

Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science

Mn-Verunreinigungen in Graphen: Eine Tight Binding Modellierung

Yanick Sebastian Kind
geboren in Fairfield

2022

Lehrstuhl für Theoretische Physik 2
Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund

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

Kurzfassung

Hier steht eine Kurzfassung der Arbeit in deutscher Sprache inklusive der Zusammenfassung der Ergebnisse. Zusammen mit der englischen Zusammenfassung muss sie auf diese Seite passen.

Abstract

The abstract is a short summary of the thesis in English, together with the German summary it has to fit on this page.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Eigenschaften von Graphen	2
1.3	Struktur von Graphen und der Störstelle	2
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Greensche Funktionen	5
2.2	Tight Binding Modell	6
3	Berechnung	8
3.1	Berechnung der Slater-Koster-Integrale	8
3.2	Berechnung der Greenschen Funktionen	9
3.3	Linearkombinationen	13
A	Ein Anhangskapitel	16
	Literatur	17

1 Einleitung

1.1 Motivation

Motiviert wurde diese Arbeit durch das Paper [TEMPLATE]. In dem dort behandelten Experiment wird mittels ultralow-energy ion implantation Mangan (Mn) in eine einzelne Graphenestörstelle, wobei sich das Graphene auf einem Kupfersubstrat befindet, eingesetzt. Es wurden die Positionen des Mangans im Bezug auf die Moire Superstruktur?? (Abbildung ??), die elektronischen und magnetischen Eigenschaften und die Konzentration der Mangan-Defekte untersucht. Die Moire Superstruktur bildet sich aus, da die vertikale Ausrichtung zwischen dem Graphen und dem Kupfer kontinuierlich variiert. Graphen mit Manganstörstellen eignet sich für die Untersuchung elektrischer und magnetischer Eigenschaften, da es bei einer Konzentration von ca. 0,04 % die Dirac-ähnlichen Bänder beibehält und es somit ein ideales System für das Studieren der Interaktion zwischen lokalen magnetischen Momenten und den Diracelektronen darstellt. Abbildung ?? zeigt die Probe auf atomarer Ebene, worin auch die Moire Superstruktur dargestellt ist. Die Stellen mit hoher Symmetrie bezüglich des Stapelns des Graphens auf dem Substrat werden in Abbildung ?? aufgezeigt. Diese bilden wiederum ein zweidimensionales Gitter

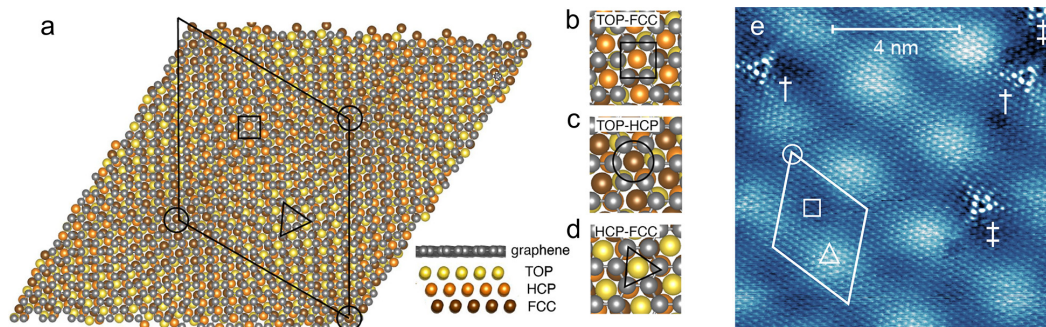


Abbildung 1.1: Abbildung zum Experiment.

(Abb. ??). Ebenfalls ist die vertikale Position des Manganatoms von Relevanz, da aufgrund der kurzen Reichweite der Bindungen, welche Graphen charakterisiert, und des großen Radiuses von Mangan im Vergleich zur Kohlenstofffehlstelle das Manganatom senkrecht zur Graphenebene entweicht. Dieses kann sich zwischen

das Graphen und das Substrat oder zwischen Graphen und Vakuum (nach außen gerichtet) entweichen (?????). Jedoch wurden mögliche nach außen gerichtete Anordnung nur mit einer Wahrscheinlichkeit, welche um zwei Größenordnungen kleiner ist, beobachtet. Dies lässt sich mit der Tatsache erklären, dass die Konfiguration mit dem nach außen gerichteten Manganatom eine höhere Energie aufweist und somit instabiler ist.

1.2 Eigenschaften von Graphen

Graphen ist ein zweidimensionales, aus einer Atomschicht bestehendes Allotrop von Kohlenstoff (C), angeordnet in einem hexagonalen Bravais-Gitter. Der größte Teil der Bindung geht von den sp^2 -Hybridorbitalen aus, welche eine σ -Bindung eingehen, so dass die Bindungspartner in einem Winkel vom 120° zueinander liegen. Das zu der Graphenebene senkrecht liegende p-Orbital sorgt mit dessen π -Bindung für eine gute Leitfähigkeit.[4] Eine σ und eine π -Bindung sorgen für eine Doppelbindung. Graphen ist aufgrund dessen 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.[4] Andererseits ist Graphen das bisher bekannte am besten leitende Material bei Raumtemperatur mit einer Leitfähigkeit von 10^6 S/m [4]. Dies lässt sich mit den Elektronen aus den schwachen π -Bindungen erklären, welche sich frei bewegen können. Außerdem sind die Bänder mit der Dispersionsrelation

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

und der Form eines Kegels nennenswert. Das negative bzw. positive Vorzeichen beschreibt das Valenzband- bzw. Leitungsband. Die Bänder berühren sich an den Diracpunkten¹, wodurch ein Austausch von Elektronen auch bei verschwindender thermischer Anregung stattfinden kann.[4]

1.3 Struktur von Graphen und der Störstelle

Die Struktur von Graphen kann nur mit einer zweiatomigen Basis beschrieben werden, da sonst keine Translationsinvarianz vorherrschen würde. Dazu kann das Kristallgitter in zwei Gitter (A und B) aufgeteilt werden. Die in der Abbildung 1.2

¹An den Diracpunkten ist die Dispersionsrelation null.

eingezeichneten Nächsten-Nachbarn-Vektoren können durch einen Drehwinkel φ_i beschrieben werden, so dass sich mit dem Gitterabstand a

$$\vec{\delta}_i(\varphi_i) = a \begin{pmatrix} \sin(\varphi_i) \\ \cos(\varphi_i) \end{pmatrix}$$

ergibt. Wird das Koordinatensystem so gelegt, so dass $\vec{\delta}_1$ auf der x-Achse liegt, lassen sich die Abstandsvektoren mittels

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

darstellen.

Wird nun ohne Beschränkung der Allgemeinheit ein Kohlenstoffatom aus dem

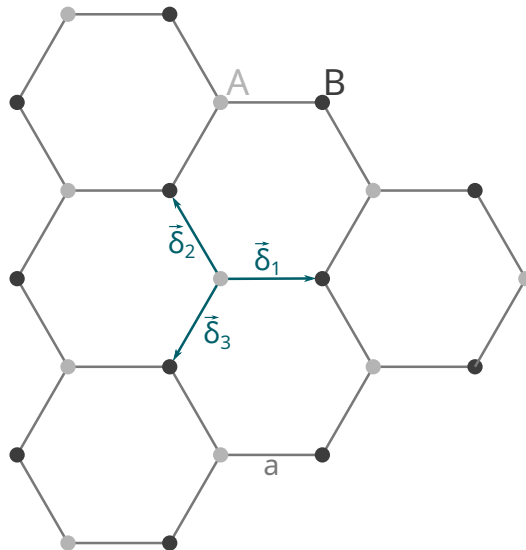
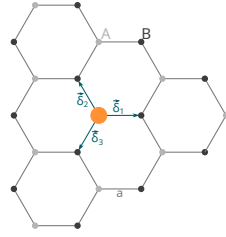
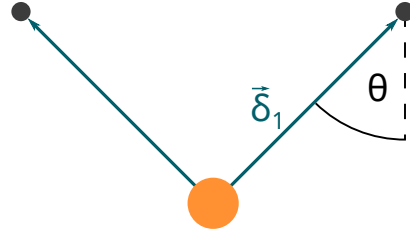


Abbildung 1.2: Honigwabengitter von ungestörtem Graphen mit eingezeichneten Nächste-Nachbar-Vektoren.

Untergitter A entfernt und dort ein Manganatom eingesetzt, ändern sich die Abstandsvektoren. Dies liegt daran, dass das Manganatom zu groß ist und nicht in diese Stelle passt, so dass es aus der Ebene entweicht und eine z -Komponente besitzt. Diese Situation ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Wie bereits in Abbildung 1.3 angedeutet, wird im folgenden angenommen, dass das Mangan mittig von den nächsten Nachbarn liegt, so dass sich die x - und y -Komponente der Abstandsvektoren nicht ändert. Lediglich haben die Abstandsvektoren bei Betrachtung des Mangandefekts eine zusätzliche z -Komponente. Diese z -Komponente lässt sich mittels trigonometrischen



(a) Mangandefekt in Graphen betrachtet in Graphenebene.



(b) Manganstörstelle dargestellt in einer seitlichen Ansicht.

Abbildung 1.3: Darstellung des räumlichen Anordnung des Mangandefekts aus verschiedenen Ansichten.

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

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

angegeben werden können. In dieser Arbeit wird nur der Überlapp zwischen den 5 $3d$ -Orbitalen des Manganatoms und den p_z -Orbitalen der umliegenden Kohlenstoffatome betrachtet.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Greensche Funktionen

Die Greensche Funktion ist für zwei Operatoren mit der zeitlichen Entwicklung

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

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 H der Hamiltonoperator, A_S ein Operator im Schröingerbild, T_s der Zeitordnungsoperator, $\langle \dots \rangle$ ein Erwartungswert und $\Theta(\tau' - \tau)$ die Heaviside-Funktion ist.[2] Der Parameter s sorgt mit $s = +1$ für bosonische bzw. $s = -1$ für fermionische Operatoren für das richtige Vorzeichen. Der Erwartungswert ist bezüglich der großkanonischen Gesamtheit durch

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

gegeben.[2] Die Zustandssumme Z stellt dabei einen Normierungsfaktor dar. In Gleichung (2.1) wurde das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum 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. Unter der Annahme, dass die partielle Ableitung von A verschwindet, ist die zeitliche Entwicklung eines Operators A durch die Heisenbergsche Bewegungsgleichung gemäß

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

gegeben. In dieser Arbeit ist die Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion (2.3) von großer Bedeutung, welche mittels partieller Ableitung nach der Zeit gewonnen

werden kann.[2] Somit folgt

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

Dabei ist $\delta(\tau - \tau') = \delta(\tau' - \tau)$ die Deltadistribution, welche durch Ableitung der Heaviside-funktion gewonnen werden kann. In der dritten Zeile wurde die Heisenbergsche Bewegungsgleichung (2.4) ausgenutzt. Um eine einfachere Form der Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion zu erhalten, wird diese fourier-transformiert. Somit ergibt sich die Bewegungsgleichung zu

$$z G_{A,B}(z) = \langle \{A, B\} \rangle - G_{[H,A],B}(z) , \quad (2.5)$$

wobei der $\{A, B\} = AB + BA$ der Antikommutator ist.[2] 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

Im Allgemeinen wird das Hüpfen eines Elektrons (bei Vernachlässigung des Spins) zwischen zwei Gitterpunkten durch den Tight-Binding Hamiltonian

$$H = - \sum_{in, i'n'} t_{n,n'}^{i,i'} c_{in}^\dagger c_{i'n'} \quad (2.6)$$

beschrieben.[5] Dabei vernichtet(erzeugt) der Operator $c_{in}^{(\dagger)}$ ein Elektron im Orbital n am Gitterpunkt i . Die Hüpfparameter zu den betrachteten Orbitalen Ψ_{lm} mit den Quantenzahlen l und m , Basisvektoren \vec{R}_α und Gittervektoren \vec{l}_i sind durch die Slater-Koster Integrale [6]

$$V_{lm, l'm'}^{i\alpha, i'\alpha'} = -t_{lm, l'm'}^{i\alpha, i'\alpha'} = \int d^3r \bar{\Psi}_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_\alpha - \vec{l}_i) V(\vec{r} - \vec{R}_\alpha - \vec{l}_i) \Psi_{l'm'}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha'} - \vec{l}_{i'}) \quad (2.7)$$

gegeben.[5] Hierbei ist $V(\vec{r} - \vec{R}_\alpha - \vec{l}_i)$ das atomare Potential, welches ein Elektron in der Einheitszelle i am Platz α verspürt. Diese hängen jedoch nur von dem Abstand $\vec{\delta}$ ab, wodurch sich diese zu

$$E_{lm,l'm'} = \int d^3r \bar{\Psi}_{lm}(\vec{r} - \vec{\delta}) V(\vec{r} - \vec{\delta}) \Psi_{l'm'}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

ergeben. Diese können in die verschiedenen Bindungstypen (in dieser Problemstellung π und σ -Bindung) zerlegt werden, so dass diese nur noch von dem Abstandsvektor $\vec{\delta}$ und den Parametern $V_{ll'\beta}$ mit l als Orbitale und β als Bindungstyp ab.[5] Die Parameter $V_{ll'\beta}$ können hinterher als Fitparameter oder experimentell-bestimmte Werte fungieren.

3 Berechnung

Der Hamiltonian des betrachteten Graphens mit Mangandefekt lautet

$$H = H_0 + H_{\text{Def}} + H_{\text{Kop}} \\ = -t \sum_{i,j}^N (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i) + \sum_m^5 \epsilon_m d_m^\dagger d_m + \sum_m^5 \sum_j^3 (V_{mj} d_m^\dagger c_j + \bar{V}_{mj} c_j^\dagger d_m) \quad (3.1)$$

Der Term H_0 beschreibt mit dem Hüpffparameter t das Hüpfen zwischen nächsten Nachbarn des ungestörten Graphengitters. Aufgrund der Periodizität des ungestörten Graphens und der Abstandsabhängigkeit ist der Parameter t für alle Summanden gleich. H_{Def} umfasst die Störstelle lokal. Der Vernichter(Erzeuger) $d_m^{(\dagger)}$ vernichtet(erzeugt) dabei ein Elektron in dem m -ten d -Orbital mit der Orbitalenergie[1] ϵ_m . In dem letzten Term des Hamiltonians H_{Kop} wird die Kopplung mit den Slater-Koster-integralen V_{mj} zwischen dem m -ten $3d$ -Orbitale des Manganatoms mit dem p_z -Orbital des j -ten Nachbarkohlenstoffatoms betrachtet.

3.1 Berechnung der Slater-Koster-Integrale

Zur Berechnung der Slater-Koster-Integrale werden die Richtungscosinus benötigt, welche durch

$$l = \frac{\vec{\delta} \cdot \hat{x}}{|\vec{\delta}|}, \quad m = \frac{\vec{\delta} \cdot \hat{y}}{|\vec{\delta}|}, \quad n = \frac{\vec{\delta} \cdot \hat{z}}{|\vec{\delta}|}$$

gegeben sind. Dabei sind \hat{x} , \hat{y} und \hat{z} die Einheitsvektoren in die jeweiligen Richtungen. Der Betrag des Abstandsvektors (siehe Abschnitt ??) für das i -te Kohlenstoffatom um das Manganatom ist durch

$$|\vec{\delta}| = a \sqrt{\cos^2(\varphi_i) + \sin^2(\varphi_i) + \cot^2(\theta)} = a \sqrt{1 + \cot^2(\theta)} = \frac{a}{\sin(\theta)}$$

gegeben. In Gleichung (3.1) wurde die trigonometrische Beziehung $\sin(\theta) = \sqrt{1 + \cot^2(\theta)}$ [3] mit der Beschränkung $\theta \in [0, \pi/2]$ ausgenutzt. Diese Beschränkung ist jedoch gerechtfertigt, da das Manganatom nur unterhalb des Graphens und mittig von den drei

umliegenden Kohlenstoffatomen betrachtet wird. Die Skalarprodukte ausgewertet und der Abstand eingesetzt ergibt

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

Diese Ausdrücke für die Richtungskosinus werden in die Slater-Koster-Integrale für die Kopplung zwischen den drei umliegenden p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome und den fünf d -Orbitalen des Manganatoms (siehe Anhang ??) eingesetzt. Diese ergeben die Tabelle ?. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten wurden die von

Tabelle 3.1: Slater-Koster-Integrale für den Überlapp der p_z -Orbitale des j -ten umliegenden Kohlenstoffatom und der fünf $3d$ -Orbitale des Manganatoms in Abhängigkeit von dem Winkel θ .

	j -tes Kohlenstoffatom		
	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}	$\frac{\sqrt{3}}{2}bV_{pd\sigma} - bV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{1}{2}bV_{pd\pi}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}bV_{pd\sigma} + \frac{1}{2}bV_{pd\pi}$

dem Winkel θ abhängigen Koeffizienten zu

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

undefiniert.

3.2 Berechnung der Greenschen Funktionen

Aufgrund der Gitterperiodizität kann für die Operatoren c_i und c_j eine Fouriertransformation der Form

$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{l}} c_{A,\vec{k}} , \quad c_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}} \quad (3.2)$$

angesetzt werden. Dabei ist N die Anzahl der Einheitszellen, \vec{l} der Gittervektor der Basis, \vec{k} der Wellenvektor und $\vec{\delta}_j$ der Abstandsvektor des j -ten Kohlenstoffatom auf dem Untergitter B, welches der nächste Nachbar von dem Kohlenstoffatoms auf dem Untergitter A mit dem Gittervektor \vec{l} ist. Damit lässt sich der Hamiltonian des ungestörten Graphens zu

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

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

$$\begin{aligned} H &= -t \sum_{j\vec{k}} (e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{A, \vec{k}}^\dagger c_{B, \vec{k}} + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} c_{B, \vec{k}}^\dagger c_{A, \vec{k}}) + \sum_m \epsilon_m d_m^\dagger d_m \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{mj\vec{k}} (V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} d_m^\dagger c_{B, \vec{k}} + V_{mj}^* e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} c_{B, \vec{k}}^\dagger d_m) \end{aligned} \quad (3.3)$$

bestimmt werden kann. Nun können die Einträge der gesuchten Matrix \underline{G} mit Hilfe der Bewegungsgleichung (2.5)

$$zG_{d_m, d_m^\dagger}(z) = \langle \{d_m, d_m^\dagger\} \rangle - G_{[H, d_m], d_m^\dagger}(z) \quad (3.4)$$

bestimmt werden. Da sich das Argument der Greensfunktion nicht ändert, wird im folgenden drauf verzichtet, das Argument mit anzugeben. Dazu wird der Kommutator $[H, d_m]$ aufgrund der Linearität dessen 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

$$\begin{aligned} [H, d_m] &= -t \sum_{j\vec{k}} \left(e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \left[c_{A, \vec{k}}^\dagger c_{B, \vec{k}}, d_m \right] + e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} \left[c_{B, \vec{k}}^\dagger c_{A, \vec{k}}, d_m \right] \right) \\ &\quad + \sum_{m'} \epsilon_{m'} \left[d_{m'}^\dagger d_{m'}, d_m \right] \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m' j\vec{k}} \left(V_{m' j} e^{i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \left[d_{m'}^\dagger c_{B, \vec{k}}, d_m \right] + V_{m' j}^* e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} \left[c_{B, \vec{k}}^\dagger d_{m'}, d_m \right] \right) . \end{aligned} \quad (3.5)$$

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

$$\left[c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}}, d_m \right] = c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} d_m - d_m c_{A,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} = -c_{A,\vec{k}}^\dagger d_m c_{B,\vec{k}} + c_{A,\vec{k}}^\dagger d_m c_{B,\vec{k}} = 0 \quad (3.6)$$

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

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

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

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

und

$$\left[c_{B,\vec{k}}^\dagger d_{m'}, d_m \right] = c_{B,\vec{k}}^\dagger d_{m'} d_m - d_m c_{B,\vec{k}}^\dagger d_{m'} = -c_{B,\vec{k}}^\dagger d_m d_{m'} + c_{B,\vec{k}}^\dagger d_m d_{m'} = 0. \quad (3.7)$$

Werden nun alle eben berechneten Kommutatoren in (3.5) eingesetzt, folgt mittels Auswertung der Kronecker-Delta

$$\begin{aligned} [H, d_m] &= - \sum_{m'} \varepsilon_{m'} \delta_{mm'} d_{m'} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m' j \vec{k}} V_{m' j} e^{i\vec{k}(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} \delta_{mm'} c_{B,\vec{k}} \\ &= -\varepsilon_m d_m - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j \vec{k}} V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} c_{B,\vec{k}}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Summationen über m' sind in Gleichung (3.8) aufgrund der Kronecker-Delta entfallen. Der somit berechnete Kommutator kann in die ursprüngliche Bewegungsgleichung (3.4) eingesetzt werden, woraus mit $\langle \{d_m, d_{m'}^\dagger\} \rangle = \delta_{mm'}$ und (3.8)

$$\begin{aligned} z G_{d_m, d_{m'}^\dagger} &= \delta_{mm'} + \varepsilon_m G_{d_m, d_{m'}^\dagger} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j \vec{k}} V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} G_{c_{B,\vec{k}}, d_{m'}^\dagger} \\ \Leftrightarrow G_{d_m, d_{m'}^\dagger} &= \frac{\delta_{mm'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j \vec{k}} V_{mj} e^{i\vec{k}(\vec{l} + \vec{\delta}_j)} G_{c_{B,\vec{k}}, d_{m'}^\dagger}}{z - \varepsilon_m} \end{aligned} \quad (3.9)$$

folgt, da der Antikommutator das Kronecker-Delta $\delta_{mm'}$ ergibt, und der Erwartungswert von einer Konstanten die Konstante selbst ist. In Gleichung (3.9) kommt

3 Berechnung

die Greensfunktion $G_{c_{B,\vec{k}},d_m^\dagger}$ vor, so dass diese ebenfalls bestimmt werden muss, wofür

$$\begin{aligned} [H, c_{B,\vec{k}'}] &= -t \sum_{j,\vec{k}'} \left(e^{i\vec{k}'\vec{\delta}_j} [c_{A,\vec{k}'}^\dagger c_{B,\vec{k}'} c_{B,\vec{k}}] + e^{-i\vec{k}'\vec{\delta}_j} [c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{A,\vec{k}'} c_{B,\vec{k}}] \right) \\ &\quad + \sum_m \varepsilon_m [d_m^\dagger d_m, c_{B,\vec{k}}] \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m',j,\vec{k}'} \left(V_{mj} e^{i\vec{k}'(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} [d_m^\dagger c_{B,\vec{k}'} c_{B,\vec{k}}] + V_{mj} e^{-i\vec{k}'(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} [c_{B,\vec{k}'}^\dagger d_m, c_{B,\vec{k}}] \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Mit der selben Vorgehensweise wie in (3.6) und (3.7) verschwinden die Kommutator die kein $c_{B,\vec{k}}^\dagger$ enthalten, da die Operatoren ohne Berücksichtigung der Kommutatorrelation $\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}$ verschoben werden können. Somit bleiben nur noch

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

und

$$[c_{B,\vec{k}'}^\dagger d_m, c_{B,\vec{k}}] = c_{B,\vec{k}'}^\dagger d_m c_{B,\vec{k}} - c_{B,\vec{k}} c_{B,\vec{k}'}^\dagger d_m \quad (3.11)$$

$$= -c_{B,\vec{k}'}^\dagger c_{B,\vec{k}} d_m - \delta_{\vec{k}\vec{k}'} d_m c_{B,\vec{k}}^\dagger c_{B,\vec{k}} = -\delta_{\vec{k}\vec{k}'} d_m \quad (3.12)$$

übrig, somit kann der gesamte Kommutator (3.10) 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 kann, 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 Greensfunktion $G_{c_{A,\vec{k}},d_m^\dagger}$ benötigt, weswegen der Kommutator $[H, c_{A,\vec{k}}]$ berechnet werden muss. Mit der selbigen

Begründung wie bei der Berechnung von (3.10) wird nur der Kommutator

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

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 Greensfunktionen mehr auftauchen, sind alle nötigen Kommutatoren berechnet worden. Nun können die Greensfunktion ineinander eingesetzt werden, um die Matrix $\underline{\underline{G}}$ zu bestimmen. Somit wird Gleichung (3.14) in Gleichung (3.13) eingesetzt, so dass sich die Greensfunktion

$$G_{c_{B,\vec{k}}, d_{m'}^\dagger} = \frac{z \sum_{m,j} V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{d_m, d_{m'}^\dagger}}{\sqrt{N} \left(z^2 - t^2 \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} \right)} \quad (3.15)$$

ergibt. Um mehr Übersichtlichkeit zu gewähren wird die Definition

$$\mu_{\vec{k}} := t^2 \sum_j e^{i\vec{k}\vec{\delta}_j} \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{\delta}_j} \quad (3.16)$$

und die Änderung der Notation für die Einträge der Matrix $\underline{\underline{G}}$

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

durchgeführt. Das Ergebnis (3.15) wird schlussendlich in Gleichung (3.9) eingesetzt, welche daraufhin in die gewünschte Form gebracht werden kann. somit folgt

$$G_{mm'} = \frac{\delta_{mm'} + \sum_{j\vec{k}} V_{mj} e^{i(\vec{k}+\vec{\delta}_j)} \left(z \frac{\sum_{m,j} V_{mj} e^{-i\vec{k}(\vec{l}+\vec{\delta}_j)} G_{mm'}}{N(z^2 - \mu_{\vec{k}})} \right)}{z - \varepsilon_m} \quad (3.17)$$

3.3 Linearkombinationen

Aufgrund der dreizähligen Drehsymmetrie der Kohlenstoffatome um den Mangandefekt, können die Vernichter c_i transformiert werden. Dazu lassen sich die neuen \tilde{c}_i

durch Linearkombinationen der alten c_i aufstellen, so dass das lineare Gleichungssystem mit komplexen Vorfaktoren

$$\begin{aligned}\tilde{c}_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_1 + c_2 + c_3) \\ \tilde{c}_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_1 + e^{i\frac{2\pi}{3}} c_2 + e^{i\frac{4\pi}{3}} c_3) \\ \tilde{c}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_1 + e^{i\frac{4\pi}{3}} c_2 + e^{i\frac{2\pi}{3}} c_3)\end{aligned}\tag{3.18}$$

gelöst werden muss. Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{3}}$ sichert dabei die Normierung und die Erfüllung der Antikommutatorrelationen $\{\tilde{c}_i, \tilde{c}_j^\dagger\} = \delta_{ij}$. Die Lösung dieses Gleichungssystems lautet

$$\begin{aligned}c_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\tilde{c}_0 + \tilde{c}_1 + \tilde{c}_2) \\ c_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\tilde{c}_0 - \left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \tilde{c}_1 - \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \tilde{c}_2 \right) \\ c_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\tilde{c}_0 - \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \tilde{c}_1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \tilde{c}_2 \right) .\end{aligned}\tag{3.19}$$

Diese Linearkombinationen (3.19) können gemeinsam mit den Slater-Koster-Integralen in den Hamiltonian H_{Kop} , der die Kopplung zwischen den p_z - und $3d$ -Orbitalen beschreibt, eingesetzt werden. Somit ergibt sich

$$\begin{aligned}H_{\text{Kop}} &= \frac{1}{3} \left(\left(-\frac{3}{4}\sqrt{3}ibV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}ibV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_1^\dagger + \left(\frac{3}{4}\sqrt{3}ibV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}ibV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_2^\dagger \right) d_1 \\ &+ \left(\left(\frac{3}{2}\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}hV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_1^\dagger + \left(\frac{3}{2}\sqrt{3}fV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}hV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_2^\dagger \right) d_2 \\ &+ \left(\left(\frac{3}{2}\sqrt{3}ifV_{pd\sigma} + \frac{3}{2}ihV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_1^\dagger + \left(-\sqrt{3}\frac{3}{2}ifV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}ihV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_2^\dagger \right) d_3 \\ &+ (3qV_{pd\sigma} + 3\sqrt{3}bV_{pd\pi}) \tilde{c}_0^\dagger d_4 \\ &+ \left(\left(\frac{3}{4}\sqrt{3}bV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}bV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_1^\dagger + \left(\frac{3}{4}\sqrt{3}bV_{pd\sigma} - \frac{3}{2}bV_{pd\pi} \right) \tilde{c}_2^\dagger \right) d_5 \\ &+ \text{h.c.} .\end{aligned}\tag{3.20}$$

Nun werden in in Gleichung (3.20) neue Linearkombinationen der Vernichter d_i ersichtlich. Diese lauten

$$\begin{aligned}\tilde{d}_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_5 - id_1) & \tilde{d}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_5 - id_1) \\ \tilde{d}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + id_3) & \tilde{d}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - id_3) .\end{aligned}\quad (3.21)$$

Der Vorfaktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ dient erneut zur Normierung und gewährt ebenfalls die Antikommutatorrelation $\{\tilde{d}_i, \tilde{d}_j^\dagger\} = \delta_{ij}$. Wie in den Gleichungen (3.21) 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} - mit dem d_{zy} -Orbital. Im folgenden wird untersucht, welche Vernichter \tilde{d}_i mit welchen \tilde{c}_i koppeln. Dazu werden die neuen Linearkombinationen für die Operatoren der Manganorbitale in den Hamiltonian H_{Kop} eingesetzt, so dass sich dieser zu

$$\begin{aligned}H_{\text{Kop}} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \left(\frac{3}{4} \sqrt{3} b V_{pd\sigma} + \frac{3}{2} b V_{pd\pi} \right) (\tilde{d}_0^\dagger \tilde{c}_1 + \tilde{d}_1^\dagger \tilde{c}_2) \\ &\quad + \left(\frac{3}{2} \sqrt{3} f V_{pd\sigma} + \frac{3}{2} h V_{pd\pi} \right) (\tilde{d}_2^\dagger \tilde{c}_1 + \tilde{d}_3^\dagger \tilde{c}_2) \\ &\quad + \left(\frac{3}{\sqrt{2}} q V_{pd\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} 3 b V_{pd\pi} \right) \tilde{d}_4^\dagger \tilde{c}_0 + \text{h.c.} .\end{aligned}\quad (3.22)$$

vereinfacht.

A Ein Anhangskapitel

Hier könnte ein Anhang stehen, falls Sie z. B. Code, Konstruktionszeichnungen oder Ähnliches mit in die Arbeit bringen wollen. Im Normalfall stehen jedoch alle Ihre Resultate im Hauptteil der Bachelorarbeit und ein Anhang ist überflüssig.

Literatur

- [1] Frithjof Anders. „Einführung in die Festkörpertheorie“. Vorlesungsskript. 2020.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Zhu Hongwei et al., Hrsg. *Graphene. Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Glyn Jones, 2018. Kap. 1. ISBN: 978-0-12-812651-6.
- [5] 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.
- [6] 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>.

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.

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.

Ort, Datum

Unterschrift