf atomarer Ebene,

worin auch die Moiré-Superstruktur deutlich wird. Die Stellen mit hoher Symmetrie bezüglich des Stapelns des Graphens auf dem Substrat werden in Abbildung 1.1b-d aufgezeigt. Diese bilden wiederum ein zweidimensionales Gitter (Abb. 1.1e). Aufgrund der kurzen Reichweite der Bindungen, welche Graphen charakterisiert, und des großen Radius von Mn im Vergleich zur Kohlenstoff-Fehlstelle (C-Fehlstelle) entweicht das Mn senkrecht zur Graphenebene. Es kann sich zwischen dem Graphen und dem Substrat oder zwischen dem Graphen und dem Vakuum (nach außen gerichtet) positionieren. Jedoch wurden mögliche nach außen gerichtete Anordnungen nur mit einer Häufigkeit, welche um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als die Häufigkeit der Anordnung mit dem Mn zwischen dem Graphen und dem Kupfersubstrat ist, beobachtet. Dies liegt daran, dass die Konfiguration mit dem nach außen gerichteten Mn eine höhere Energie aufweist und somit instabiler ist. Während das Mn zum Kupfersubstrat entweicht, nehmen die C um diese Störstelle herum eine nach außen gerichtete Position ein. Für die sechs verschiedenen Plätze des

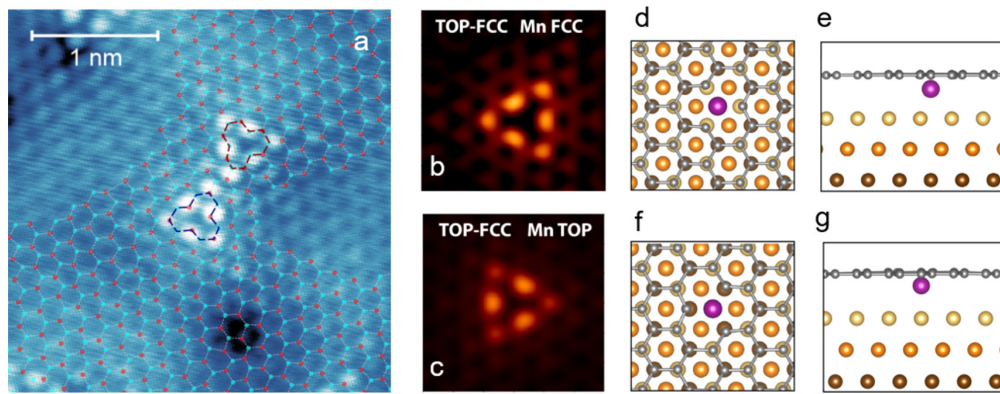


Abbildung 1.2: (a) zeigt eine RTM, in welcher ersichtlich wird, dass Mn in die beiden verschiedenen Untergitter von Graphen implantiert wurde. In der RTM äußern sich diese mittels dreieckigen Strukturen, welche zueinander gespiegelt liegen. (b,c) zeigen RTM simuliert mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) in einer TOP-FCC Region. In (b) liegt das Mn auf einem FCC und in (c) auf einem TOP Gitterplatz. (d,e) zeigen das Mn auf einem FCC und (f,g) zeigen es auf einem TOP Platz in der Graphenebene und seitlich davon. (Abbildung entnommen aus [11])

Mn (zwei Untergitter und drei Hochsymmetrieregionen) wurden DFT-Rechnungen für die Energien und die magnetischen Momente durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass diese Größen von dem lokalen Stapeln und dem Untergitter abhängen. Dadurch weisen manche Konfigurationen (z.B. Mn auf einem FCC Platz in einer TOP-FCC Region) eine geringere Energie und somit eine höhere Stabilität auf. Diese Tendenz zeigte sich ebenfalls in den RTM, wobei angemerkt werden muss, dass die Datenlage dazu nicht ausreicht, um verlässliche Ergebnisse zu erzielen.

1.2 Struktur von Graphen und der Störstelle

Graphen ist ein zweidimensionales, aus einer Atomschicht bestehendes Allotrop von C, dessen Struktur nur mit einer zwei-atomigen Basis (Atom A und B) beschrieben werden kann, da sonst keine Translationsinvarianz vorherrschen würde. Wird mit diesen inäquivalenten Atomen eine Basis gebildet, ergibt sich mit den Gittervektoren

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

ein zweidimensionales, hexagonales Gitter, welches die für Graphen typische Honigwabengitterstruktur besitzt, wie in Abbildung 1.3 zu sehen ist. Die Abstandsvektoren $\vec{\delta}_j(\varphi_j)$ der drei benachbarten B-Atome eines A-Atoms können mit Hilfe eines diskreten Drehwinkels $\varphi_j \in \{0, 2\pi/3, 4\pi/3\}$ angegeben werden (Abb. 1.3), so dass sich mit a als Gitterkonstante $\vec{\delta}_j(\varphi_j) = a(\sin(\varphi_j), \cos(\varphi_j))$ ergibt. Das Koordinatensystem kann so gelegt werden, so dass $\vec{\delta}_1$ auf der x -Achse liegt, womit sich die Abstandsvektoren mittels

$$\vec{\delta}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\delta}_2 = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}, \quad \vec{\delta}_3 = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

darstellen lassen. Wird nun aus dem Untergitter A ein C entfernt und dort Mn eingesetzt (Abb. 1.4), ändern sich die Abstandsvektoren, wobei es keinen Einfluss hat, auf welchem Untergitter das Mn implantiert wird. Die Änderung der Abstandsvektoren liegt, wie im vorigen Abschnitt 1.1 diskutiert, daran, dass das Manganatom zu groß ist und nicht in diese Stelle passt. Somit entweicht es aus der Ebene und besitzt eine z -Komponente. Diese Situation ist in Abbildung 1.4 sowohl in der Graphenebene (Abb. 1.4a) als auch in der seitlichen Ansicht (Abb. 1.4b) dargestellt. Die hinzukommende z -Komponente lässt sich mittels trigonometrischen Beziehungen

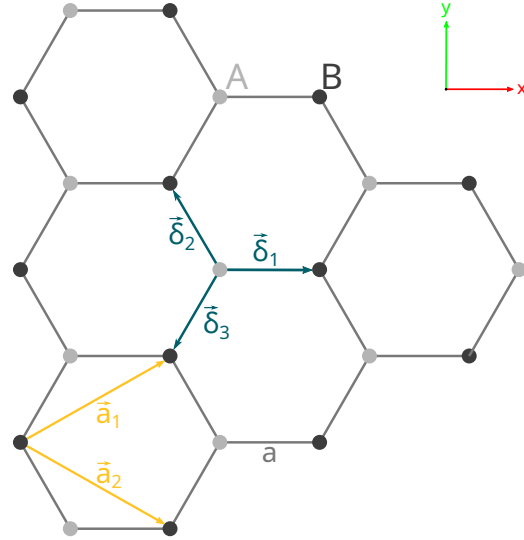


Abbildung 1.3: Das für Graphen typische Honigwabengitter. Die Kristallstruktur wird durch zwei Untergitter (A und B) und den Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beschrieben, wobei die drei nächsten Nachbarn, die einen Abstand von a (Gitterkonstante) haben, die Abstandsvektoren $\vec{\delta}_j$ besitzen.

zu $z = -\cot(\theta)$ bestimmen, womit die Abstandsvektoren durch

$$\vec{d}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \cot(\theta) \end{pmatrix}, \quad \vec{d}_2 = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \cot(\theta) \end{pmatrix}, \quad \vec{d}_3 = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \cot(\theta) \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

angegeben werden können. Wie bereits in Abbildung 1.4 angedeutet, wird im Folgenden angenommen, dass das Mn mittig von den nächsten Nachbarn liegt, so dass sich die x - und y -Komponente der Abstandsvektoren nicht ändern. Hierbei

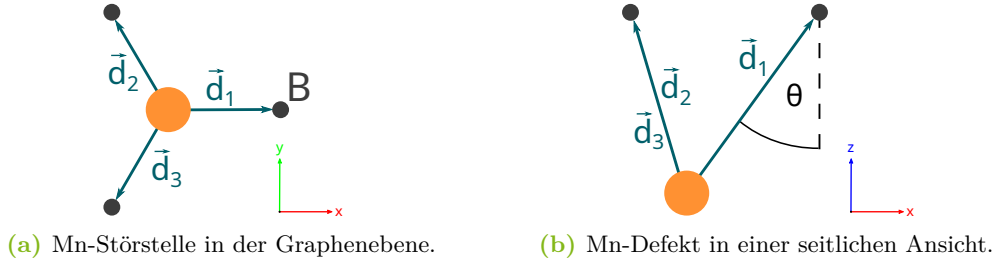


Abbildung 1.4: Darstellung der räumlichen Anordnung des Mn-Defekts aus verschiedenen Ansichten. Aus dem Untergitter A wurde ein C entfernt und Mn (orange) implantiert. Wie in Abschnitt 1.1 diskutiert, entweicht das Mn aus der Graphenebene.

ist es irrelevant, ob eine positive oder negative z -Komponente gewählt wird, da die Anordnung ohne Betrachtung des Kupfersubstrats spiegelsymmetrisch um die Graphenebene ist. Die z -Komponente wird negativ gewählt, damit dies konsistent mit dem Experiment aus Artikel [11] ist. Um die Bandstruktur beschreiben zu können, wird das reziproke Gitter, dessen Form ein um 90° gedrehtes Hexagon ist, benötigt [4]. Dazu ist in Abbildung 1.5 die erste Brillouin-Zone mit den reziproken Gittervektoren (Berechnung im Anhang A.1)

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

aufgezeigt.

Besonders die Eckpunkte, $\vec{K} = 2\pi/3\sqrt{3}a(\sqrt{3}, 1)$ und $\vec{K}' = 2\pi/3\sqrt{3}a(\sqrt{3}, -1)$, sind von hoher Relevanz, wie sich im folgenden Abschnitt herausstellt. In dieser Modellierung wird davon ausgegangen, dass Graphen komplett eben ist. In der Realität ist dem nicht so, da dem Mermin-Wagner Theorem[13] nach langwellige Fluktuationen die reichtweitige Ordnung von zweidimensionalen Kristallen zerstören, womit diese eine Krümmung aufweisen [6].

1.3 Eigenschaften von Graphen

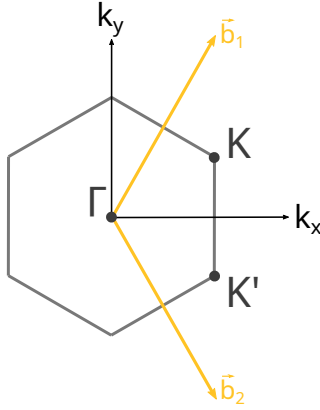


Abbildung 1.5: Erste Brillouin-Zone von Graphen. Eingezeichnet sind die reziproken Gittervektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 , der Γ -Punkt (Mitte der ersten Brillouin-Zone) und die beiden inäquivalenten Eckpunkte K und K'.

Der größte Teil der Bindungen von Graphen geht von den sp^2 -Hybridorbitalen aus, mit welchen ein C mit drei umliegenden Nachbarn in einer trigonalen und planaren Anordnung eine σ -Bindung eingeht [3]. Das dazu senkrecht stehende p -Orbital führt zu einer weiteren Bindung, der π -Bindung, so dass ein C mit einem der drei nächsten Nachbarn eine Doppelbindung eingeht. Dabei sorgt das σ -Band für die Robustheit der Gitterstruktur [3]. Aufgrund des Pauli-Prinzips sind diese Bänder voll gefüllt, welche somit ein sehr tiefes Valenzband formen [3]. Da jedes p -Orbital, welches senkrecht auf der Graphenebene steht, ein Elektron besitzt, ist das π -Band nur halb gefüllt, womit sich die Elektronen frei bewegen können [3, 9]. Dieses π -Band trägt auch mit einem sehr großen Anteil zu der Leitfähigkeit von Graphen bei [9]. Die Bandstruktur kann mittels eines Tight Binding Modells ermittelt werden, woraus unter der Annahme eines nächsten-

Nachbarn Hüpfens die Dispersionsrelation

$$\varepsilon_{\vec{k}} \propto \pm \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}ak_y) + 2 \cos\left(\frac{3}{2}ak_x + \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right) + 2 \cos\left(\frac{3}{2}ak_x - \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}$$

folgt (die Rechnung dazu befindet sich im Anhang A.2). Das negative bzw. positive Vorzeichen gehört zu dem Valenz- (π) bzw. Leitungsband (π^*) [3]. Das Valenz- und Leitungsband berühren sich in zwei inäquivalenten Punkten der ersten Brillouin-Zone K und K' (Abb. 1.5), welche auch Dirac-Punkte genannt werden [18]. Wird die Dispersionsrelation um diese beiden Punkte bis zur ersten Ordnung entwickelt, so dass

$$\varepsilon_{\vec{k}} \propto \pm |\vec{k}| \quad (1.3)$$

folgt, besitzt diese in der Nähe der beiden Punkte die Form eines Kegels (sog. *Dirac cone*) [2, 18]. Jedoch verschwindet die Zustandsdichte in diesen Punkten, wodurch Graphen als ein bandlückenloser Halbleiter mit einer verschwindenden Zustandsdichte am Fermi-Niveau gesehen werden kann [18]. Aufgrund dieser linearen Dispersion können die Elektronen durch die masselose Dirac-Gleichung beschrieben werden,

wobei sich die Elektronen (in dem Fall sog. Dirac-Elektronen) mit der Fermigeschwindigkeit v_F statt der Lichtgeschwindigkeit c fortbewegen, dessen Verhältnis $v_F/c \approx 1/300$ ist [2]. Dies führt zu einer sehr hohen Ladungsträgerbeweglichkeit [19]. Ein Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Graphenbänder auf die $3d$ Elektronen des Mn, da es in dem Experiment, beschrieben in [11], Hinweise auf einen Kondo-Effekt gibt. Graphen ist ebenfalls aufgrund seiner makroskopischen Eigenschaften von großem Interesse und ein aktuelles Forschungsthema. Einerseits ist die Dichte mit $0,77 \text{ mg/m}^2$ extrem gering, obwohl Graphen eine hundertfache Stärke von Stahl bei der selben Dicke aufweist [9]. Andererseits ist Graphen das bisher bekannte, am besten leitende Material bei Raumtemperatur mit einer Leitfähigkeit von 10^6 S/m [9].

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Greensche Funktionen

Die Greensche Funktion ist für zwei beliebige Operatoren A und B mit der zeitlichen Entwicklung

$$A(\tau) = e^{H\tau} A_S e^{-H\tau}, \quad B(\tau') = e^{H\tau'} B_S e^{-H\tau'} \quad (2.1)$$

definiert als

$$G_{A,B}(\tau, \tau') = -\frac{1}{\hbar} \langle T_s (A(\tau) B(\tau')) \rangle \quad (2.2)$$

$$= -\frac{1}{\hbar} (\langle A(\tau) B(\tau') \rangle \Theta(\tau - \tau') + s \langle B(\tau') A(\tau) \rangle \Theta(\tau' - \tau)) , \quad (2.3)$$

wobei $\tau = it$ eine komplexwertige Zeit und t die gewöhnliche, reelle Zeit, H der Hamiltonoperator, A_S ein Operator im Schrödingerbild, T_s der Zeitordnungsoperator, $\langle \dots \rangle$ ein Erwartungswert und $\Theta(\tau' - \tau)$ die Heaviside-Funktion ist [1, 7]. Der Parameter s sorgt mit $s = +1$ für bosonische bzw. $s = -1$ für fermionische Operatoren für das richtige Vorzeichen [1, 7]. Der Erwartungswert eines Operators A ist bezüglich der großkanonischen Gesamtheit durch

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp}(e^{-\beta H} A)$$

gegeben [7]. Die Zustandssumme Z stellt dabei einen Normierungsfaktor dar. In Gleichung (2.1) wurde das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum \hbar bereits auf eins gesetzt, was in den folgenden Abschnitten beibehalten wird. Da in dieser Arbeit nur fermionische Systeme betrachtet werden, wird s ab jetzt ohne weitere Bemerkungen auf -1 gesetzt. Die zeitliche Entwicklung eines Operators $A(\tau)$ ist gemäß der Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} A(\tau) = i[H, A] \iff \frac{\partial}{\partial \tau} A(\tau) = [H, A] \quad (2.4)$$

festgelegt. Für die hier behandelte Modellierung ist die Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion (2.3) von großer Bedeutung, welche mittels partieller Ableitung

nach der Zeit gewonnen werden kann [7]. Somit folgt

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \tau} G_{A,B}(\tau, \tau') &= - \left\langle \frac{\partial}{\partial \tau} A(\tau) B(\tau') \right\rangle \Theta(\tau - \tau') - \langle A(\tau) B(\tau') \rangle \delta(\tau - \tau') \\
 &\quad + \left\langle B(\tau') \frac{\partial}{\partial \tau} A(\tau) \right\rangle \Theta(\tau' - \tau) - \langle B(\tau') A(\tau) \rangle \delta(\tau' - \tau) \\
 &= - \langle [H, A] B(\tau') \rangle \Theta(\tau - \tau') - \langle A(\tau) B(\tau') \rangle \delta(\tau - \tau') \\
 &\quad + \langle B(\tau') [H, A] \rangle \Theta(\tau' - \tau) - \langle B(\tau') A(\tau) \rangle \delta(\tau' - \tau) \\
 &= G_{[H,A],B}(\tau, \tau') - \langle \{A, B\} \rangle \delta(\tau - \tau') .
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Dabei ist $\delta(\tau - \tau') = \delta(\tau' - \tau)$ die Deltadistribution als Ableitung der Heaviside-Funktion und $\{A, B\} = AB + BA$ der Antikommutator. In der dritten Zeile wurde Gleichung (2.4) ausgenutzt. Um algebraisch anstatt mit Differentialen rechnen zu können, wird die Bewegungsgleichung (2.5) fouriertransformiert, womit sich

$$z G_{A,B}(z) = \langle \{A, B\} \rangle - G_{[H,A],B}(z) \tag{2.6}$$

ergibt [1]. Die Variable z ist eine komplexwertige Frequenz. Eine wichtige Eigenschaft der Greenschen Funktion ist die Linearität, aus welcher mit $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$

$$G_{(\alpha A + \beta B),C} = \alpha G_{A,C} + \beta G_{B,C}$$

folgt.

2.2 Tight Binding Modell

In der Tight Binding Näherung wird von stark gebundenen, lokalisierten Elektronen ausgegangen [5]. Dazu wird der volle Hamiltonian eines Elektrons im Festkörper

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2M} + \sum_{j\alpha} v(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) = \frac{\vec{p}^2}{2M} + v_{\vec{R}}(\vec{r}) \tag{2.7}$$

betrachtet [5]. Der Vektor \vec{R}_α ist die Position der Atome innerhalb der Einheitszelle mit dem Gittervektor \vec{l}_j , während $\vec{p} = -i\vec{\nabla}$ der Impulsoperator, M die Masse des Elektrons und $v_{\vec{R}}(\vec{r})$ mit \vec{r} als Ortsvektor das Potential von den Atomen in dem Festkörper, was auf das betrachtete Elektron wirkt, ist. Mittels des Wellenvektors \vec{k} lassen sich aus den lokalen atomaren Wellenfunktionen $\Psi_{lm}(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha)$ mit l und m als lokale Drehimpulsquantenzahlen Blochzustände

$$\Psi_{lm}^\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k}\vec{l}_j} \Psi_{lm}(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) \tag{2.8}$$

konstruieren, welche die Gitterperiodizität besitzen [14]. Für die Tight Binding Modellierung werden die Matrixelemente des Hamiltonians (2.7) benötigt, welche sich in der Blochbasis durch

$$\langle \Psi_{lm}^\alpha(\vec{k}) | H | \Psi_{l'm'}^{\alpha'}(\vec{k}) \rangle = \varepsilon_{lm,l'm'}^{\alpha\alpha'} \langle \Psi_{lm}^\alpha(\vec{k}) | \Psi_{l'm'}^{\alpha'}(\vec{k}) \rangle - \frac{1}{N} \sum_{j\alpha \neq j'\alpha'} e^{i\vec{k}(\vec{l}_{j'} - \vec{l}_j)} t_{lm,l'm'}^{j\alpha,j'\alpha'}$$

errechnen lassen [5, 14]. Die Orbitalenergien im Kristallfeld sind durch $\varepsilon_{lm,l'm'}^{\alpha\alpha'}$ gegeben [14]. Dabei gilt

$$t_{lm,l'm'}^{j\alpha,j'\alpha'} = - \int d^3r \bar{\Psi}_{lm}(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) (v_{\vec{R}}(\vec{r}) - v(\vec{r} - \vec{l}_{j'} - \vec{R}_{\alpha'})) \Psi_{l'm'}(\vec{r} - \vec{l}_{j'} - \vec{R}_{\alpha'}) ,$$

wobei im stark lokalisierten Fall die Dreizentren-Beiträge vernachlässigt werden können und nur noch das Zweizentren-Integral

$$t_{lm,l'm'}^{j\alpha,j'\alpha'} = - \int d^3r \bar{\Psi}_{lm}(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) v(\vec{r} - \vec{l}_j - \vec{R}_\alpha) \Psi_{l'm'}(\vec{r} - \vec{l}_{j'} - \vec{R}_{\alpha'})$$

übrig bleibt [14]. Dieses Zweizentren-Integral ist das für das Tight Binding Modell typische Hüpfmatrixelement. Damit kann der Tight Binding Hamiltonian in zweiter Quantisierung durch

$$H = - \sum_{jj'} \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{l'l'} \sum_{mm'} t_{lm,l'm'}^{j\alpha,j'\alpha'} c_{jlm\alpha}^\dagger c_{j'l'm'\alpha'} \quad (2.9)$$

angegeben werden [1]. Dabei vernichtet(erzeugt) der Operator $c_{jlm\alpha}^\dagger (c_{jlm\alpha})$ ein Elektron in einem Orbital mit den Drehimpulsquantenzahlen l und m innerhalb der Einheitszelle j am Platz α . Je nach Modellannahme läuft die Summe dann über z.B. nächste oder übernächste Nachbarn.

2.3 Slater-Koster-Integrale

Die Slater-Koster-Integrale (SK-Integrale) sind für zwei Orbitale definiert als

$$E_{lm,l'm'} = \int d^3r \bar{\Psi}_{lm}(\vec{r} - \vec{d}) V(\vec{r} - \vec{d}) \Psi_{l'm'}(\vec{r}) , \quad (2.10)$$

worin schon erkenntlich wird, dass diese nur von dem Abstand \vec{d} abhängen [14]. Hierbei ist $\Psi_{lm}(\vec{r})$ wieder die atomare Wellenfunktion und $V(\vec{r})$ das Potential am Ort \vec{r} [14]. Anstatt komplexe Orbitale werden hierbei die realen Orbitale verwendet. Die SK-Integrale können wiederum in einige unabhängige Integrale $V_{ll'\eta}$ zerlegt werden, welche sich durch die Drehimpulsquantenzahl l bzw. l' , sowie den Bindungen

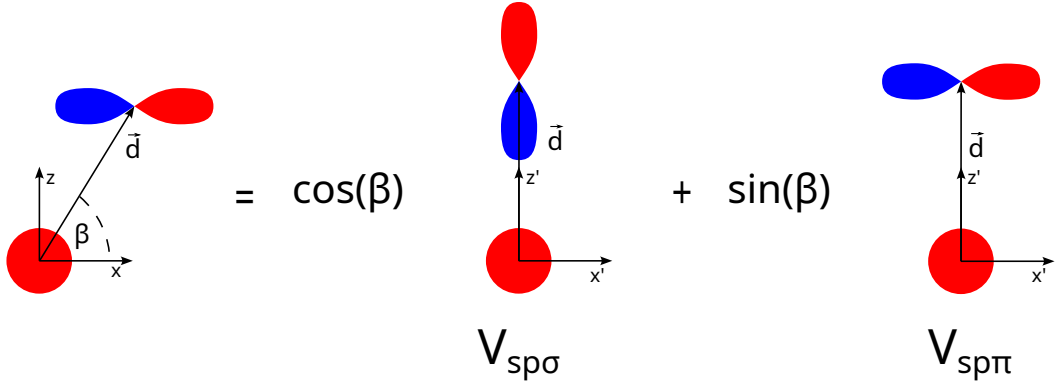


Abbildung 2.1: Aufteilung eines allgemeinen s - p Zweizentren-Integrals in die Integrale $V_{sp\sigma}$ und $V_{sp\pi}$ der zugehörigen Symmetrie.

$\eta \in \{\sigma, \pi, \delta\}$ unterscheiden [17]. Als Beispiel würde sich bei dem Überlapp zwischen einem s - und p_x -Orbital das Integral in zwei SK-Integrale, $V_{sp\sigma}$ und $V_{sp\pi}$, aufteilen (Abb. 2.1). Dazu wird das p_x -Orbital in ein p_z - und ein p_x -Orbital zerlegt, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist [14, 17]. Der Anteil der Bindung, ausgehend von dem p_z -Orbital, geht in das Integral $V_{sp\sigma}$ ein, während der Anteil von dem p_x -Orbital das Integral $V_{sp\pi}$ bildet. Jedoch verschwindet das Integral $V_{sp\pi}$ in diesem Beispiel aufgrund der Symmetrie [14]. Im Allgemeinen sind die SK-Integrale (2.10) durch die Zerlegung in die einzelnen Integrale $V_{ll'\eta}$ mit Vorfaktoren (siehe [15]), den Richtungskosinus, gegeben [14]. Die Richtungskosinus

$$l = \frac{\vec{d} \cdot \hat{x}}{|\vec{d}|}, \quad m = \frac{\vec{d} \cdot \hat{y}}{|\vec{d}|}, \quad n = \frac{\vec{d} \cdot \hat{z}}{|\vec{d}|} \quad (2.11)$$

sind die Projektionen des normierten Abstandsvektors auf die Einheitsvektoren \hat{x} , \hat{y} und \hat{z} [14]. Wurden diese bestimmt, können die Integrale $V_{ll'\eta}$ als z.B. Fitparameter oder empirische Werte fungieren. Werden die Orbitalindizes vertauscht (z.B. $E_{z,xy} \rightarrow E_{xy,z}$), erhalten die Richtungskosinus ein negatives Vorzeichen, d.h. $(l, m, n) \rightarrow (-l, -m, -n)$ [15].

3 Ergebnisse

Der Hamiltonian des betrachteten Graphens mit Mn-Defekt bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und des Elektronenspins lautet

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_{\text{Def}} + H_{\text{Kop}} \\
 &= -t \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left(c_{\text{A}, \vec{l}_i}^\dagger c_{\text{B}, \vec{l}_i + \vec{\delta}_j} + c_{\text{B}, \vec{l}_i + \vec{\delta}_j}^\dagger c_{\text{A}, \vec{l}_i} \right) + \sum_{m=1}^5 \varepsilon_m d_m^\dagger d_m \\
 &\quad + \sum_{m=1}^5 \sum_{j=1}^3 \left(V_{mj} d_m^\dagger c_{\text{B}, \vec{l} + \vec{\delta}_j} + \bar{V}_{mj} c_{\text{B}, \vec{l} + \vec{\delta}_j}^\dagger d_m \right). \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Die Summation über N Einheitszellen in dem Term H_0 läuft nur über nächste Nachbarn. Der Vernichter(Erzeuger) c_{A, \vec{l}_i} ($c_{\text{A}, \vec{l}_i}^\dagger$) vernichtet(erzeugt) ein Elektron im p_z -Orbital eines C auf dem Untergitter A mit dem Gittervektor \vec{l}_i , während der Vernichter(Erzeuger) $c_{\text{B}, \vec{l}_i + \vec{\delta}_j}$ ($c_{\text{B}, \vec{l}_i + \vec{\delta}_j}^\dagger$) ein Elektron im p_z -Orbital eines C auf dem Untergitter B, welches der nächste Nachbar eines C auf dem Untergitter A ist, vernichtet(erzeugt). Der Vektor $\vec{\delta}_j$ ist der nächste-Nachbar Abstandsvektor (siehe Gl. (1.1) und Abb. 1.3). Damit wird mit dem Hüpfparameter t das Hüpfen zwischen nächsten Nachbarn des ungestörten Graphengitters beschrieben. Aufgrund der Periodizität und der ausschließlichen Betrachtung des Hüpfens zwischen p_z -Orbitalen ist der Hüpfparameter t für alle Summanden gleich. Die Störstelle wird mit dem Hamiltonian H_{Def} beschrieben. Der Vernichter(Erzeuger) d_m (d_m^\dagger) vernichtet(erzeugt) dabei ein Elektron in dem m -ten $3d$ -Orbital des Mn mit der Orbitalenergie ε_m [1]. In dem letzten Term des Hamiltonians, H_{Kop} , wird die Kopplung der $3d$ -Orbitale des Mn und den p_z -Orbitalen der drei umliegenden C (siehe Abbildung 1.4) aufgefasst. Dabei sitzt das Mn auf dem Untergitter A mit dem Gittervektor \vec{l} , weswegen die Summe über j mit $j \in \{1, 2, 3\}$ über die nächsten Nachbarn zu diesem Gitterplatz \vec{l} läuft. Die auftretenden Hüpfparameter sind nicht wie zuvor bei H_0 für alle Summanden gleich, da fünf verschiedene Orbitale des Mn und die verschiedenen räumlichen Anordnungen der drei umliegenden C einen Einfluss haben. Somit bezeichnet V_{mj} das SK-Integral für das Hüpfen zwischen dem m -ten $3d$ -Orbital des Mn und dem p_z -Orbital des j -ten benachbarten C. Da die SK-Integrale reell sind, folgt $\bar{V}_{mj} = V_{mj}$. Auf welchem Gitterplatz das Mn sitzt, wurde hierbei mit dem beliebigen Gittervektor \vec{l} variabel gelassen. Jedoch macht es in dieser Modellierung keinen Unterschied, welche Position

das Mn einnimmt, wie sich im Verlauf der Berechnung auch zeigt. Sofern es eindeutig ist, wird im Folgenden auf explizite Angabe des Startwerts des Laufindex und der oberen Grenze bei Summationen verzichtet.

3.1 Slater-Koster-Integrale

Zur Berechnung der SK-Integrale werden die Richtungskosinus (2.11) benötigt. Der Betrag des Abstandsvektors (siehe Abschnitt 1.2) für das j -te der drei umliegenden C um das Mn ist durch

$$|\vec{d}_j| = a\sqrt{\cos^2(\varphi_j) + \sin^2(\varphi_j) + \cot^2(\theta)} = a\sqrt{1 + \cot^2(\theta)} = \frac{a}{\sin(\theta)} \quad (3.2)$$

gegeben. In Gleichung (3.2) wurde zur Vereinfachung des Abstands die trigonometrische Beziehung $\sin(\theta)^{-1} = \sqrt{1 + \cot^2(\theta)}$ mit der Beschränkung $\theta \in (0, \pi/2]$ ausgenutzt [8]. Diese Beschränkung ist jedoch gerechtfertigt, da das Mn nur unterhalb des Graphens und mittig von den drei umliegenden C betrachtet wird. Es werden die SK-Integrale wie z.B. $E_{z,xy}$ und nicht $E_{xy,z}$ betrachtet. Jedoch zeigen die Abstandsvektoren \vec{d}_j (Gl. (1.2), Abb. 1.4) von dem Mn zu den umliegenden C. Somit muss die Ersetzung $(l, m, n) \rightarrow (-l, -m, -n)$, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, durchgeführt werden, wodurch die Richtungskosinus ein negatives Vorzeichen erhalten. Die Skalarprodukte ausgewertet und der Abstand eingesetzt ergibt

$$l = -\cos(\varphi_j) \sin(\theta) , \quad m = -\sin(\varphi_j) \sin(\theta) , \quad n = -\cot(\theta) \sin(\theta) = -\cos(\theta) .$$

Diese Ausdrücke für die Richtungskosinus werden in die SK-Integrale (entnommen aus [15]) für die Kopplung zwischen den drei umliegenden p_z -Orbitale der C und den fünf $3d$ -Orbitalen des Mn eingesetzt, so dass sich die Werte in Tabelle 3.1 ergeben. Um Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wurden die von dem Winkel θ abhängigen Koeffizienten zu

$$\begin{aligned} b &:= -\sin^2(\theta) \cos(\theta) & f &:= -\cos^2(\theta) \sin(\theta) \\ h &:= -\sin(\theta)(1 - 2\cos^2(\theta)) & q &:= -\cos^3(\theta) + \frac{1}{2}\sin^2(\theta) \cos(\theta) \end{aligned} \quad (3.3)$$

definiert.

Tabelle 3.1: SK-Integrale für den Überlapp der p_z -Orbitale des j -ten umliegenden C und der fünf $3d$ -Orbitale des Mn in Abhängigkeit des Winkels θ .

	j -tes C		
	1	2	3
$E_{z,xy}$	0	$-\frac{3}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{2}bV_{pd\pi}$	$\frac{3}{4}bV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{2}bV_{pd\pi}$
$E_{z,xz}$	$\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + hV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}fV_{pd\sigma} - \frac{1}{2}hV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}fV_{pd\sigma} - \frac{1}{2}hV_{pd\pi}$
$E_{z,zy}$	0	$\frac{3}{2}fV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{2}hV_{pd\pi}$	$-\frac{3}{2}fV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{2}hV_{pd\pi}$
$E_{z,3z^2-r^2}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$	$qV_{pd\sigma} + \sqrt{3}bV_{pd\pi}$
E_{z,x^2-y^2}	$\frac{\sqrt{3}}{2}bV_{pd\sigma} - bV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{1}{2}bV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{1}{2}bV_{pd\pi}$

3.2 Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsgleichungen

In diesem Abschnitt wird die Hybridisierungsfunktion mittels Bewegungsgleichungen für Greensche Funktionen ermittelt. Dafür werden die Fourier-transformierten p_z -Orbitale in den Hamiltonian (3.1) eingesetzt. Anschließend kann die Hybridisierungsfunktion $\underline{\underline{A}}$ aus der Inversen der Matrix der Greenschen Funktionen $\underline{\underline{G}}$ abgelesen werden.

Aufgrund der Gitterperiodizität kann für die Operatoren c_{A,\vec{l}_i} und $c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j}$ aus Gleichung (3.1) eine Fouriertransformation der Form

$$c_{A,\vec{l}_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}, \quad c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.BZ} e^{i\vec{k}(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}} \quad (3.4)$$

angesetzt werden. Dabei sind $c_{A,\vec{k}}$ bzw. $c_{B,\vec{k}}$ die Fourier-transformierten p_z -Orbitale auf dem Untergitter A bzw. B und \vec{k} der Wellenvektor [1]. Die \vec{k} -Werte werden aus der ersten Brillouin-Zone genommen [1]. Damit lässt sich der Hamiltonian des ungestörten Graphens zu

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{t}{N} \sum_{ij} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} (e^{-i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}^\dagger e^{i\vec{k}'(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}'} + e^{-i\vec{k}'(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}'}^\dagger e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}) \\ &= -\frac{t}{N} \sum_{ij} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} (e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{l}_i} e^{i\vec{k}'\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}'} + e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{l}_i} e^{-i\vec{k}'\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{A,\vec{k}}) \\ &= -t \sum_{j\vec{k}} (e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

3 Ergebnisse

umschreiben. In dem letzten Schritt wurde $\sum_i^N e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{l}_i} = \sum_i^N e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{l}_i} = N\delta_{\vec{k},\vec{k}'}$ ausgenutzt, so dass die Summe über \vec{k}' verschwindet. In H_{Kop} werden die transformierten Erzeuger ohne weitere Vereinfachungen eingesetzt, so dass der Gesamthamiltonian zu

$$H = -t \sum_{j\vec{k}} (e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}}) + \sum_m \varepsilon_m d_m^\dagger d_m \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} (V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d_m^\dagger c_{B,\vec{k}} + V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}^\dagger d_m)$$

bestimmt werden kann. Nun können Einträge der Matrix \underline{G} , welche die gesuchten Greenschen Funktionen sind, mit Hilfe der Bewegungsgleichung (2.6)

$$zG_{d_m, d_m'}(z) = \langle \{d_m, d_m'\} \rangle - G_{[H, d_m], d_m'}(z) \quad (3.6)$$

bestimmt werden. Da sich das Argument der Greenschen Funktionen nicht ändert, wird im Folgenden darauf verzichtet, das Argument mit anzugeben. Der Kommutator $[H, d_m]$ wird aufgrund der Linearität in drei einzelne Kommutatoren unterteilt, so dass

$$[H, d_m] = [H_0, d_m] + [H_{\text{Def}}, d_m] + [H_{\text{Kop}}, d_m]$$

berechnet werden muss. Somit lautet der gesamte Kommutator

$$[H, d_m] = -t \sum_{j\vec{k}} \left(e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \left[c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}}, d_m \right] + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} \left[c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}}, d_m \right] \right) \\ + \sum_{m'} \varepsilon_{m'} \left[d_{m'}^\dagger d_{m'}, d_m \right] \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m'j\vec{k}} \left(V_{m'j} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \left[d_{m'}^\dagger c_{B,\vec{k}}, d_m \right] + V_{m'j} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \left[c_{B,\vec{k}}^\dagger d_{m'}, d_m \right] \right) . \quad (3.7)$$

Die Kommutatoren werden im Folgenden separat ausgerechnet, damit diese hinterher nur noch eingesetzt werden müssen. Für den ersten Kommutator folgt

$$\left[c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}}, d_m \right] = c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} d_m - d_m c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} = -c_{A,\vec{k}}^\dagger d_m c_{B,\vec{k}} + c_{A,\vec{k}}^\dagger d_m c_{B,\vec{k}} = 0 . \quad (3.8)$$

Bei dem Kommutator $\left[c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}}, d_m \right]$ ist die Vorgehensweise und das Ergebnis gleich, so dass auf ein explizites Vorrechnen verzichtet wird. Weiterhin wird

$$\left[d_{m'}^\dagger d_{m'}, d_m \right] = d_{m'}^\dagger d_{m'} d_m - d_m d_{m'}^\dagger d_{m'} = -d_{m'}^\dagger d_m d_{m'} - \delta_{mm'} d_{m'} + d_{m'}^\dagger d_m d_{m'} \\ = -\delta_{mm'} d_{m'}$$

berechnet. Die Kommutatoren mit den Operatoren in H_{Kop} ergeben

$$\begin{aligned} [d_{m'}^\dagger c_{\text{B},\vec{k}}, d_m] &= d_{m'}^\dagger c_{\text{B},\vec{k}} d_m - d_m d_{m'}^\dagger c_{\text{B},\vec{k}} = -d_{m'}^\dagger d_m c_{\text{B},\vec{k}} - \delta_{mm'} c_{\text{B},\vec{k}} + d_{m'}^\dagger d_m c_{\text{B},\vec{k}} \\ &= -\delta_{mm'} c_{\text{B},\vec{k}} \end{aligned}$$

und

$$[c_{\text{B},\vec{k}}^\dagger d_{m'}, d_m] = c_{\text{B},\vec{k}}^\dagger d_{m'} d_m - d_m c_{\text{B},\vec{k}}^\dagger d_{m'} = -c_{\text{B},\vec{k}}^\dagger d_m d_{m'} + c_{\text{B},\vec{k}}^\dagger d_m d_{m'} = 0. \quad (3.9)$$

Werden nun alle eben berechneten Kommutatoren in (3.7) eingesetzt, folgt mittels Auswertung der Kronecker-Delta

$$\begin{aligned} [H, d_m] &= -\sum_{m'} \varepsilon_{m'} \delta_{mm'} d_{m'} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m' j \vec{k}} V_{m' j} e^{i\vec{k}(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} \delta_{mm'} c_{\text{B},\vec{k}} \\ &= -\varepsilon_m d_m - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j \vec{k}} V_{m j} e^{i\vec{k}(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} c_{\text{B},\vec{k}}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die Summationen über m' sind in Gleichung (3.10) aufgrund der Kronecker-Delta entfallen. Der somit berechnete Kommutator kann in die ursprüngliche Bewegungsgleichung (3.6) eingesetzt werden, woraus mit $\langle \{d_m, d_{m'}^\dagger\} \rangle = \delta_{mm'}$ und Gleichung (3.10)

$$\begin{aligned} z G_{d_m, d_{m'}^\dagger} &= \delta_{mm'} + \varepsilon_m G_{d_m, d_{m'}^\dagger} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j \vec{k}} V_{m j} e^{i\vec{k}(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} G_{c_{\text{B},\vec{k}}, d_{m'}^\dagger} \\ \Leftrightarrow (z - \varepsilon_m) G_{d_m, d_{m'}^\dagger} &= \delta_{mm'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j \vec{k}} V_{m j} e^{i\vec{k}(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} G_{c_{\text{B},\vec{k}}, d_{m'}^\dagger} \end{aligned} \quad (3.11)$$

folgt, da der Antikommutator das Kronecker-Delta $\delta_{mm'}$ ergibt und der Erwartungswert von einer Konstanten die Konstante selbst ist. In Gleichung (3.11) kommt die Greensche Funktion $G_{c_{\text{B},\vec{k}}, d_{m'}^\dagger}$ vor, so dass diese ebenfalls bestimmt werden muss, wofür

$$\begin{aligned} [H, c_{\text{B},\vec{k}}] &= -t \sum_{j \vec{k}'} \left(e^{i\vec{k}' \vec{\delta}_j} [c_{\text{A},\vec{k}'}^\dagger c_{\text{B},\vec{k}'} c_{\text{B},\vec{k}}] + e^{-i\vec{k}' \vec{\delta}_j} [c_{\text{B},\vec{k}'}^\dagger c_{\text{A},\vec{k}'} c_{\text{B},\vec{k}}] \right) \\ &\quad + \sum_m \varepsilon_m [d_m^\dagger d_m, c_{\text{B},\vec{k}}] \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m j \vec{k}'} \left(V_{m j} e^{i\vec{k}'(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} [d_m^\dagger c_{\text{B},\vec{k}'} c_{\text{B},\vec{k}}] + V_{m j} e^{-i\vec{k}'(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} [c_{\text{B},\vec{k}'}^\dagger d_m, c_{\text{B},\vec{k}}] \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

benötigt wird. Mit derselben Vorgehensweise wie in (3.8) und (3.9) verschwinden die Kommutatoren, die kein $c_{\text{B},\vec{k}'}^\dagger$ enthalten, da die Operatoren ohne Berücksichtigung

3 Ergebnisse

der Kommutatorrelation $\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}$ verschoben werden können. Somit bleiben nur noch

$$\begin{aligned} [c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{A,\vec{k}'}, c_{B,\vec{k}}] &= c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{A,\vec{k}'} c_{B,\vec{k}} - c_{B,\vec{k}} c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{A,\vec{k}'} \\ &= -c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{B,\vec{k}} c_{A,\vec{k}'} - \delta_{\vec{k}\vec{k}'} c_{A,\vec{k}'} + c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{B,\vec{k}} c_{A,\vec{k}'} \\ &= -\delta_{\vec{k}\vec{k}'} c_{A,\vec{k}'} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} [c_{B,\vec{k}'}^\dagger d_m, c_{B,\vec{k}}] &= c_{B,\vec{k}'}^\dagger d_m c_{B,\vec{k}} - c_{B,\vec{k}} c_{B,\vec{k}'}^\dagger d_m \\ &= -c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{B,\vec{k}} d_m - \delta_{\vec{k}\vec{k}'} d_m + c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{B,\vec{k}} d_m \\ &= -\delta_{\vec{k}\vec{k}'} d_m \end{aligned}$$

übrig. Nun kann der gesamte Kommutator (3.12) als

$$\begin{aligned} [H, c_{B,\vec{k}}] &= t \sum_{j\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\vec{\delta}_j} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} c_{A,\vec{k}'} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}'} V_{mj} e^{-i\vec{k}'(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} d_m \\ &= t \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj} V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d_m \end{aligned}$$

geschrieben werden, so dass dieser in die Bewegungsgleichung für $G_{c_{B,\vec{k}}, d_m^\dagger}$ eingesetzt werden kann, woraus

$$G_{c_{B,\vec{k}}, d_m^\dagger} = \frac{1}{z} \left(-t \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} G_{c_{A,\vec{k}}, d_m^\dagger} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj} V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{d_m, d_m^\dagger} \right) \quad (3.13)$$

folgt. In der Gleichung (3.13) wird noch die Greensche Funktion $G_{c_{A,\vec{k}}, d_m^\dagger}$ benötigt, weswegen der Kommutator $[H, c_{A,\vec{k}}]$ berechnet werden muss. Mit derselben Begründung wie bei der Berechnung von (3.12) wird nur der Kommutator

$$\begin{aligned} [c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}'}, c_{A,\vec{k}}] &= c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}'} c_{A,\vec{k}} - c_{A,\vec{k}} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}'} \\ &= -c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}} c_{B,\vec{k}'} - \delta_{\vec{k}\vec{k}'} c_{B,\vec{k}'} + c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}} c_{B,\vec{k}'} = -\delta_{\vec{k}\vec{k}'} c_{B,\vec{k}'} \end{aligned}$$

berechnet, womit

$$G_{c_{A,\vec{k}}, d_m^\dagger} = -\frac{t \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} G_{c_{B,\vec{k}}, d_m^\dagger}}{z} \quad (3.14)$$

folgt. Da keine neuen Greensche Funktionen mehr auftauchen, sind alle nötigen Kommutatoren berechnet worden. Nun können die Greenschen Funktionen ineinander eingesetzt werden, um die Greenschen Funktionen $\underline{\underline{G}}$ zu bestimmen. Somit

wird Gleichung (3.14) in Gleichung (3.13) eingesetzt, so dass sich die Greensche Funktion

$$G_{c_{B,\vec{k}},d_{m'}^\dagger} = \frac{z \sum_{mj} V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{d_m,d_{m'}^\dagger}}{\sqrt{N}(z^2 - \varepsilon_k^2)} \quad (3.15)$$

ergibt. Um mehr Übersichtlichkeit zu gewähren, wurde das Quadrat der Dispersionsrelation von Graphen mit

$$\varepsilon_k^2 = t^2 \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}$$

umgeschrieben (für die Berechnung siehe A.2). Ebenfalls wird die Änderung der Notation

$$G_{d_m,d_{m'}^\dagger} \rightarrow G_{mm'}$$

für die Einträge der Matrix $\underline{\underline{G}}$, welche die gesuchten Greenschen Funktionen sind, durchgeführt. Das Ergebnis (3.15) wird schlussendlich in Gleichung (3.11) eingesetzt, welche daraufhin in die gewünschte Form gebracht werden kann. Somit folgt

$$\begin{aligned} (z - \varepsilon_m) G_{mm'} &= \delta_{mm'} + \sum_{j\vec{k}} V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \left(\frac{z \sum_{mj'} V_{mj'} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_{j'})} G_{mm'}}{N(z^2 - \varepsilon_k^2)} \right) \\ \Leftrightarrow \left(z - \varepsilon_m - \frac{z}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \sum_{j'} V_{mj'} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_{j'})}}{z^2 - \varepsilon_k^2} \right) G_{mm'} \\ &\quad - \frac{z}{N} \sum_{n \neq m, \vec{k}} \frac{\sum_j V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \sum_{j'} V_{nj'} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_{j'})}}{z^2 - \varepsilon_k^2} G_{nm'} = \delta_{mm'} . \end{aligned} \quad (3.16)$$

Hier wird, wie vorher erwähnt wurde, ersichtlich, dass die Position des Mn keinen Einfluss auf das Ergebnis hat, da sich der Gittervektor \vec{l} , bei welchem sich das Mn befindet, in Gleichung (3.16) aufgrund des verschiedenen Vorzeichens im Exponenten weghebt. In Gleichung (3.16) wird nun eine Matrixmultiplikation

$$\sum_n A_{mn} G_{nm'} = \delta_{mm'} \Leftrightarrow \underline{\underline{A}} \underline{\underline{G}} = \mathbb{1}$$

erkennbar, wobei die Vorfaktoren vor $G_{mm'}$ die Hauptdiagonalelemente und die Vorfaktoren vor $G_{nm'}$ die Nebendiagonalelemente der Matrix $\underline{\underline{A}}$ bilden. Dabei bezeichnet $\mathbb{1} \in \mathbb{R}^{5 \times 5}$ die Einheitsmatrix. Somit bildet die Matrix $\underline{\underline{A}}$ die Inverse zu der Matrix $\underline{\underline{G}}$. Die Einträge der Inversen sind durch

$$(\underline{\underline{G}}^{-1})_{mn} = (z - \varepsilon_m) \delta_{mn} - \frac{z}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j V_{mj} e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} V_{nj'} e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}}{z^2 - \varepsilon_k^2} \quad (3.17)$$

gegeben. Die Inverse der Matrix $\underline{\underline{G}}$ besitzt die Struktur

$$\underline{\underline{G}}^{-1} = \underline{\underline{Z}} - \underline{\underline{E}} - \underline{\underline{\Delta}}. \quad (3.18)$$

Die diagonale Matrix $\underline{\underline{Z}} = z\mathbb{1}$ ist durch die Skalierung der Einheitsmatrix mit z gegeben, während die Energiematrix $\underline{\underline{E}} = \text{diag}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5)$ die Orbitalenergien ε_m der $3d$ -Orbitale des Mn auf der Hauptdiagonalen stehen hat. Die Matrix $\underline{\underline{\Delta}}$ ist die gesuchte Hybridisierungsfunktion mit

$$(\underline{\underline{\Delta}})_{mn} = \frac{z}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j V_{mj} e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} V_{nj'} e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}}{z^2 - \varepsilon_{\vec{k}}^2}.$$

3.3 Hybridisierungsfunktion mittels Basistransformation

In diesem Abschnitt wird die Hybridisierungsfunktion erneut berechnet. Jedoch wird hier die Symmetrie des Problems ausgenutzt, um somit eine einfachere Struktur der Hybridisierungsfunktion zu erhalten, wie sich im Folgenden ebenfalls zeigen wird. Die Symmetrie ist in den SK-Integralen enthalten, weswegen diese explizit in den Hamiltonian eingesetzt werden. Dafür müssen die Vernichter $c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_j}$ zunächst in eine neue Basis transformiert werden. Die Vernichter in der neuen Basis werden zusammen mit den SK-Integralen in den Hamiltonian H_{Kop} (siehe Gl. (3.1)), welcher die Hybridisierung zwischen den drei C und dem Mn beschreibt, eingesetzt, wonach geschaut wird, welche $3d$ -Orbitale mischen.

Die Ausnutzung der dreizähligen Drehsymmetrie (C_3 -Symmetrie) der C um den Mn-Defekt zur Vereinfachung des Problems folgt mittels der Basistransformation für die Vernichter $c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_j}$. Dazu lassen sich die Operatoren in der neuen Basis \tilde{c}_l mit $l \in \{0, 1, 2\}$ durch die Linearkombinationen der Vernichter $c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_j}$

$$\begin{aligned} \tilde{c}_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_1} + c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_2} + c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_3}) \\ \tilde{c}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_1} + e^{i\frac{2\pi}{3}} c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_2} + e^{i\frac{4\pi}{3}} c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_3}) \\ \tilde{c}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_1} + e^{i\frac{4\pi}{3}} c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_2} + e^{i\frac{2\pi}{3}} c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_3}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

darstellen. Der Faktor $1/\sqrt{3}$ sichert dabei die Normierung und das Erfüllen der Antikommutatorrelation $\{\tilde{c}_l, \tilde{c}_l^\dagger\} = \delta_{ll'}$. Damit die Vernichter \tilde{c}_l in den Hamiltonoperator eingesetzt werden können, werden die Vernichter $c_{B, \vec{l} + \vec{\delta}_j}$ in Abhängigkeit von den

Vernichtern in der neuen Basis gebraucht. Dazu muss das Gleichungssystem (3.19) gelöst werden, dessen Lösung

$$\begin{aligned} c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\tilde{c}_0 + \tilde{c}_1 + \tilde{c}_2) \\ c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\tilde{c}_0 + e^{i\frac{4\pi}{3}} \tilde{c}_1 + e^{i\frac{2\pi}{3}} \tilde{c}_2) \\ c_{B,\vec{l}+\vec{\delta}_3} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\tilde{c}_0 + e^{i\frac{2\pi}{3}} \tilde{c}_1 + e^{i\frac{4\pi}{3}} \tilde{c}_2) \end{aligned} \quad (3.20)$$

lautet. Diese Linearkombinationen (3.20) können gemeinsam mit den SK-Integralen (Tabelle 3.1) in den Hamiltonian H_{Kop} , der die Kopplung zwischen den p_z - und $3d$ -Orbitalen beschreibt, eingesetzt werden. Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} H_{\text{Kop}} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left(\left(-\frac{3}{4}\sqrt{3}ibV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}ibV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_1^\dagger + \left(\frac{3}{4}\sqrt{3}ibV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}ibV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_2^\dagger \right) d_1 \right. \\ &\quad + \left(\left(\frac{3}{2}\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}hV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_1^\dagger + \left(\frac{3}{2}\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}hV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_2^\dagger \right) d_2 \\ &\quad + \left(\left(\frac{3}{2}\sqrt{3}ifV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}ihV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_1^\dagger + \left(-\frac{3}{2}\sqrt{3}ifV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}ihV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_2^\dagger \right) d_3 \\ &\quad + (3qV_{pd\sigma} + 3\sqrt{3}bV_{pd\pi}) \tilde{c}_0^\dagger d_4 \\ &\quad \left. + \left(\left(\frac{3}{4}\sqrt{3}bV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}bV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_1^\dagger + \left(\frac{3}{4}\sqrt{3}bV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}bV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_2^\dagger \right) d_5 \right) \\ &\quad + \text{h.c.} . \end{aligned} \quad (3.21)$$

Nun werden in Gleichung (3.21) neue Linearkombinationen der Vernichter d_m ersichtlich. Diese lauten

$$\begin{aligned} \tilde{d}_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_5 - id_1) & \tilde{d}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_5 + id_1) \\ \tilde{d}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + id_3) & \tilde{d}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - id_3) . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Im Folgenden wird $d_4 = \tilde{d}_4$ zur Erleichterung der Notation genutzt. Der Vorfaktor $1/\sqrt{2}$ dient erneut zur Normierung und gewährt ebenfalls die Antikommutatorrelation $\{\tilde{d}_m, \tilde{d}_m^\dagger\} = \delta_{mm'}$. Wie in den Gleichungen (3.22) zu erkennen ist, mischen zweimal jeweils zwei Orbitale. Einerseits mischt das Orbital d_{xy} (Vernichter d_1) mit dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (Vernichter d_5). Andererseits mischt das d_{xz} - (Vernichter d_2) mit dem d_{zy} -Orbital (Vernichter d_3). Werden die neuen Vernichter \tilde{d}_m in Gleichung

(3.21) gebildet, können die Terme dort gemäß

$$\begin{aligned}
H_{\text{Kop}} = & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \left(\left(\frac{3}{4} \sqrt{3} b V_{pd\sigma} - \frac{3}{2} b V_{pd\pi} \right) (\tilde{d}_0^\dagger \tilde{c}_1 + \tilde{d}_2^\dagger \tilde{c}_2) \right. \\
& + \left(\frac{3}{2} \sqrt{3} f V_{pd\sigma} + \frac{3}{2} h V_{pd\pi} \right) (\tilde{d}_1^\dagger \tilde{c}_1 + \tilde{d}_3^\dagger \tilde{c}_2) \\
& \left. + \left(\frac{3}{\sqrt{2}} q V_{pd\sigma} + 3 \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} b V_{pd\pi} \right) \tilde{d}_4^\dagger \tilde{c}_0 \right) + \text{h.c.} .
\end{aligned} \tag{3.23}$$

sortiert werden.

In Gleichung (3.23) zeigt sich, welche Erzeuger \tilde{d}_m^\dagger an welche Vernichter \tilde{c}_l koppeln. An den Vernichter \tilde{c}_0 koppelt nur ein einziger Erzeuger, \tilde{d}_4^\dagger , da das Orbital $d_{3z^2-r^2}$ invariant unter einer Drehung ist, während an den Vernichter \tilde{c}_1 zwei Linearkombinationen der 3d-Orbitale koppeln, nämlich die Erzeuger \tilde{d}_0^\dagger und \tilde{d}_1^\dagger . Die beiden übrigen Erzeuger \tilde{d}_2^\dagger und \tilde{d}_3^\dagger koppeln an den Vernichter \tilde{c}_2 . In der damit beschriebenen Situation liegt ein effektives Drei-Bänder Modell vor (siehe Abb. 3.1). In den Hamiltonian H_{Def} aus Gleichung (3.1) werden die alten Vernichter d_m durch die neuen Vernichter \tilde{d}_m unter der Annahme, dass die Orbitalenergie ε_m für alle 3d-Orbitale des Mn gleich ist, ersetzt, so dass sich der volle Hamiltonian H aus Gleichung (3.1) mit der Beschreibung des ungestörten Graphens H_0 , der Orbitale des Mn in der neuen Basis H_{Def} mit der Orbitalenergie ε und der Hybridisierung zwischen dem Mn und den drei umliegenden C mit H_{Kop} in der neuen Basis zu

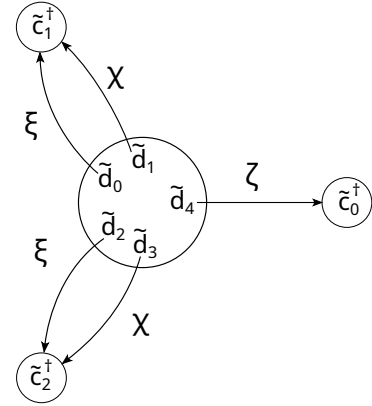


Abbildung 3.1: Effektives Drei-Bänder Modell in dem die Vernichter \tilde{d}_m und Erzeuger \tilde{c}_l^\dagger mit den Kopplungsstärken ξ , χ und ζ (Gl. (3.25)) koppeln. Die Anordnung verdeutlicht nur das Konzept und entspricht nicht der Anordnung im Realraum.

$$\begin{aligned}
H = & -t \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left(c_{A,\vec{l}_i}^\dagger c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j}^\dagger c_{A,\vec{l}_i} \right) + \varepsilon \sum_{m=0}^4 \tilde{d}_m^\dagger \tilde{d}_m \\
& + \sum_{m=0}^4 \sum_{l=0}^2 (\gamma_{ml} \tilde{d}_m^\dagger \tilde{c}_l + \gamma_{ml} \tilde{c}_l^\dagger \tilde{d}_m) .
\end{aligned} \tag{3.24}$$

ergibt. Dabei beinhaltet die Matrix $\underline{\gamma}$ die Kopplungsstärken zwischen den Operatoren

\tilde{d}_m^\dagger und \tilde{c}_l . Diese ist mit $m \in \{0, 1, 2, 3, 4\}$ und $l \in \{0, 1, 2\}$ durch

$$\underline{\gamma} = \begin{pmatrix} 0 & \left(\frac{3}{\sqrt{8}}bV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}bV_{pd\pi}\right) & 0 \\ 0 & \left(\frac{3}{\sqrt{2}}fV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}hV_{pd\pi}\right) & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{3}{\sqrt{8}}bV_{pd\sigma} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}bV_{pd\pi}\right) \\ 0 & 0 & \left(\frac{3}{\sqrt{2}}fV_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}hV_{pd\pi}\right) \\ (\sqrt{3}qV_{pd\sigma} + 3bV_{pd\pi}) & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

gegeben. Da nur drei von den fünf Kopplungsparametern unterschiedlich sind, wird die Matrix in der Form

$$\underline{\gamma} = \begin{pmatrix} 0 & \xi & 0 \\ 0 & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \xi \\ 0 & 0 & \chi \\ \zeta & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

notiert, so dass die Struktur erkenntlich wird. Um nun die gesuchte Hybridisierungsfunktion $\underline{\Delta}$ zu erhalten, werden die Greenschen Funktionen $G_{\tilde{c}_l, \tilde{c}_l^\dagger}$ des ungestörten Graphens, welche mittels Rücktransformation der Greenschen Funktion $G_{c_{B,\vec{k}}, c_{B,\vec{k}}^\dagger}$ ermittelt werden können, benötigt. Da der Einfluss des Mn mit der Systemgröße N asymptotisch gegen 0 geht, ist die Verwendung der Greenschen Funktionen des Graphens ohne Störstelle gerechtfertigt. Der Hamiltonian des ungestörten Graphens H_0 kann aus der Gleichung (3.1) übernommen werden, worin die Fourier-transformierten Vernichter $c_{A,\vec{k}}$ und $c_{B,\vec{k}}$ (siehe Gleichung (3.4)) eingesetzt werden, so dass sich der Hamiltonian H_0 zu

$$H = -t \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^3 (e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}}) . \quad (3.26)$$

ergibt (für explizite Berechnung siehe Gl. (3.5)). Um die Greensche Funktion $G_{c_{B,\vec{k}}, c_{B,\vec{k}}^\dagger}$ mit Hilfe der Bewegungsgleichung (2.6) zu bestimmen, werden die Kommutatoren

$$[H, c_{B,\vec{k}}] = t \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}} \quad (3.27)$$

$$[H, c_{A,\vec{k}}] = t \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}} \quad (3.28)$$

benötigt (für explizite Berechnung siehe Abschnitt 3.2). Somit ergeben sich die

Greenschen Funktionen

$$G_{c_{A,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger} = -\frac{t \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j}}{z} G_{c_{B,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger} \quad (3.29)$$

$$z G_{c_{B,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger} = 1 - t \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} G_{c_{A,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger} . \quad (3.30)$$

Anschließend wird $G_{c_{A,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger}$ in die Gleichung (3.30) eingesetzt, womit

$$z G_{c_{B,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger} = 1 + \frac{t^2 \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} e^{i\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}}{z} G_{c_{B,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger} \quad (3.31)$$

$$\Leftrightarrow G_{c_{B,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger} = \frac{z}{z^2 - \varepsilon_{\vec{k}}^2} \quad (3.32)$$

folgt. Dabei tritt wieder die Dispersionsrelation von Graphen $\varepsilon_{\vec{k}}$ (Berechnung in Abschnitt A.2) auf. Um nun die gesuchte Greensche Funktion $G_{\tilde{c}_l, \tilde{c}_l^\dagger}$ zu erhalten, wird mit

$$G_{\tilde{c}_l, \tilde{c}_l^\dagger} = \sum_{\vec{k}} D_{l,\vec{k}} D_{l',\vec{k}}^\dagger G_{c_{B,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger} \quad (3.33)$$

die Greensche Funktion $G_{c_{B,\vec{k}},c_{B,\vec{k}}^\dagger}$ zurücktransformiert. Die dabei auftretenden Koeffizienten $D_{l,\vec{k}}$ von den Fouriertransformationen der Vernichter \tilde{c}_l

$$\begin{aligned} \tilde{c}_0 &= \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}} \\ \tilde{c}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)+i\frac{2(j-1)\pi}{3}} c_{B,\vec{k}} \\ \tilde{c}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)-i\frac{2(j-1)\pi}{3}} c_{B,\vec{k}} \end{aligned}$$

sind durch

$$\begin{aligned} D_{0,\vec{k}} &= \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \\ D_{1,\vec{k}} &= \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)+i\frac{2(j-1)\pi}{3}} \\ D_{2,\vec{k}} &= \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)-i\frac{2(j-1)\pi}{3}} \end{aligned} \quad (3.34)$$

gegeben. Werden diese nun in Gleichung (3.33) eingesetzt, ergeben sich die drei gesuchten Greenschen Funktionen zu

$$\begin{aligned}
 G_{\tilde{c}_0, \tilde{c}_0^\dagger} &= \frac{z}{3N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_{j'} e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_{j'}}}{z^2 - \varepsilon_{\vec{k}}^2} \\
 G_{\tilde{c}_1, \tilde{c}_1^\dagger} &= \frac{z}{3N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j + i\frac{2(j-1)\pi}{3}} \sum_{j'} e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_{j'} - i\frac{2(j'-1)\pi}{3}}}{z^2 - \varepsilon_{\vec{k}}^2} \\
 G_{\tilde{c}_2, \tilde{c}_2^\dagger} &= \frac{z}{3N} \sum_{\vec{k}} \frac{\sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j - i\frac{2(j-1)\pi}{3}} \sum_{j'} e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_{j'} + i\frac{2(j'-1)\pi}{3}}}{z^2 - \varepsilon_{\vec{k}}^2}.
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Da zweimal nur zwei Erzeuger \tilde{d}_m^\dagger an einen Vernichter \tilde{c}_l und einmal ein Operator \tilde{d}_m^\dagger an einen Operator \tilde{c}_l koppeln (siehe Gl. (3.23)), besitzt die Hybridisierungsfunktion eine blockdiagonale Struktur mit zwei 2×2 -Blöcken und einem 1×1 -Block auf der Hauptdiagonalen, welche durch Multiplikation der Kopplungsparameter $\gamma_{ml} \in \{\xi, \chi, \zeta\}$ (Gl. 3.25), die die Hybridisierung zwischen den Erzeugern \tilde{d}_m^\dagger und den Vernichtern \tilde{c}_l beschreiben, und der zugehörigen Greensche Funktion $G_{\tilde{c}_l, \tilde{c}_l^\dagger}$ gegeben sind. Somit kann die gesuchte Hybridisierungsfunktion $\underline{\underline{\Delta}}$ zu

$$\underline{\underline{\Delta}} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi^2 & \xi\chi \\ \xi\chi & \chi^2 \end{pmatrix} G_{\tilde{c}_1, \tilde{c}_1^\dagger} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \begin{pmatrix} \xi^2 & \xi\chi \\ \xi\chi & \chi^2 \end{pmatrix} G_{\tilde{c}_2, \tilde{c}_2^\dagger} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \zeta^2 G_{\tilde{c}_0, \tilde{c}_0^\dagger} \end{pmatrix}$$

angegeben werden.

3.4 Einfluss der Höhe des Mn

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Position des Mn auf die Vorfaktoren der SK-Integrale (SK-Integrale in Tabelle 3.1, Vorfaktoren in Gl. (3.3)) beschrieben. Dazu sind in Abbildung 3.2 diese Vorfaktoren in Abhängigkeit von der Höhe des Mn z graphisch dargestellt. Der Höhenbereich wurde in der Abbildung 3.2 auf $z \in [0 \text{ \AA}, 3 \text{ \AA}]$ gewählt, da in dem Experiment aus dem Artikel [11] der Abstand zwischen dem Graphen und dem Kupfersubstrat als ca. 3 \AA identifiziert wurde, während das Mn einen Abstand von ca. 1 \AA zu dem Graphen hat, weswegen auch die Punkte bei $z = 1 \text{ \AA}$ extra markiert wurden. Bei dem Parameter b (Abb. 3.2(a)) fällt auf, dass dieser bei einer Höhe von $z = 0 \text{ \AA}$ den Wert Null annimmt. Daraus lässt

3 Ergebnisse

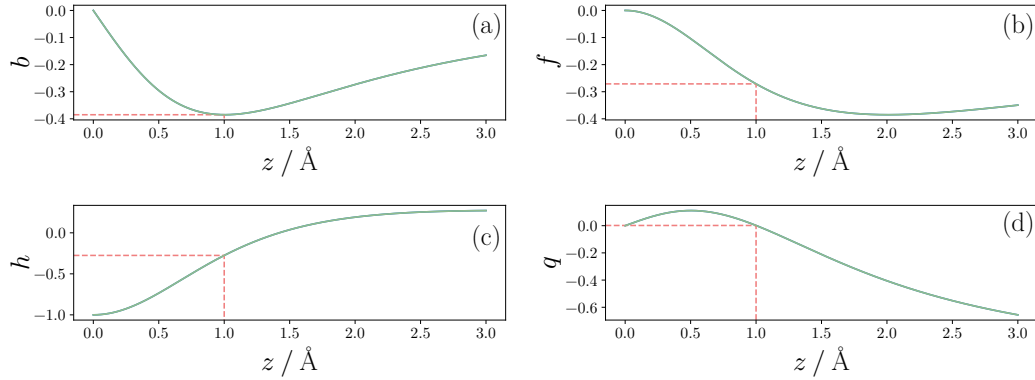


Abbildung 3.2: Vorfaktoren der SK-Integrale (Vorfaktoren in Gl. (3.3), SK-Integrale in Tabelle 3.1) in Abhängigkeit der Höhe des Mn. Die Höhe variiert von 0 Å (Mn in der Graphenebene) bis 3 Å (Mn in der Ebene der Oberfläche des Kupfersubstrats). Die Punkte bei $z = 1$ Å sind mit den gestrichelten, roten Linien gekennzeichnet, da dies die ungefähre Höhe des Mn laut Artikel [11] ist.

sich schließen, dass die SK-Integrale $E_{z,xy}$ und E_{z,x^2-y^2} für alle drei umliegenden C und somit die Kopplungen mit dem d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Mn bei geringen Höhen verschwindend klein sind. Ebenfalls ist der Abstand von der Graphenebene $z = 1$ Å bei dem Vorfaktor q von Interesse (Abb. 3.2(d)), da dieser dort den Wert null annimmt. Zwar bildet q nicht den einzigen Vorfaktor bei einem SK-Integral, jedoch ist dieser Fall prägnant, da $q = 0$ genau bei dem Abstand gilt, bei welchem sich das Mn laut dem Artikel [11] befindet. In Abbildung 3.2(c) wird ersichtlich, dass der Parameter h für große Abstände sehr klein bleibt. Daraus kann gefolgert werden, dass der Anteil der Kopplungen ausgehend von den π -Bindungen bei den SK-Integralen $E_{z,xz}$ und $E_{z,zy}$ bei großen Abständen sehr gering ist.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte die Hybridisierungsfunktion der $3d$ -Orbitale des Mn bestimmt werden. Dabei wurde die Höhe des Mn variabel gelassen. Einerseits wurde dazu der Formalismus der Bewegungsgleichungen gewählt. Andererseits wurde die Symmetrie des vorliegenden Problems genutzt und eine Basistransformation der p_z -Orbitale durchgeführt. Durch Einsetzen der SK-Integrale in den Hamiltonian konnten zwei Mischungen von jeweils zwei $3d$ -Orbitalen gezeigt werden, welche nur an bestimmte p_z -Orbitale in der neuen Basis koppeln. Somit wurde ein effektives Drei-Bänder Modell für die Ankopplung der $3d$ -Orbitale des Mn an die Bandstruktur des Graphens nachgewiesen. Da zweimal zwei Linearkombinationen und einmal eine Linearkombination der Vernichter der $3d$ -Orbitale an nur einen Vernichter der Linearkombinationen der p_z -Orbitale in der neuen Basis koppeln, zerfällt die Hybridisierungsfunktion in irreduzible Blöcke, welche auf der Hauptdiagonalen stehen.

Abschließend wurde die Abstandsabhängigkeit der SK-Integrale untersucht, wo sich herausstellte, welche SK-Integrale einen verschwindenden Einfluss bei gewissen Höhen haben. Von Interesse wäre es zu prüfen, ob es zwischen dem verschwindenden Vorfaktor des SK-Integrals $E_{z,3r^2-r^2}$ q bei der Höhe des Mn von $z = 1 \text{ \AA}$ und der tatsächlich ermittelten Höhe im Experiment (beschrieben in dem Artikel [11]) von ca. $z = 1 \text{ \AA}$ einen Zusammenhang gibt.

Aufbauend auf diese Arbeit kann die hier vernachlässigte Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen in Betracht gezogen werden. Außerdem wurden nur die p_z -Orbitale der C beachtet. Jedoch wird die Bindung der σ -Orbitale der drei um die Fehlstelle liegenden C durch Entfernen des C aufgebrochen, welche mit dem Mn ebenfalls hybridisieren. Analog zu den p_z -Orbitalen können Linearkombinationen der σ -Orbitale aufgestellt werden, welche an die selben $3d$ -Orbitale des Mn koppeln, wobei hierbei von gebundenen Zuständen ausgegangen werden kann [12]. Da die σ -Orbitale ein nicht-verschwindendes Hüpfmatrixelement haben, spalten die drei Zustände auf. Dabei werden zwei von den drei Elektronen in den Zustand niedrigster Energie aufgefüllt, welche eine Bindung erzeugen. Das übrige Elektron koppelt an das Mn, wobei diese Kopplung mit SK-Integralen beschrieben werden kann, was zu einer antiferromagnetischen Kopplung führt. Damit könnten die Linearkombinationen der umliegenden p_z Orbitale drei Abschirmkanäle bereitstellen, während der verbleibende σ -Zustand ebenfalls ein Singulett mit einem der Mn-Orbitale bilden wird, so dass bei einer verschwindenden Temperatur $T \rightarrow 0$ ein Spin von $1/2$ übrig bleibt.

A Anhang

A.1 Berechnung der reziproken Gittervektoren

Ausgehend von den Gittervektoren des Realraums

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

können die reziproken Gittervektoren mittels $\underline{\underline{B}} = 2\pi (\underline{\underline{A}}^T)^{-1}$ bestimmt werden [16]. In der Matrix $\underline{\underline{A}}$ sind die Gittervektoren in den Spalten aufgetragen. Somit folgt

$$\underline{\underline{B}} = 2\pi a \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}^{-1}.$$

Zur Berechnung der Inversen kann die Cramersche Regel für 2×2 Matrizen angewendet werden, womit sich die gesuchte Matrix zu

$$\underline{\underline{B}} = -\frac{4\pi}{a3\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{pmatrix}$$

ergibt [10]. Die Spalten sind die reziproken Gittervektoren mit

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}.$$

A.2 Berechnung der Dispersionsrelation von Graphen

Der Tight Binding Hamiltonian in einer nächsten-Nachbarn Näherung für Graphen lautet

$$H = -t \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left(c_{A,\vec{l}_i}^\dagger c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} + c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j}^\dagger c_{A,\vec{l}_i} \right).$$

Dazu werden Fouriertransformationen für die p_z -Orbitale

$$c_{A,\vec{l}_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.\text{BZ}} e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}, \quad c_{B,\vec{l}_i+\vec{\delta}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}}^{1.\text{BZ}} e^{i\vec{k}(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}$$

angesetzt. Diese werden in den Hamiltonian eingesetzt, womit

$$\begin{aligned} H &= -\frac{t}{N} \sum_{ij} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} (e^{-i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}^\dagger e^{i\vec{k}'(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}'} + e^{-i\vec{k}'(\vec{l}_i+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}'}^\dagger e^{i\vec{k}\vec{l}_i} c_{A,\vec{k}}) \\ &= -\frac{t}{N} \sum_{ij} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} (e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{l}_i} e^{i\vec{k}'\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}'} + e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{l}_i} e^{-i\vec{k}'\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{A,\vec{k}}) \\ &= -t \sum_{j\vec{k}} (e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{A,\vec{k}}) \end{aligned}$$

folgt. In dem letzten Schritt wurde $\sum_i^N e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{l}_i} = \sum_i^N e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{l}_i} = N\delta_{\vec{k},\vec{k}'}$ ausgenutzt, so dass die Summe über \vec{k}' verschwindet. Der Hamiltonian kann in eine Matrixmultiplikation der Form

$$H = \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} c_{A,\vec{k}}^\dagger & c_{B,\vec{k}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -t \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \\ -t \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{A,\vec{k}} \\ c_{B,\vec{k}} \end{pmatrix}$$

gebracht werden. Die Eigenwerte der auftretenden 2×2 -Matrix bilden die Dispersionsrelation, welche gemäß

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon_{\vec{k}} & -t \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \\ -t \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} & -\varepsilon_{\vec{k}} \end{vmatrix} \stackrel{!}{=} 0 \iff \varepsilon_{\vec{k}}^2 - t^2 \left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \right|^2 = 0 \iff \varepsilon_{\vec{k}} = \pm t \left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \right|$$

bestimmt werden können. Die Summe ausgeschrieben ergibt

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}ak_y) + 2 \cos\left(\frac{3}{2}ak_x + \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right) + 2 \cos\left(\frac{3}{2}ak_x - \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}.$$

Literatur

- [1] Frithjof Anders. „Einführung in die Festkörpertheorie“. Vorlesungsskript. 2020.
- [2] Phaedon Avouris, Zhihong Chen und Vasili Perebeinos. „Carbon-based electronics“. In: *Nature Nanotechnology* 2.10 (Okt. 2007), S. 605–615. ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2007.300. URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.300>.
- [3] A. H. Castro Neto et al. „The electronic properties of graphene“. In: *Rev. Mod. Phys.* 81 (1 Jan. 2009), S. 109–162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [4] TU Cottbus. „Hexagonales Kristallsystem und Honigwabenstruktur von Graphen“. Vorlesungsskript. URL: <https://www.physik.tu-cottbus.de/users/wulf/Vorlesungen/09fekothe/02AKristall.pdf>.
- [5] Gerd Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik. Grundlagen: Phononen und Elektronen in Kristallen*. 4. Aufl. Bd. 1. Springer Spektrum, 2016. Kap. 5.4. ISBN: 978-3-662-47140-1. DOI: 10.1007/978-3-662-47141-8.
- [6] A. Fasolino, J. H. Los und M. I. Katsnelson. „Intrinsic ripples in graphene“. In: *Nature Materials* 6.11 (Nov. 2007), S. 858–861. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat2011. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat2011>.
- [7] W. Gasser, E. Heiner und K. ELK. *Greensche Funktionen in Festkörper- und Vielteilchenphysik*. 1. Aufl. WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, 2001, S. 21–27. ISBN: 3-527-40218-7.
- [8] Ekbert Hering, Rolf Martin und Martin Stohrer. *Taschenbuch der Mathematik und Physik*. 6. Aufl. Springer Vieweg, 2017, S. 11. ISBN: 978-3-662-53419-9.
- [9] Zhu Hongwei et al., Hrsg. *Graphene. Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Glyn Jones, 2018. Kap. 1. ISBN: 978-0-12-812651-6.
- [10] Hans Kerner und Wolf von Wahl. *Mathematik für Physiker*. 3. Aufl. Springer Spektrum, 2013, S. 151. ISBN: 978-3-642-37653-5.
- [11] Pin-Cheng Lin et al. „Doping Graphene with Substitutional Mn“. In: *ACS Nano* 15.3 (2021). PMID: 33596385, S. 5449–5458. DOI: 10.1021/acsnano.1c00139. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00139>. URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00139>.

-
- [12] Daniel May et al. „Modeling of the gate-controlled Kondo effect at carbon point defects in graphene“. In: *Phys. Rev. B* 97 (15 Apr. 2018), S. 155419. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.155419. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.155419>.
- [13] N. D. Mermin. „Crystalline Order in Two Dimensions“. In: *Phys. Rev.* 176 (1 Dez. 1968), S. 250–254. DOI: 10.1103/PhysRev.176.250. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.176.250>.
- [14] Eva Pavarini et al. *Correlated Electrons: From Models to Materials*. Bd. 2. Forschungszentrum Jülich GmbH Institute for Advanced Simulation, 2012. Kap. 6. ISBN: 978-3-89336-796-2.
- [15] J. C. Slater und G. F. Koster. „Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem“. In: *Phys. Rev.* 94 (6 Juni 1954), S. 1498–1524. DOI: 10.1103/PhysRev.94.1498. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1498>.
- [16] Dieter Suter. „Symmetrie und Struktur“. Vorlesungsskript. URL: https://qnapp.e3.physik.tu-dortmund.de/suter/Vorlesung/Festkoerperphysik_WS21/2_Struktur.pdf.
- [17] Adrian P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Oxford University Press Inc., 1993. Kap. 6. ISBN: 0-19-851754-8.
- [18] Jinying Wang et al. „The rare two-dimensional materials with Dirac cones“. In: *National Science Review* 2.1 (Jan. 2015), S. 22–39. ISSN: 2095-5138. DOI: 10.1093/nsr/nwu080. eprint: <https://academic.oup.com/nsr/article-pdf/2/1/22/31566544/nwu080.pdf>. URL: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwu080>.
- [19] Nathan O. Weiss et al. „Graphene: An Emerging Electronic Material“. In: *Advanced Materials* 24.43 (2012), S. 5782–5825. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201201482>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201201482>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201201482>.

Danksagung

Einen ganz besonderen Dank möchte ich an Herrn Prof. Dr. Anders für die Vergabe dieses schönen Themas, für ein offenes Ohr bei Fragen und Gesprächen und dafür, dass ich in der AG Anders eine Abschlussarbeit schreiben durfte, aussprechen. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Uhrig für die Zweitkorrektur. Bei Kira Deltenre bedanke ich mich ganz herzlich für die wirklich exzellente Betreuung und große Hilfs- und Empfangsbereitschaft bei Fragen und im Allgemeinen. Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung über die Jahre und die reibungslose Ermöglichung des Studiums.

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit mit dem Titel „Mn-Verunreinigungen in Graphen: Eine Tight Binding Modellierung“ selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Dortmund, 21.07.2022

Ort, Datum



Unterschrift

Belehrung

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50 000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz –HG–).

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt wird mit Freiheitsstrafe bis zu 3 Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

Die Technische Universität Dortmund wird ggf. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z. B. die Software „turnitin“) zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Dortmund, 21.07.2022

Ort, Datum



Unterschrift