

Institut für Theoretische Physik

Universität zu Köln

**Einfluss des Tunnelns durch das Vakuum auf
Messungen der lokalen Zustandsdichte in Graphen
in Anwesenheit einer Störstelle**



Bachelorarbeit

Betreuer und Erstprüfer: Prof. Dr. Achim Rosch

Zweitprüfer: Priv.-Doz. Dr. Ralf Bulla

Autor: David Mikhail

Matrikel-Nr. 5549299

Abgabedatum: 12. August 2015, Köln

Zusammenfassung

In dieser Bachelorarbeit wird das Tunnelverhalten der π -Elektronen in Graphen untersucht. Diese werden einem Störpotential ausgesetzt. Wir berechnen die lokale Zustandsdichte (LDOS) über Greensche Funktionen in einem Tight-Binding-Modell. Diese wird im Limes verschiedener Abstände zur Graphenebene betrachtet und ein Bezug zur Rastertunnelspektroskopie wird hergestellt. Schließlich wird der Einfluss der Störstelle auf die LDOS analysiert. Das Resultat ist die, im STS-Experiment messbare, Erhöhung der lokalen Zustandsdichte für Elektronenzustände mit endlichen Impulsen. Dieser Zusammenhang wird analytisch nachvollzogen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Graphen	4
2.1.1	Geschichte und Eigenschaften von Graphen	4
2.1.2	Gitterstruktur	5
2.2	Bloch Theorem	7
2.3	Tight-Binding-Methode	8
2.4	Wellenfunktion der π -Elektronen in Graphen	10
2.5	Rastertunnelspektroskopie	14
2.6	Phononen-induziertes Tunneln in Graphen	15
2.7	Formalismus der Greenschen Funktionen	17
2.7.1	Propagator des ungestörten Elektrons	17
2.7.2	Bornsche Reihe und T-Matrix	20
2.7.3	Lokale Greensche Funktion	20
2.7.4	Filterfunktionen	23
2.7.5	Lokale elektronische Zustandsdichte	23
3	Ergebnisse und Diskussion	25
3.1	Lokale Zustandsdichte im idealen Graphenkristall	25
3.1.1	Grenzfall kleiner Abstände	25
3.1.2	Grenzfall großer Abstände	27
3.1.3	Filterfunktionen (Diskussion)	28
3.2	Graphengitter mit Störstelle	31
3.2.1	Vergleich der LDOS mit und ohne Störstelle	31
3.2.2	Grenzfall kleiner Abstände in Anwesenheit einer Störstelle	34
3.2.3	Grenzfall großer Abstände in Anwesenheit einer Störstelle	35
3.2.4	Übergangsbereich der Grenzwerte	36
4	Zusammenfassung	38
5	Ausblick	38
6	Danksagung	39
7	Erklärung	40

1 Einleitung

Bis zum Jahr 2004 wurde die Existenz isolierter 2D-Materialien für unmöglich gehalten[1]. Diese Annahme geht auf Landau und Peierls zurück. Sie postulierten die Instabilität dieser Materialien aufgrund thermischer Fluktuationen[2]. Umso größer war die Überraschung, als A.K.Geim und K.S.Novoselov 2004 eine 2D-Schicht aus Kohlenstoffatomen, Graphen genannt, aus einem Graphitblock durch mechanische Exfoliation isolierten[3]. Für diese Leistung und die folgenden umfangreichen Experimente erhielten sie 2010 den Nobelpreis für Physik. Seit dem wurden eine Fülle an theoretischen und experimentellen Untersuchungen an Graphen durchgeführt. Darunter auch Rastertunnelmikroskopie (STM) und -spektroskopie (STS). Bei diesen Verfahren wird das Graphengitter mit einer feinen metallischen Mikroskopspitze gescannt. Durch eine angelegte Spannung zwischen Probe und Spitze tunneln Elektronen aus dem Gitter in die Spitze und es wird ein Strom gemessen. Dieses sogenannte Rastertunnelmikroskop wurde 1982 von G.Binnig und H.Rohrer erfunden und 1986 mit dem Nobelpreis der Physik ausgezeichnet. Das Revolutionäre an der Erfindung war, die Möglichkeit Atome erstmals optisch darzustellen. Doch auch elektronische Strukturen konnten mit dem Verfahren der Rastertunnel-spektroskopie untersucht werden. In dieser Arbeit analysieren wir, wie sich Störstellen im Graphen-Gitter auf das Tunnelverhalten der Elektronen auswirken und somit auf die Messergebnisse der STS-Experimente. Motivation ist, dass in jedem realen Kristall Defekte und Verunreinigungen sitzen, welche zu Streuungen und anderen Wechselwirkungen mit den Elektronen führen. Zur Untersuchung dieser Zusammenhänge werden wir zunächst mit der Tight-Binding-Methode die Kristall-Wellenfunktion und die Dispersionsrelation bestimmen. Zusammen mit der lokalen Greenschen Funktion können wir die lokale Zustandsdichte herleiten. Diese ermöglicht es uns dann, in Anwesenheit der Störstelle, Aussagen über das Tunnelverhalten der Elektronen zu treffen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Graphen

2.1.1 Geschichte und Eigenschaften von Graphen

Graphen ist die zweidimensionale Modifikation von Kohlenstoff. Das bedeutet es besteht aus einer einzigen Schicht von Kohlenstoffatomen. Es bildet den Grundbaustein kohlenstoff-basierter Materialien wie 0D-Fullerene, 1D-Nanoröhren und 3D-Graphit[1]. Weiterhin zeigt es eine Vielfalt an neuartigen physikalischen Eigenschaften. An den Eckpunkten der Brillouinzone besitzt Graphen eine lineare Dispersion. Dies hat bereit über

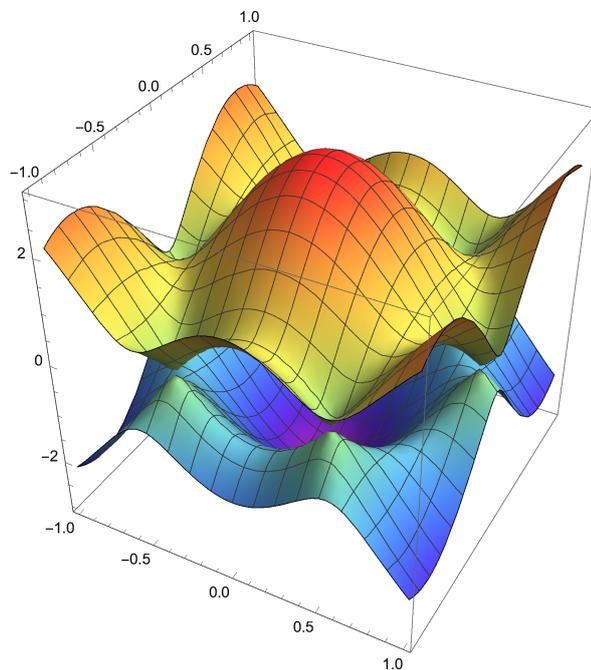


Abbildung 1: Dispersion von Graphen. An den Berührungspunkten bilden sich die sogenannten Dirac-Kegel.

50 Jahre vor der Entdeckung der Physiker Wallace[4] herausgefunden, als er die elektronische Bandstruktur von Graphit beschrieb. Besonders ist, dass sich in der Umgebung dieser Punkte, der sogenannten Dirac-Punkte, das Verhalten der Elektronen/Löcher besser durch die Dirac-Gleichung als durch die Schrödinger-Gleichung beschreiben lässt. Hierbei zeigen die Ladungsträger die gleichen Eigenschaften relativistischer, masseloser Dirac-Fermionen, mit einer effektiven Lichtgeschwindigkeit von $v_F \approx 10^6 \frac{m}{s}$ [1]. Somit bietet Graphen die Möglichkeit schwer zugängliche Effekte der Quantenelektrodynamik (QED) im Labor zu untersuchen. Zudem weisen die Ladungsträger in Graphen eine sehr hohe Mobilität μ auf von über $15000 \frac{cm^2}{Vs}$ [1], welche kaum eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Aufgrund der hohen Mobilität der Ladungsträger ist Graphen ein

vielversprechende Alternative zu Silizium in silizium-basierter Elektronik[1].

2.1.2 Gitterstruktur

Die Kohlenstoffatome des Graphengitters sind sp^2 -hybridisiert. Das bedeutet, dass sich zwei 2p-Orbitale und das 2s-Orbital zu drei sp^2 -Orbitalen formieren, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der x-y-Ebene maximal ist[5]. Diese Hybridorbitale werden untereinander über σ -Bindungen zusammengehalten. Das $2p_z$ -Orbital ragt aus der Ebene heraus und bildet π -Bindungen mit anderen p_z -Orbitalen. Das Kristallgitter von Graphen ist in einer sechseckigen Honigwabenstruktur angeordnet. Das dazugehörige Bravais-Gitter wird durch ein Dreiecksgitter mit den Gittervektoren[6]

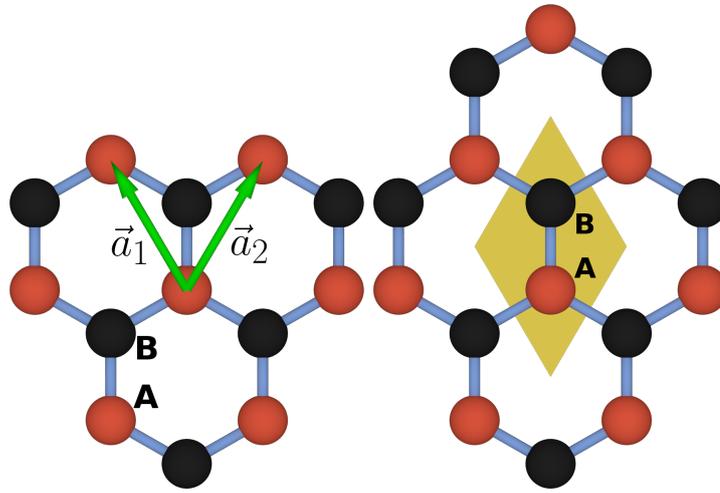


Abbildung 2: Zu sehen ist die Honigwabenstruktur des Graphengitters. Links: Die Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 spannen das Bravaisgitter auf. Rechts: Die Einheitszelle ist gelb unterlegt, mit den beiden Basisatomen A und B.

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

gebildet, wobei $a \approx 2,46 \text{ \AA}$ der Gitterkonstanten entspricht. Die durch diese Vektoren aufgespannte Einheitszelle enthält eine zweiatomige Basis. Jedes dieser Atome gehört zu einem der beiden Untergitter A und B. Hierbei sind die nächsten Nachbarn der Atome eines Untergitters jeweils drei Atome des anderen Untergitters. Die Vektoren zu den nächsten Nachbarn sind[6]

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

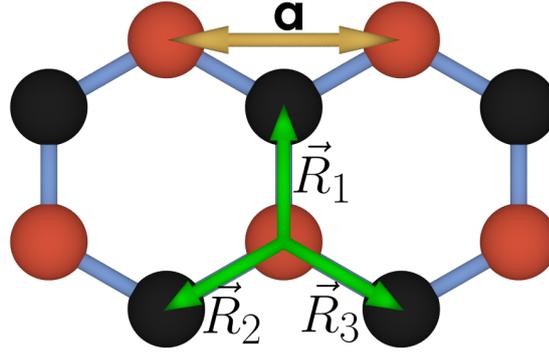


Abbildung 3: Nächste-Nachbar-Vektoren und Gitterkonstante a .

Die Ortsvektoren der Basis-Atome sind hier definiert als

$$\vec{R}_A := \vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{mit} \quad n, m \in \mathbb{N} \quad (3)$$

$$\text{und} \quad \vec{R}_B := \vec{R} + \vec{R}_1. \quad (4)$$

Im Folgenden verwenden wir die Schreibweise

$$\phi^A(\vec{R}) := \phi(\vec{R}_A) \quad \text{und} \quad \phi^B(\vec{R}) := \phi(\vec{R}_B). \quad (5)$$

Das ebenfalls dreieckige, reziproke Gitter wird durch die Vektoren[6]

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

aufgespannt. Die Brillouin-Zone (Abb. 4) ist hexagonal. Der Mittelpunkt entspricht dem Γ -Punkt mit Impuls 0. Auf dem Ecken des Hexagons sitzen die Punkte K und K' (Dirac-Punkte)[5]. Diese werden, ausgehend vom Γ -Punkt, durch die Vektoren

$$\vec{K} = \frac{4\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{K}' = \frac{4\pi}{3a} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

beschrieben. Betrachtet man die Bandstruktur von Graphen (siehe Abb.1), so sieht man dass sich Leitungs- und Valenzband der π -Elektronen an den Dirac-Punkten berühren. Aufgrund der linearen Dispersion in ihrer Umgebung[5]

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (8)$$

spricht man auch von Dirac-Kegeln. $v_F = \frac{\sqrt{3}a}{2}$ ist die Fermigeschwindigkeit.

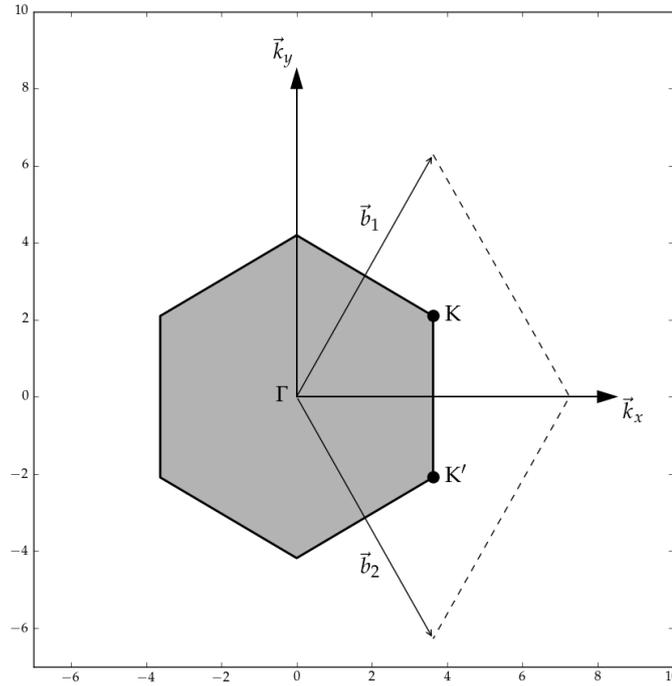


Abbildung 4: Die 1.Brillouin-Zone mit den Dirac-Punkten und dem Γ -Punkt. Zudem sind die reziproken Gittervektoren eingezeichnet.

2.2 Bloch Theorem

Für ein periodisches Potential eines Bravais-Gitters gilt[7]

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad (9)$$

mit dem Translationsvektor des Bravais-Gitters \vec{R} . Das Bloch Theorem besagt, dass sich die (Ein-)Elektronen-Wellenfunktion des Gitters als Produkt einer ebenen Welle und einer Funktion mit Gitterperiodizität beschreiben lässt

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (10)$$

Diese Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung wird Blochwelle genannt. Dabei ist \vec{k} der Wellenvektor, der mit dem Zustand des Elektrons über die Dispersion assoziiert ist. Aus (10) folgt, dass Blochwellen die Periodizität des Gitters berücksichtigen. Bei einer Translation um \vec{R} erhält die Wellenfunktion lediglich einen Phasenfaktor, welcher

bei der Bildung des Betragsquadrats herausfällt

$$\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \\ &= \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{R}}.\end{aligned}\tag{11}$$

2.3 Tight-Binding-Methode

Im folgenden Abschnitt orientieren wir uns an dem Kapitel 10 aus[7]. Für Isolatoren und Halbleiter, in denen keine frei beweglichen Elektronen verfügbar sind, lässt sich die Wellenfunktion des Kristalls und die elektronische Bandstruktur mit der "Tight-Binding-Methode" berechnen. Das Wort "tight" bezieht sich hier auf die relativ stark gebundenen Elektronen, welche eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den näheren Umgebungen der Atome besitzen. Hierbei ist anzumerken, dass ein Elektron eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit an jedem Gitterpunkt besitzt, aufgrund eines endlichen Überlapps benachbarter Atome. Da dieser Überlapp gering ist, ähneln die Wellenfunktionen an den Gitterpunkten den Orbitalfunktionen isolierter Atome. Deshalb werden diese Wellenfunktion durch eine kleine Anzahl von Orbitalfunktionen entwickelt

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\vec{r}).\tag{12}$$

Der Hamiltonoperator des Kristallgitters lautet

$$H = H_{At} + \Delta U(\vec{r}),\tag{13}$$

mit dem atomaren Hamiltonoperator H_{At} und der Korrektur zum Potential eines isolierten Atoms $\Delta U(\vec{r})$, welche hier als gering angenommen wird. Weiterhin wird der Hamiltonoperator des Kristallgitters an den Gitterpunkten durch

$$H \approx H_{At}\tag{14}$$

angenähert, dessen Eigenfunktionen den Orbitalfunktionen entsprechen

$$H_{At} \phi_n(\vec{r}) = E_n \phi_n(\vec{r}).\tag{15}$$

Der Index n bezeichnet das jeweilige Atomorbital. Da wir ein periodisches Gitterpotential annehmen, müssen die Wellenfunktionen der Bloch Bedingung (10) genügen.

Deshalb wird die Wellenfunktion als Linearkombination von N Blochwellen entwickelt

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \Psi(\vec{r} - \vec{R}) \quad (16)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \sum_n b_n \phi_n(\vec{r} - \vec{R}). \quad (17)$$

N ist die Anzahl der Gitterplätze. Im zweiten Schritt wurde (12) eingesetzt. Zur Bestimmung der Eigenenergien $\varepsilon_{\vec{k}}$ und der Koeffizienten b_n wird nun die stationäre Schrödinger-Gleichung des Kristalls

$$H\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (18)$$

von links mit der komplex konjugierten Orbitalfunktion $\phi_m^*(\vec{r})$ multipliziert

$$\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) (H_{At} + \Delta U(\vec{r})) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}} \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (19)$$

Betrachten wir die drei Terme in (19) separat. Für den ersten Term gilt

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R},n} e^{i\vec{k}\vec{R}} b_n \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) H_{At} \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \\ &= E_m \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R},n} e^{i\vec{k}\vec{R}} b_n \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \\ &= E_m \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n b_n \left[\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Da der Überlapp der Orbitale verschiedener Gitterpunkte gering ist, wird der letzte Term vernachlässigt. Weiterhin gilt aufgrund der Orthogonalität der Atomorbitale

$$\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) = \delta_{n,m}. \quad (21)$$

Das zusammen ergibt

$$\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) H_{At} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} E_m b_m. \quad (22)$$

Analog folgt für den dritten Term in (19)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R},n} e^{i\vec{k}\vec{R}} b_n \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) &= \varepsilon_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n b_n \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) \\ \Rightarrow \varepsilon_{\vec{k}} \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \varepsilon_{\vec{k}} b_m. \end{aligned} \quad (23)$$

Der zweite Term wird zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R},n} e^{i\vec{k}\vec{R}} b_n \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \\ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n b_n \left[\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Der erste Term in (24) ist vernachlässigbar, da $\Delta U(\vec{r})$ laut (14) an den Gitterpunkten verschwindet. Da die Elektronen lokalisiert sind, fällt die Wellenfunktion schnell ab und es gilt

$$\sum_{\vec{R} \neq 0} \rightarrow \sum_{n.N.} \quad \text{n.N: nächste Nachbarn.} \quad (25)$$

was zusammen

$$\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n.N.} e^{i\vec{k}\vec{\delta}} \sum_n b_n t(\vec{R}) \quad (26)$$

ergibt. $t(\vec{R})$ ist die Tunnelrate für nächste Nachbarn

$$t(\vec{R}) = \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (27)$$

und $\vec{\delta}$ ist der Verbindungsvektor zu den nächsten Nachbarn. Ersetzen wir die drei Terme in (19) durch obige Ausdrücke ergibt sich eine Eigenwertgleichung

$$\varepsilon_{\vec{k}} b_m = E_m b_m + \sum_{n.N.} e^{i\vec{k}\vec{\delta}} \sum_n b_n t(\vec{R}) \quad (28)$$

deren Lösungen die Eigenenergien $\varepsilon_{\vec{k}}$ und die Koeffizienten b_n liefert.

2.4 Wellenfunktion der π -Elektronen in Graphen

In diesem Kapitel folgen wir der Methode die in der Doktorarbeit[6] angewandt wurde. Zur Berechnung der Wellenfunktion der π -Elektronen wird die oben beschriebene

Tight-Binding-Methode verwendet. Die Wellenfunktion des Kristalls wird zunächst in der Basis der Untergitter geschrieben als

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} (a_{\vec{k},\mu} \Psi_{\vec{k},\mu}^A(\vec{r}) + b_{\vec{k},\mu} \Psi_{\vec{k},\mu}^B(\vec{r})), \quad (29)$$

mit der Summe über alle Orbitale μ . Die Indizes der Untergitter A und B werden auch Pseudospin genannt. Da in Graphen nur die Elektronen der p_z -Orbitale zu den elektronischen Eigenschaften beitragen, folgt

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = (a_{\vec{k},p_z} \Psi_{\vec{k},p_z}^A(\vec{r}) + b_{\vec{k},p_z} \Psi_{\vec{k},p_z}^B(\vec{r})). \quad (30)$$

Der Orbital-Index wird im Folgenden der Einfachheit halber weggelassen. $\Psi_{\vec{k}}^{A/B}$ sind die Wellenfunktionen der entsprechenden Untergitter, gewichtet mit den Amplituden $a_{\vec{k}}$ und $b_{\vec{k}}$. \vec{k} entspricht dem Wellenvektor der Elektronen. Aufgrund der Gitterperiodizität wird die Wellenfunktion als Linearkombination von N Blochwellen geschrieben

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (a_{\vec{k}} \phi^A(\vec{r} - \vec{R}) + b_{\vec{k}} \phi^B(\vec{r} - \vec{R})), \quad (31)$$

mit der Position der Einheitszelle \vec{R} , der Anzahl der Gitterplätze N und den Wellenfunktionen der p_z -Orbitale des Wasserstoffatoms $\phi^{A/B}$. Diese wurden der Einfachheit halber verwendet. Durch Berücksichtigung der Orbitale unterer Schalen, lässt sich diese Näherung leicht verbessern. Die Orbitalfunktionen sind gegeben durch

$$\phi^{A/B}(\vec{r} - \vec{R}) = R_{21}(|\vec{r} - \vec{R}|) Y_{10}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z|\vec{r} - \vec{R}|}{a_0} e^{-\frac{Z|\vec{r} - \vec{R}|}{2a_0}} \cos(\theta), \quad (32)$$

wobei $a_0 \approx 0,53\text{\AA}$ der Bohrsche Radius und $Z = 1$ die Kernladungszahl des Wasserstoffatoms ist.

Zur Bestimmung der Koeffizienten $a_{\vec{k}}$ und $b_{\vec{k}}$ beginnen wir analog zu (19)[4]

$$\Rightarrow \int d^3r \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) (H - \varepsilon_{\vec{k}}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0. \quad (33)$$

Wieder werden wir die Terme nacheinander betrachten.

$$\begin{aligned} \int d^3r \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \varepsilon_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}} \int d^3r |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \\ &= \varepsilon_{\vec{k}}. \end{aligned} \quad (34)$$

Und

$$\begin{aligned} \int d^3r \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) H \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \int d^3r (|a_{\vec{k}}|^2 \Psi_{\vec{k}}^{A*} H(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) + b_{\vec{k}}^* a_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}^{B*} H(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) \\ &\quad + a_{\vec{k}}^* b_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}^{A*} H(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^B(\vec{r}) + |b_{\vec{k}}|^2 \Psi_{\vec{k}}^{B*} H(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^B(\vec{r})) \\ &= \int d^3r (|a_{\vec{k}}|^2 H_{AA}(\vec{k}) + b_{\vec{k}}^* a_{\vec{k}} H_{BA}(\vec{k}) + a_{\vec{k}}^* b_{\vec{k}} H_{AB}(\vec{k}) + |b_{\vec{k}}|^2 H_{BB}(\vec{k})), \end{aligned} \quad (35)$$

mit den Matrixelementen des Hamiltonoperators H_{ij} . Die, im Pseudospin diagonalen, Matrixelemente lauten

$$\begin{aligned} H_{AA}(\vec{k}) &= H_{BB}(\vec{k}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \int d^3r \phi^{A*}(\vec{r}-\vec{R}') H \phi^A(\vec{r}-\vec{R}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \int d^3r \phi^{A*}(\vec{r}) H \phi^A(\vec{r}-\vec{R}+\vec{R}') \\ &= \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\vec{R}''} \int d^3r \phi^{A*}(\vec{r}) H \phi^A(\vec{r}-\vec{R}''). \end{aligned} \quad (36)$$

Hier haben wir zunächst die Translationsinvarianz des Gitters bezüglich der Translationsvektoren \vec{R} ausgenutzt, um die Integrationsvariable um $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}'$ zu verschieben und anschließend $\vec{R}'' = \vec{R} - \vec{R}'$ substituiert. Da nur die Wellenfunktionen nächster Nachbarn beitragen und ein A-Atom nur von B-Atomen umringt ist, lassen sich alle Terme der Summe mit $\vec{R}'' \neq 0$ eliminieren und (36) wird zu

$$\begin{aligned} \Rightarrow H_{AA}(\vec{k}) &= H_{BB}(\vec{k}) \\ &= \int d^3r \phi^{A*}(\vec{r}) H \phi^A(\vec{r}) = E_{p_z}. \end{aligned} \quad (37)$$

Für die Matrixelemente der Gegendiagonalen erhalten wir

$$\begin{aligned}
H_{AB}(\vec{k}) &= (H_{BA}(\vec{k}))^* \\
&= \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\vec{R}''} \int d^3r \phi^{A*}(\vec{r}) H \phi^B(\vec{r} - \vec{R}'') \\
&= \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\vec{R}''} \int d^3r \phi(\vec{r}) H \phi(\vec{r} - \vec{R}'' - \vec{R}_1) \\
&= \sum_{m=0}^3 e^{i\vec{k}\vec{R}_m} \underbrace{\int d^3r \phi(\vec{r}) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_m)}_t.
\end{aligned} \tag{38}$$

Im letzten Schritt wurde die Nächste-Nachbarn-Näherung verwendet. Hier taucht erneut ein Ausdruck für die Tunnelrate auf. Da die p_z -Orbitale zylindersymmetrisch sind, ist die Tunnelrate für alle Nachbarn gleich. Daraus folgt

$$\begin{aligned}
\Rightarrow H_{AB}(\vec{k}) &= (H_{BA}(\vec{k}))^* \\
&= t f(\vec{k})
\end{aligned} \tag{39}$$

$$\text{mit } f(\vec{k}) = \sum_{m=0}^3 e^{i\vec{k}\vec{R}_m} \tag{40}$$

Setzen wir nun (34) und (35) in die Schrödinger-Gleichung ein,

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} a_{\vec{k}}^* & b_{\vec{k}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{AA}(\vec{k}) & H_{AB}(\vec{k}) \\ H_{BA}(\vec{k}) & H_{BB}(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\vec{k}} \\ b_{\vec{k}} \end{pmatrix} &= \varepsilon_{\vec{k}} \\
\Leftrightarrow \begin{pmatrix} E_{p_z} & t f(\vec{k}) \\ t f^*(\vec{k}) & E_{p_z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\vec{k}} \\ b_{\vec{k}} \end{pmatrix} &= \varepsilon_{\vec{k}} \begin{pmatrix} a_{\vec{k}} \\ b_{\vec{k}} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{41}$$

so erhalten wir ein Eigenwertproblem. Im Folgenden setzen wir $E_{p_z} = 0$. Zur Bestimmung der Koeffizienten $a_{\vec{k}}$ und $b_{\vec{k}}$ werden zunächst die Eigenenergien über

$$\det \left(\begin{pmatrix} E_{p_z} & t f(\vec{k}) \\ t f^*(\vec{k}) & E_{p_z} \end{pmatrix} - \varepsilon * \mathbb{E} \right) = 0 \tag{42}$$

berechnet. Die Lösungen sind

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \pm t |f(\vec{k})|. \tag{43}$$

Diese setzen wir in das Gleichungssystem (41) ein

$$\begin{pmatrix} \mp t|f(\vec{k})| & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & \mp t|f(\vec{k})| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\vec{k}} \\ b_{\vec{k}} \end{pmatrix} = \vec{0}. \quad (44)$$

Die Lösungen sind die Komponenten der Eigenvektoren

$$a_{\vec{k}} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{f(\vec{k})}{|f(\vec{k})|} \quad \text{und} \quad b_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (45)$$

Damit erhalten wir die Wellenfunktion der π -Elektronen in Graphen

$$\Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \left(\pm \frac{f(\vec{k})}{|f(\vec{k})|} \phi^A(\vec{r} - \vec{R}) + \phi^B(\vec{r} - \vec{R}) \right), \quad (46)$$

wobei + bzw. - für das Leitungs- bzw. Valenzband stehen. N entspricht der Anzahl der Atome.

2.5 Rastertunnelspektroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (STM, engl. Scanning Tunneling Microscope) wurde 1982 von G.Binnig und H.Rohrer erfunden. Die Theorie zum STM wurde von J.Tersoff und D.R.Hamman aufgestellt[8]. Bei der Rastertunnelspektroskopie wird durch eine angelegte Spannung zwischen Probe und Mikroskopspitze die Fermienergie der Spitze gesenkt, wodurch Elektronen in die freien Zustände der Spitze tunneln können. Die Funktionsweise des STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Dieser besagt, dass z.B. ein Elektron in einem klassisch verbotenen Bereich eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Im Falle der STM entspricht das Vakuum im Spalt zwischen Mikroskopspitze und Probenoberfläche dem verbotenen Bereich. Dieses stellt eine klassisch nicht überwindbare Potentialbarriere dar. Nähert man diese Barriere als konstant an, so fällt die elektronische Wellenfunktion innerhalb des exponentiell mit dem Abstand z ins Vakuum ab

$$|\Psi(z)|^2 \propto e^{-\frac{z}{\lambda}}. \quad (47)$$

λ^{-1} entspricht der Abfallrate[9]

$$\lambda^{-1} = 2\sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2} + k_{\parallel}^2}, \quad (48)$$

mit der Austrittsarbeit ϕ an der Probenoberfläche und dem Kristallimpuls k_{\parallel} parallel zur Ebene. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit hängt der Tunnelstrom bzw. die elektronische lokale Zustandsdichte empfindlich von der Entfernung der Spitze zur Probenoberfläche ab. Durch das Anlegen einer Spannung U zwischen Spitze und Probe entsteht ein messbarer Tunnelstrom. Hierbei tunneln Elektronen aus den Zuständen bei Fermienergie an der Oberfläche in die Spitze (oder umgekehrt). Die Rastertunnel-spektroskopie (STS) ist eine Variante der STM bei der die Distanz zwischen Spitze und Oberfläche konstant gehalten wird. Der Tunnelstrom I , bzw. die Leitfähigkeit $\frac{dI}{dU}$, wird nun in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen und gegen diese aufgetragen. Aus dem beobachteten Spektrum lässt sich die lokale elektronische Zustandsichte (LDOS, englisch "local density of states") am Ort der Spitze bei Fermienergie bestimmen. Diese charakterisiert die elektronische Struktur der Probenoberfläche. Nach Tersoff/Hamann gilt für den Tunnelstrom[8]

$$I \propto LDOS(E_F, \vec{r}_0) = \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_F - E_{\nu}). \quad (49)$$

Dabei wird die Mikroskopspitze an ihrem äußersten Punkt als sphärisch angenommen[8].

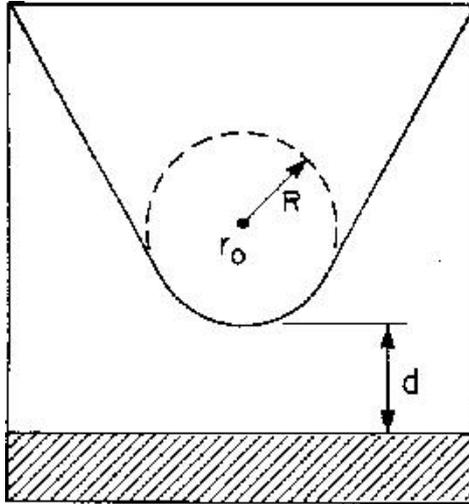


Abbildung 5: Skizze der angenommenen Mikroskopspitze.

[8]

2.6 Phononen-induziertes Tunneln in Graphen

Im Jahr 2008 wurde im Rahmen von STS-Experimenten von Graphen eine Energielücke im Spektrum der Leitfähigkeit $\frac{dI}{dU}$ entdeckt [10]. Diese liegt symmetrisch um die Fermienergie mit einer Breite von ca. ± 60 meV[9]. Gleichzeitig wurde verstärktes Tunneln

für Energien außerhalb der Lücke gemessen. Als Ursache wird ein inelastischer Tunnelkanal vermutet, welcher durch Elektron-Phonon-Kopplung entsteht. Im Folgenden gehen wir auf die theoretische Untersuchung dieses Mechanismus durch Wehling, Grigorenko et al. ein[9]. Aus dem vorherigen Kapitel wird ersichtlich, dass die bei STS (indirekt) gemessene lokale Zustandsdichte exponentiell von der Abfallrate λ^{-1} und somit auch von dem Betrag des parallelen Kristallimpulses k_{\parallel} der elektronischen Zustände abhängt. Elektronen in Zuständen mit hohem Kristallimpuls besitzen also eine geringe Reichweite, weshalb bei diesen elastische Tunnelprozesse (Energie bleibt erhalten) unterdrückt werden. In Graphen liegen Zustände mit Fermienergie an den Dirac-Punkten mit $k_{\parallel} = K = K' = 1,7\text{\AA}^{-1}$. Für eine Austrittsarbeit $\phi_{\text{Graphen}} = 4,5\text{eV}$ [9] erhält man eine Abfallrate von $\lambda_K^{-1} = 2,9\text{\AA}^{-1}$. Diese Zustände besitzen im Vergleich zu denen am Γ -Punkt ($k_{\parallel} = 0\text{\AA}^{-1}$, $\lambda_{\Gamma}^{-1} = 2,9\text{\AA}^{-1}$) eine geringere Tunnelwahrscheinlichkeit[9]. Die totale Zustandsdichte wird für niedrige Energien durch die Zustände um die Dirac-Punkte dominiert und nimmt die bekannte V-Form an. Die von diesem Bild abweichende Energielücke um die Fermienergie wird über die Öffnung eines inelastischen Tunnelkanals erklärt[10, 9]. Besitzt ein Elektron mit Impuls K genug Energie, so kann es ein Phonon mit Impuls $K' = -K$ anregen. Aufgrund der Impulserhaltung wird das Elektron nun in einen Γ -Zustand mit $k_{\parallel} = 0$ gestreut. Dieser besitzt eine große Reichweite ins Vakuum. Durch die Elektron-Phonon-Kopplung kommt es zu einer Mischung der π -Bänder mit den Bändern der quasifreien Elektronen am Γ -Punkt. Die Wechselwirkung mit den Phononen erzeugt eine Energielücke im $\frac{dI}{dU}$ -Spektrum um die Fermienergie von $\pm E_{\text{Phonon}} = \pm 67\text{meV}$. Gleichzeitig besitzen die hybridisierten Zustände am Γ -Punkt eine erhöhte Reichweite aufgrund der Zustände der quasifreien Elektronen. Die Abfallrate beträgt nun $\lambda_{\Gamma K}^{-1} = 2,2\text{\AA}^{-1}$ [9]. Ein Vergleich mit ungekoppelten K -Zuständen zeigt

$$\frac{\lambda_{\Gamma K}^{-1}}{\lambda_K^{-1}} = \frac{2,2\text{\AA}^{-1}}{3,9\text{\AA}^{-1}} \approx 0,5. \quad (50)$$

Die gemischten Zustände fallen demnach etwa halb so schnell wie die reinen K -Zustände ab. Die theoretischen Werte stimmen mit den experimentellen Daten überein. Innerhalb und außerhalb der Lücke wurden $\lambda_{in}^{-1} \approx 4\text{\AA}^{-1}$ und $\lambda_{out}^{-1} \approx 2\text{\AA}^{-1}$ gemessen[10]. Die lokale Zustandsdichte in Anwesenheit von Phonon-Kopplung ist[8, 9]

$$LDOS_{\text{Kopplung}} \propto |\Psi_{\Gamma K}(\vec{r}_0)|^2 N_{\Gamma}(E) + |\Psi_K(\vec{r}_0)|^2 N_K(E), \quad (51)$$

während ohne Kopplung gilt

$$LDOS \propto |\Psi_K(\vec{r}_0)|^2 N_K(E). \quad (52)$$

$N(E)$ sind die Zustandsdichten der entsprechenden Bänder. Betrachtet man das Verhältnis der Wahrscheinlichkeitsdichten

$$\frac{|\Psi_{\Gamma K}(\vec{r}_0)|^2}{|\Psi_K(\vec{r}_0)|^2} \propto e^{(\lambda_k^{-1} - \lambda_{\Gamma K}^{-1})z}, \quad (53)$$

so lässt sich die Auswirkung des inelastischen Tunnelkanals auf das $\frac{dI}{dU}$ -Spektrum abschätzen. Für einen durchschnittlichen Proben-Spitzen-Abstand von $z = 5\text{\AA}$ und den oben genannten Abfallkonstanten erhält man

$$e^{1,7 \times 5} \approx 5 \times 10^3. \quad (54)$$

Die Leitfähigkeit wird also um einen Faktor 5×10^3 durch die Bändermischung erhöht. Dieser Effekt ist nicht ausschließlich auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beschränkt, sondern kann auch durch Streuung an Störungen im Kristallgitter verursacht werden[9]. Letzteres Phänomen untersuchen wir anhand der Streuung an einem δ -förmigen Störpotential.

2.7 Formalismus der Greenschen Funktionen

Das Kapitel zum Formalismus der Greenschen Funktionen beruht auf Kapitel 4 aus[11] und auf Kapitel 3 aus[12]. Zur Beschreibung der Elektronenstreuung an einem Störzentrum verwenden wir den Formalismus der Greenschen Funktionen. Motivation hierfür ist der Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil der lokalen retardierten(+) Greenschen Funktion und der lokalen Zustandsdichte

$$LDOS(E, \vec{r}) \propto \text{Im}[G_+(E, \vec{r})]. \quad (55)$$

Auf diese Relation werden wir an späterer Stelle genauer eingehen. Zunächst widmen wir unsere Aufmerksamkeit der Greenschen Funktion.

2.7.1 Propagator des ungestörten Elektrons

Zur Beschreibung der Dynamik in der Graphenebene verwenden wir die retadierte Greensche Funktion in der Orbitalbasis. Diese beschreibt die Propagation eines Elek-

trons von Gitterplatz i zum Zeitpunkt t zu dem Gitterplatz j zum Zeitpunkt t' , wobei $t > t'$ gilt. In Abwesenheit eines Störpotentials bei $T=0$ ist die retardierte fermionische Greensche Funktion definiert als[12]

$$G_{+,ij}^0(t-t') = -i\theta(t-t') \langle 0 | \{c_i(t), c_j^\dagger(t')\} | 0 \rangle. \quad (56)$$

Durch die Heaviside-Funktion ist nur Propagation vorwärts in der Zeit möglich. $|0\rangle$ stellt den Grundzustand des Systems dar. Da wir in dieser Arbeit ausschließlich retardierte Greensche Funktionen betrachten, schreiben wir im Folgenden

$$G_+ \equiv G. \quad (57)$$

Die fermionischen Vernichtungsoperatoren in (56) gehorchen den Vertauschungsrelationen

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{i,j} \quad , \quad \{c_{\vec{k}}, c_{\vec{k}'}^\dagger\} = \delta_{\vec{k},\vec{k}'}, \quad (58)$$

wodurch die die jeweils Foriertransformierten definiert sind als

$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}_i} c_{\vec{k}} \quad , \quad c_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} c_i, \quad (59)$$

mit der Anzahl der Gitterplätze N . Somit folgt

$$G_{ij}^0(t-t') = \frac{-i\theta(t-t')}{N} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i(\vec{k}\vec{R}_i - \vec{k}'\vec{R}_j)} \langle 0 | \{c_{\vec{k}}(t), c_{\vec{k}'}^\dagger(t')\} | 0 \rangle. \quad (60)$$

Der Vernichtungsoperator im Heisenbergbild (in Einheiten von \hbar) ist

$$c_i(t) = e^{iH_0 t} c_i e^{-iH_0 t}, \quad (61)$$

mit dem Hamiltonoperator des ungestörten Systems

$$H_0 = \sum_{\vec{k},\alpha} \varepsilon_k^\alpha c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \quad , \quad \alpha = \pm := \text{Bandindex}. \quad (62)$$

Für den Vernichtungsoperator erhält man mit Hilfe von (58)

$$c_{\vec{k}}(t) = e^{-i\varepsilon_k^\alpha t} c_{\vec{k}}. \quad (63)$$

Damit wird die Greensche Funktion, auch freier Propagator genannt, zu

$$\begin{aligned}
G_{ij}^0(t-t') &= \frac{-i\theta(t-t')}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \alpha} e^{i(\vec{k}\vec{R}_i - \vec{k}'\vec{R}_j)} e^{-i(\varepsilon_{\vec{k}}^\alpha t - \varepsilon_{\vec{k}'}^\alpha t')} \langle 0 | \{c_{\vec{k}}, c_{\vec{k}'}^\dagger\} | 0 \rangle \\
&= \frac{-i\theta(t)}{N} \sum_{\vec{k}, \alpha} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} e^{-i\varepsilon_{\vec{k}}^\alpha t}.
\end{aligned} \tag{64}$$

Im letzten Schritt wurde $t' = 0$ gesetzt, da G^0 nur von der Zeitdifferenz abhängt. Durch Fouriertransformation erhalten wir

$$\begin{aligned}
G_{ij}^0(E) &= \frac{-i}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dt G_{ij}^0(t) e^{i(E+i\eta)t} \\
&= \frac{-i}{N} \int_0^{\infty} dt \sum_{\vec{k}, \alpha} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} e^{i(E - \varepsilon_{\vec{k}}^\alpha + i\eta)t} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \alpha} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \frac{1}{E - \varepsilon_{\vec{k}}^\alpha + i\eta} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \alpha} \langle i | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | G_\alpha^0(E) | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | j \rangle
\end{aligned} \tag{65}$$

den freien Propagator als Funktion der Energie. Der Summand $i\eta$ wird benötigt um Konvergenz für große Zeiten zu gewährleisten, wobei $\eta > 0$ und infinitesimal ist. Da die elektronischen Bänder in einem Festkörper ein kontinuierliches Spektrum von Zuständen darstellen, gehen wir von einer Summation zu einer Integration über

$$\sum_{\vec{k}} = \frac{1}{(\Delta\vec{k})^2} \sum_{\vec{k}} (\Delta\vec{k})^2 \xrightarrow{\Delta\vec{k} \rightarrow 0} \int_{1.BZ} \frac{d^2k}{(\Delta\vec{k})^2} \tag{66}$$

mit dem Integrationsvolumen im reziproken Raum

$$(\Delta\vec{k})^2 = \frac{(2\pi)^2}{N_{EZ} V_{EZ}} = \frac{2 * \det(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2)}{N}, \text{ EZ: Einheitszelle.} \tag{67}$$

Die \vec{k} -Integration wird im Folgenden stets über die erste Brillouin Zone ausgeführt. Deshalb wird der Index weggelassen. Damit ist (65)

$$\begin{aligned}
G_{ij}^0(E) &= \sum_{\alpha} \frac{1}{2 * \det(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2)} \int d^2k \langle i | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | G_\alpha^0(E) | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | j \rangle \\
&= \sum_{\alpha} \beta \int d^2k \langle i | \vec{k} \rangle G_\alpha^0(E, \vec{k}) \langle \vec{k} | j \rangle \quad \text{mit} \quad \beta := \frac{1}{2 * \det(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2)}.
\end{aligned} \tag{68}$$

2.7.2 Bornsche Reihe und T-Matrix

Um die Propagation in Anwesenheit eines Störpotentials beschreiben zu können, benötigen wir eine Greensche Funktion, welche Elektronenstreuung an diesem Potential berücksichtigt. Da der Hamiltonoperator H_0 diagonal im \vec{k} -Raum ist, folgt aus (65)

$$G^0(E) = \frac{1}{E - H_0 + i\eta}, \quad (69)$$

wobei $G^0(E)$ einen Operator darstellt. Für ein gestörtes System, also $H = H_0 + V$, ist der retardierte Greensche Operator gegeben als

$$G(E) = \frac{1}{E - H + i\eta} = \frac{1}{E - H_0 - V + i\eta}. \quad (70)$$

Dieser wird auch voller Greenscher Operator genannt. Die Taylorentwicklung von (70) um V

$$\begin{aligned} G(E) &= \frac{1}{E - H_0 + i\eta} + \frac{1}{E - H_0 + i\eta} V \frac{1}{E - H_0 + i\eta} \\ &\quad + \frac{1}{E - H_0 + i\eta} V \frac{1}{E - H_0 + i\eta} V \frac{1}{E - H_0 + i\eta} + \dots \\ &= G^0(E) + G^0(E) V G^0(E) + G^0(E) V G^0(E) V G^0(E) + \dots \\ &= G^0(E) + G^0(E) T G^0(E) \end{aligned} \quad (71)$$

liefert die unendliche Bornsche Reihe des retardierten Greenschen Operators. Zuletzt haben wir die sogenannte T-Matrix eingeführt, welche die Informationen über jegliche Streuprozesse enthält. Diese wird definiert als

$$T = V + V G^0(E) G^0(E) V G^0(E) V + \dots \quad (72)$$

$$= V + V G^0(E) T. \quad (73)$$

Mit dem vollen Greenschen Operator (71) kennen wir nun einen Ausdruck mit dem wir die Dynamik in dem gestörten System beschreiben können.

2.7.3 Lokale Greensche Funktion

Da wir an der lokalen Zustandsdichte überhalb der Graphenebene, im Falle von STS am Ort der Mikroskopspitze, interessiert sind, benötigen wir den vollen Greenschen

Operator in Ortsraumdarstellung. Dieser ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
G(E, \vec{r}, \vec{r}') &= \langle \vec{r} | G(E) | \vec{r}' \rangle \\
&= \sum_{i,j} \langle \vec{r} | i \rangle \langle i | G(E) | j \rangle \langle j | \vec{r}' \rangle \\
&= \beta^2 \sum_{i,j} \int d^2 k \int d^2 k' \langle \vec{r} | i \rangle \langle i | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | G(E) | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | j \rangle \langle j | \vec{r}' \rangle \\
&= \beta^2 \sum_{i,j} \int d^2 k \int d^2 k' \langle \vec{r} | i \rangle \langle i | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | [G^0(E) + G^0(E)TG^0(E)] | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | j \rangle \langle j | \vec{r}' \rangle,
\end{aligned} \tag{74}$$

wobei über alle Gitterplätze i, j summiert wird. Der Bandindex α wurde der Übersicht halber weggelassen. Betrachten wir die beiden Terme in der Klammer getrennt voneinander. Der erste entspricht dem bereits bekannten freien Propagator im Impulsraum

$$\langle \vec{k} | G^0(E) | \vec{k}' \rangle = G^0(E, \vec{k}) \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}. \tag{75}$$

Den zweiten Term schreiben wir als

$$\begin{aligned}
\langle \vec{k} | G^0(E)TG^0(E) | \vec{k}' \rangle &= \beta^2 \int d^2 k'' \int d^2 k''' \langle \vec{k} | G^0(E) | \vec{k}'' \rangle \langle \vec{k}'' | T | \vec{k}''' \rangle \langle \vec{k}''' | G^0(E) | \vec{k}' \rangle \\
&= \beta^2 G^0(E, \vec{k}) \langle \vec{k} | T | \vec{k}' \rangle G^0(E, \vec{k}').
\end{aligned} \tag{76}$$

Da wir ein lokales Störpotential auf dem Gitterplatz $i = (i_1, i_2) = (0, 0) \equiv 0$ betrachten, $V_i = V_0 \delta_{i,0}$, gilt für die Fouriertransformierte $V(\vec{k}) = \frac{V_0}{N} = \nu_0$. Damit konvergiert die T-Matrix

$$\begin{aligned}
\langle \vec{k} | T | \vec{k}' \rangle &= \langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle + \langle \vec{k} | V G^0(E) V | \vec{k}' \rangle + \dots \\
&= \langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle + \beta^2 \int d^2 k'' \int d^2 k''' \langle \vec{k} | V | \vec{k}'' \rangle \langle \vec{k}'' | G^0(E) | \vec{k}''' \rangle \langle \vec{k}''' | V | \vec{k}' \rangle + \dots \\
&= \nu_0 + \nu_0^2 \beta^2 \int d^2 k'' G^0(E, \vec{k}'') + \dots \\
&= \nu_0 [1 + \nu_0 \beta^2 \int d^2 k'' G^0(E, \vec{k}'') + (\nu_0 \beta^2 \int d^2 k'' G^0(E, \vec{k}''))^2 + \dots] \\
&= \frac{\nu_0}{1 - \nu_0 \beta^2 \int d^2 k'' G^0(E, \vec{k}'')}
\end{aligned} \tag{77}$$

gegen die geometrische Reihe. Spaltet man die Summe über das Gitter in die Summen über die Untergitter auf

$$\sum_i = \left(\sum_{i \in A} + \sum_{i \in B} \right), \quad (78)$$

so lässt sich die lokale Greensche Funktion als folgende Summe ausdrücken

$$G(E, \vec{r}, \vec{r}') = G^{AA}(E, \vec{r}, \vec{r}') + G^{BB}(E, \vec{r}, \vec{r}') + G^{AB}(E, \vec{r}, \vec{r}') + G^{BA}(E, \vec{r}, \vec{r}'), \quad (79)$$

mit

$$\begin{aligned} G^{AA}(E, \vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{i,j \in A} [\phi^A(\vec{r} - \vec{R}_i) G_{ij}^{0,AA}(E) \phi^{A*}(\vec{r}' - \vec{R}_j) \\ &\quad + \phi^A(\vec{r} - \vec{R}_i) G_{i0}^{0,AA}(E) \frac{\nu_0}{1 - \nu_0 G_{00}^{0,AA}(E)} G_{0j}^{0,AA}(E) \phi^{A*}(\vec{r}' - \vec{R}_j)] \end{aligned} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} G^{BB}(E, \vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{i,j \in B} [\phi^B(\vec{r} - \vec{R}_i) G_{ij}^{0,BB}(E) \phi^{B*}(\vec{r}' - \vec{R}_j) \\ &\quad + \phi^B(\vec{r} - \vec{R}_i) G_{i0}^{0,BB}(E) \frac{\nu_0}{1 - \nu_0 G_{00}^{0,AA}(E)} G_{0j}^{0,BB}(E) \phi^{B*}(\vec{r}' - \vec{R}_j)] \end{aligned} \quad (81)$$

$$\begin{aligned} G^{AB}(E, \vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} [\phi^A(\vec{r} - \vec{R}_i) G_{ij}^{0,AB}(E) \phi^{B*}(\vec{r}' - \vec{R}_j) \\ &\quad + \phi^A(\vec{r} - \vec{R}_i) G_{i0}^{0,AA}(E) \frac{\nu_0}{1 - \nu_0 G_{00}^{0,AA}(E)} G_{0j}^{0,AB}(E) \phi^{B*}(\vec{r}' - \vec{R}_j)] \end{aligned} \quad (82)$$

$$\begin{aligned} G^{BA}(E, \vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{i \in B} \sum_{j \in A} [\phi^B(\vec{r} - \vec{R}_i) G_{ij}^{0,BA}(E) \phi^{A*}(\vec{r}' - \vec{R}_j) \\ &\quad + \phi^B(\vec{r} - \vec{R}_i) G_{i0}^{0,BA}(E) \frac{\nu_0}{1 - \nu_0 G_{00}^{0,AA}(E)} G_{0j}^{0,AA}(E) \phi^{A*}(\vec{r}' - \vec{R}_j)], \end{aligned} \quad (83)$$

wobei für die Ortswellenfunktionen auf den Gitterplätzen

$$\langle \vec{r} | i_{A/B} \rangle = \phi^{A/B}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (84)$$

verwendet wurde. Jeder dieser Terme beschreibt die Propagation zwischen zwei Gitterplätzen der jeweiligen (indizierten) Untergitter im Ortsraum. Die entsprechenden

freien Propagatoren sind (in Einheiten der Tunnelrate t)

$$\begin{aligned} G_{ij}^{0,AA}(E) &= G_{ij}^{0,BB}(E) = \beta^2 \int d^2k \langle i|\vec{k}\rangle G^0(E, \vec{k}) \langle k|j\rangle \\ &= \beta^2 \int d^2k G^0(E, \vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \end{aligned} \quad (85)$$

$$G_{ij}^{0,AB}(E) = \beta^2 \int d^2k \frac{f(\vec{k})}{|f(\vec{k})|} G^0(E, \vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (86)$$

$$G_{ij}^{0,BA}(E) = \beta^2 \int d^2k \frac{f^*(\vec{k})}{|f(\vec{k})|} G^0(E, \vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}. \quad (87)$$

2.7.4 Filterfunktionen

Aus Kapitel 2.6 wissen wir, dass die Wellenfunktion elektronischer Zustände mit großen Impulsen exponentiell stärker unterdrückt werden (als kleine Impulse). Zur Beschreibung dieses physikalischen Effektes, definieren wir die "Filterfunktionen". Sie entsprechen den Fouriertransformierten der Orbitalfunktionen auf dem jeweiligen Untergitter

$$\chi^A(\vec{k}, \vec{r}) := \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \phi^A(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (88)$$

$$\chi^B(\vec{k}, \vec{r}) := \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \phi^B(\vec{r} - \vec{R}_i). \quad (89)$$

Eine Diskussion der Filterfunktionen folgt in der Präsentation der Ergebnisse. Unter Verwendung dieser Definition lässt sich die lokale Greensche Funktion umschreiben. Zum Beispiel erhält man im Fall der Propagation zwischen dem A- und B-Untergitter

$$\begin{aligned} G^{AB}(E, \vec{r}, \vec{r}') &= \beta^2 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left[\int d^2k \chi^A(\vec{k}, \vec{r}) \frac{f(\vec{k})}{|f(\vec{k})|} G^0(E, \vec{k}) \chi^{B*}(\vec{k}, \vec{r}') \right. \\ &\quad \left. + \int d^2k \chi^A(\vec{k}, \vec{r}) G^0(E, \vec{k}) \frac{\nu_0}{1 - \nu_0 G_{00}^{0,AA}(E)} \int d^2k' \frac{f(\vec{k}')}{|f(\vec{k}')|} G^0(E, \vec{k}') \chi^{B*}(\vec{k}', \vec{r}') \right]. \end{aligned} \quad (90)$$

Analog lassen sich (80),(81) und (83) darstellen.

2.7.5 Lokale elektronische Zustandsdichte

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, lässt sich die lokale Zustandsdichte unseres gestörten Systems über den Zusammenhang mit dem Imaginärteil der lokalen Greenschen Funktion berechnen. Nach Gleichung (49) ist die lokale Zustandsdichte

gegeben durch [8]

$$LDOS(E, \vec{r}) = \sum_n |\Psi_n(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n), \quad (91)$$

wobei die Summe über alle Zustände n geht. Betrachten wir zunächst die diagonale lokale Greensche Funktion

$$\begin{aligned} G(E, \vec{r}) &= \langle r | G(E) | r \rangle \\ &= \sum_{n,m} \langle \vec{r} | n \rangle \langle n | \frac{1}{E - H + i\eta} | m \rangle \langle m | \vec{r} \rangle. \end{aligned} \quad (92)$$

$|n\rangle$ sind die Eigenzustände des Hamilton-Operators, sodass $H |n\rangle = E_n |n\rangle$ und $\langle n | m \rangle = \delta_{n,m}$. Somit folgt

$$\begin{aligned} G(E, \vec{r}) &= \sum_{n,m} \frac{1}{E - E_n + i\eta} \langle \vec{r} | n \rangle \langle n | m \rangle \langle m | \vec{r} \rangle \\ &= \sum_n |\Psi_n(\vec{r})|^2 \frac{1}{E - E_n + i\eta}. \end{aligned} \quad (93)$$

Der Imaginärteil kann über die Sokhotski-Plemelj-Relation

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\eta} = \mp i\pi \delta(x) + P\left(\frac{1}{x}\right) \quad (94)$$

bestimmt werden. P steht hier für den Cauchyschen Hauptwert. Daraus resultiert die Formel für die lokale Zustandsdichte

$$Im[G(E, \vec{r})] = -\pi \sum_n |\Psi_n(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n) \quad (95)$$

$$\Leftrightarrow LDOS(E, \vec{r}) = -\frac{1}{\pi} Im[G(E, \vec{r})]. \quad (96)$$

3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert. Es wird das Verhalten der lokalen Zustandsdichte für verschiedene Grenzfälle untersucht und analytisch nachvollzogen. Da vor allem der Einfluss der Störung auf Zustände mit hohen Impulsen von Interesse ist, beschränken wir unsere Untersuchungen auf Energien in der Umgebung der Dirac-Punkte. Die berechneten Resultate werden im Rahmen des STS-Experimentes interpretiert.

3.1 Lokale Zustandsdichte im idealen Graphenkristall

Zunächst betrachten wir das Verhalten der lokalen Zustandsdichte in Abwesenheit eines Störpotentials. Dieses entspricht qualitativ dem Spektrum, welches man in einem STS-Experiment an einem idealen Graphenkristall messen würde. Die Mikroskopspitze wird über das Atom am Gitterplatz $i = (0, 0)$ gesetzt. Somit ist der Ort der Messung durch

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} \quad (97)$$

beschrieben.

3.1.1 Grenzfall kleiner Abstände

Im Limes kleiner Abstände zwischen Mikroskopspitze und Probenoberfläche ($z \rightarrow 0$), sitzt die Messspitze unmittelbar über dem Atom. Der Hauptanteil des gemessenen Tunnelstroms wird durch die Zustände der Elektronen dieses Atoms erzeugt. Dies bedeutet, dass die lokale Greensche Funktion durch die Greensche Funktion in der Orbitalbasis angenähert werden kann

$$\lim_{z \rightarrow 0} G(E, z) \propto G_{00}(E). \quad (98)$$

Die Zustandsdichte ist in dieser Näherung

$$\begin{aligned} LDOS(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{00}^0(E)) \\ &= -\frac{1}{\pi} \beta^2 \text{Im} \left(\int d^2k \langle 0 | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | G^0(E) | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | 0 \rangle \right) \\ &= \beta^2 \int d^2k \delta(E - \varepsilon_{\vec{k}}) \end{aligned} \quad (99)$$

Bei der Rastertunnelspektroskopie werden die elektronischen Zustände bei der Fermienergie gemessen. In Graphen liegen diese an den Dirac-Punkten. Dort verläuft die Dispersion linear[5]

$$\varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha} = \alpha \hbar v_F |\vec{k}|. \quad (100)$$

$\alpha = \pm$ ist der Bandindex. Für kleine Energien ist (99)

$$\begin{aligned} LDOS &= \sum_{\alpha} \beta^2 \int d^2k \delta(E - \alpha \hbar v_F |\vec{k}|) \\ &= \sum_{\alpha} \frac{\beta^2}{\hbar v_F} \int_0^{2\pi} d\phi \int dk k \delta\left(\frac{E}{\hbar v_F} - \alpha |\vec{k}|\right) \\ &= \frac{2\pi \beta^2}{(\hbar v_F)^2} |E| \end{aligned} \quad (101)$$

Die LDOS verläuft im Bereich um die Fermienergie linear in E . Dieser Zusammenhang wird in Abb. 6 veranschaulicht. Dort ist die numerisch berechnete lokale Zustandsdichte bei $z = 0.1\text{\AA}$ zu sehen. Sie ist gegen die Energie in Einheiten der Tunnelrate geplottet. Der Vergleich mit dem Imaginärteil der Greenschen Funktion auf dem Gitterplatz $i=0$ rechtfertigt die Näherung (98) im Grenzfall kleiner Abstände.

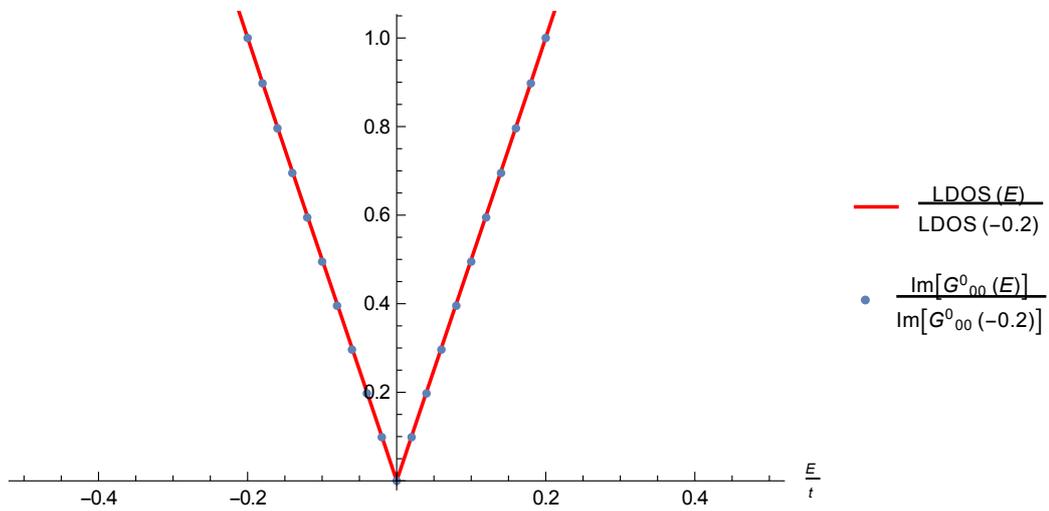


Abbildung 6: Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 0.1\text{\AA}$ mit $-\frac{1}{\pi}\text{Im}(G_{00}^0(E))$. Beide Funktionen sind auf den Wert bei $E = -0.2$ normiert.

3.1.2 Grenzfall großer Abstände

Da später insbesondere der Einfluss der Elektronenstreuung auf die LDOS für große Abstände diskutiert wird, ist es hilfreich diesen Limes zunächst für ideales Graphen zu verstehen. Mit $V_0 = 0$ ist die lokale Zustandsdichte im Ortsraum

$$LDOS(E, z) = -\frac{1}{\pi} \int d^2k \chi(\vec{k}, z) G^0(E, \vec{k}) \chi^*(\vec{k}, z). \quad (102)$$

Beim Tunneln durch das Vakuum werden Zustände mit großen Kristallimpulsen (kleinen Energien) stark unterdrückt. Das bedeutet, dass die Elektronen dieser Zustände eine größere Potentialbarriere durchtunneln müssen, als solche mit geringem Impuls. Dieser Zusammenhang geht leicht ersichtlich aus der Abfallrate (48) hervor und kann durch die numerische Berechnung der LDOS in (102) reproduziert werden (siehe Abb. 7).

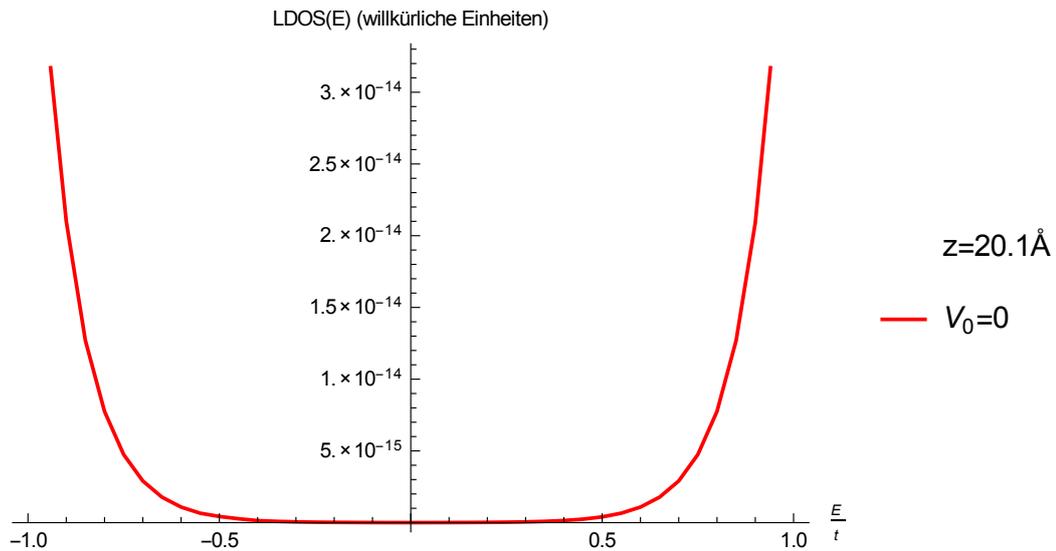


Abbildung 7: Lokale Zustandsdichte bei $z = 20.1\text{Å}$ ohne Störstelle.

Besonders auffällig ist die Unterdrückung großer Impulse im Vergleich beider Grenzfälle zu erkennen (siehe Abb.8).

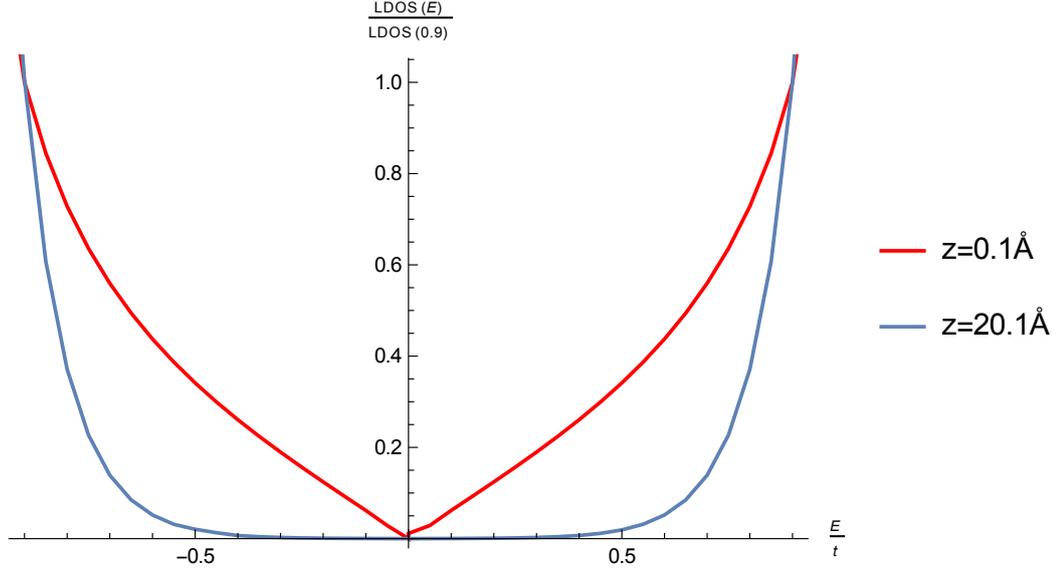


Abbildung 8: Lokale Zustandsdichte in den Grenzfällen kleiner und großer Abstände z im idealen Graphenkristall.

3.1.3 Filterfunktionen (Diskussion)

Um zu verstehen wie die Physik der Unterdrückung großer Impulse in unser Modell eingeht, werden nun die Filterfunktionen (88) und (89) diskutiert. Im Limes großer z kann die Summe über alle Gitterplätze durch ein Flächenintegral angenähert werden.

$$\begin{aligned}
\chi(\vec{k}, z) &= \int d^2 R \phi(z\hat{e}_z - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \\
&= \frac{z}{4\sqrt{2\pi}} \int d^2 R e^{-\frac{1}{2}\sqrt{z^2+R^2}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \\
&= \frac{z}{4\sqrt{2\pi}} \int d^2 x z^2 e^{-\frac{z}{2}\sqrt{1+x^2}} e^{i\vec{k}\vec{x}z}, \tag{103}
\end{aligned}$$

wobei $\vec{R} = z\vec{x}$ substituiert wurde. \hat{e}_z stellt den Einheitsvektor in z -Richtung dar. Durch eine Taylorentwicklung von $\sqrt{1+x^2}$ um $x = 0$ und anschließende Resubstitution ist der analytische Ausdruck der Filterfunktion

$$\begin{aligned}
\chi(\vec{k}, z) &= \frac{z}{4\sqrt{2\pi}} \int d^2 R e^{-\frac{1}{2}z - \frac{1}{4z}R^2} e^{i\vec{k}\vec{R}} \\
&= \frac{\sqrt{\pi}z^2}{\sqrt{2} \det(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} e^{-\frac{1}{2}z - zk^2}. \tag{104}
\end{aligned}$$

Die Einheiten wurden so gewählt, dass $a_0 = 1$. Nach (47) ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegeben durch

$$e^{-\frac{z}{\lambda}} = e^{-2z\sqrt{\frac{2m_e\phi}{\hbar^2} + k_{\parallel}^2}}. \tag{105}$$

Für die hier angenommenen p_z -Orbitale des Wasserstoffatoms, erhält man die Austrittsarbeit

$$\phi = \frac{E_{Rydberg}}{2} = \frac{\hbar^2}{4 * 2m_e a_0^2}, \quad (106)$$

so dass

$$e^{-2z\sqrt{\frac{1}{4a_0^2} + k_{\parallel}^2}} \approx e^{-2(\frac{1}{2a_0} + a_0 k_{\parallel}^2)z} \underset{a_0=1}{=} e^{-z - 2k_{\parallel}^2 z}. \quad (107)$$

Der Exponent entspricht der doppelten Abfallrate der Filterfunktion, was zu erwarten ist, da die Filterfunktionen quadratisch in die Zustandsdichte eingehen. Man sieht also, dass die Filterfunktionen die Physik des Tunneln durch das Vakuum, also die Unterdrückung großer Impulse, beschreibt. Im Folgenden verwenden wir eine numerische Variante der Filterfunktion, welche auch für kleine Abstände gilt. In Abb.9 sind die numerische und analytische Version der Filterfunktion zum Vergleich geplottet. Um das Verhalten der Filterfunktion zu veranschaulichen haben wir diese in Abb. 10 gegen k_{\parallel} für verschiedene z -Werte aufgetragen. Es ist gut zu erkennen, wie mit steigendem Abstand zur Ebene große Impulse herausgefiltert werden. Die Kurven werden zunehmend schmaler, wobei die Breite proportional zu $\frac{1}{\sqrt{z}}$ ist. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die Implementierung der lokalen Zustandsdichte mit Filterfunktionen numerisch deutlich effizienter ist, als eine Programmierung, bei der erst über \vec{k} integriert und anschließend über die Gitterplätze summiert wird. Während die Filterfunktionen glatte, leicht integrable Funktionen darstellen, führen die stark oszillierenden Funktionen $e^{i\vec{k}\vec{R}}$ zu langen Rechenzeiten und größerer Ungenauigkeit.

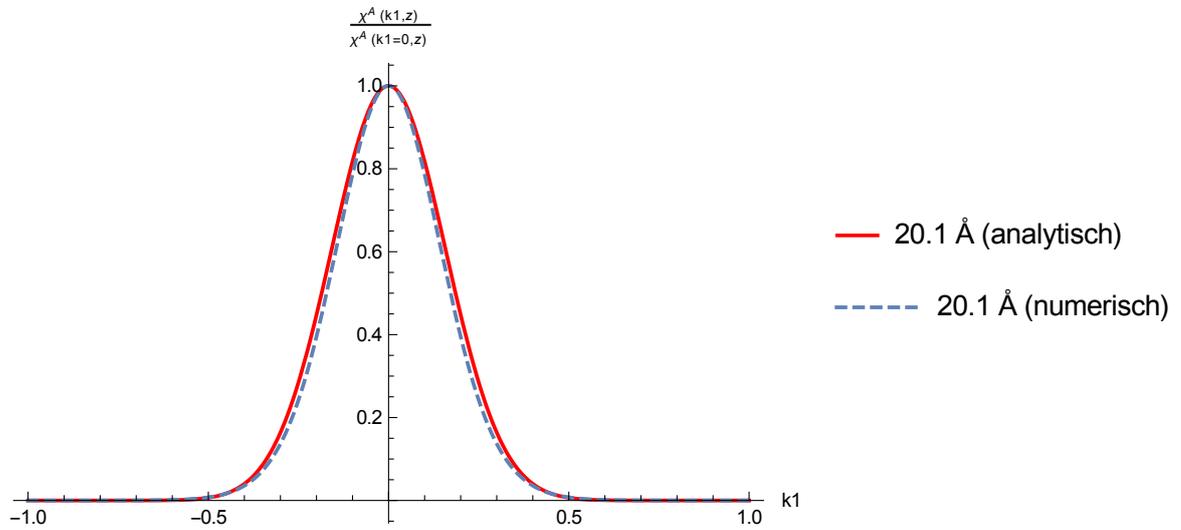


Abbildung 9: Vergleich der numerischen und analytischen Filterfunktion $\chi^A(k_1, k_2 = 0, z)$ für den Abstand $z = 20.1 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit von k_1 . Die Funktionen sind auf $k_1 = 0$ normiert.

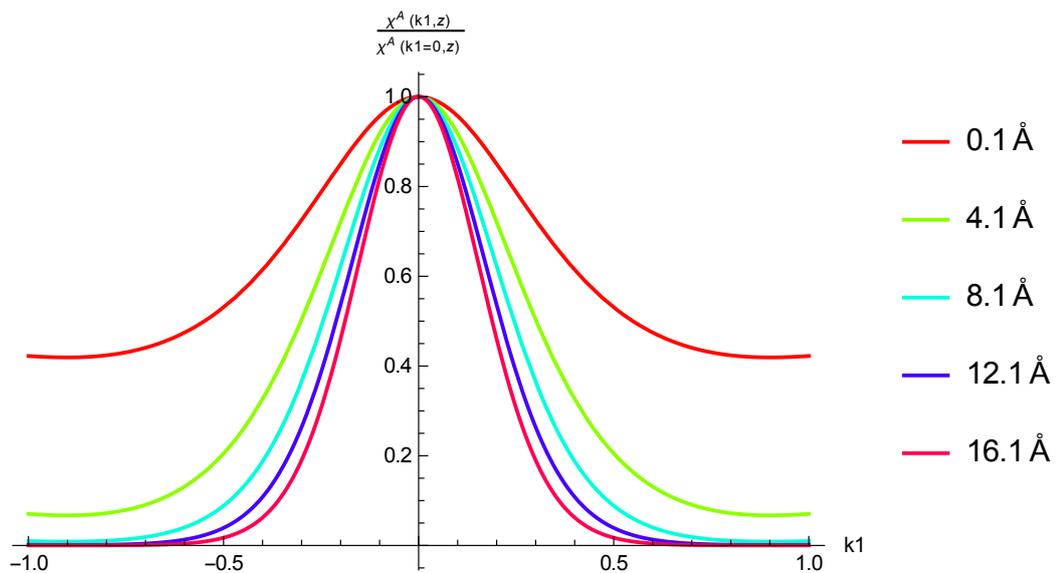


Abbildung 10: Filterfunktion $\chi^A(k_1, k_2 = 0, z)$ für unterschiedliche Abstände z in Abhängigkeit von k_1 . Die Funktionen sind auf $k_1 = 0$ normiert.

3.2 Graphengitter mit Störstelle

Nun gehen wir auf die Auswirkungen einer Störstelle auf die LDOS ein. In jedem realen Kristallgitter finden sich Defekte und Verunreinigungen, die Abweichungen von der idealen Kristallstruktur hervorrufen. Diese beeinflussen, wie wir zeigen werden, die Spektren auf erhebliche Weise. Sowohl in STS- als auch STM-Experimenten ist die Interpretation der Spektren von großer Relevanz. Die Motivation einer theoretischen Untersuchung der Einflüsse von Störstellen auf das Tunnelverhalten der Elektronen ist also zum Verständnis, sowohl der zu Grunde liegenden Prozesse der STS, als auch der gemessenen Spektren beizutragen.

Die Störstelle wird durch ein Deltapotential

$$V_i = V_0 \delta_{i0} \quad (108)$$

auf dem A-Gitterplatz $R_0 = (0, 0)$ simuliert. Zunächst vergleichen wir das gestörte System mit dem ungestörten. Anschließend werden wir erneut das Verhalten der lokalen Zustandsdichte in den Grenzfällen kleiner und großer Abstände diskutieren. Schließlich bestimmen wir den Übergangsbereich beider Grenzfälle.

3.2.1 Vergleich der LDOS mit und ohne Störstelle

Zu Beginn möchten wir kurz die Veränderung der LDOS durch ein Störpotential beschreiben, bevor wir zur Analyse des Verhaltens in den Limites übergehen. In Abb.11 ist die lokale Zustandsdichte (auf $\frac{E}{t} = -0.2$ normiert) gegen die Energie aufgetragen. Die rote Kurve zeigt die lineare Zustandsdichte des idealen Kristalls und die grüne Kurve die Zustandsdichte in Anwesenheit eines Störpotentials der Stärke $V_0 = 1.3$ in Einheiten der Tunnelrate t . Das Potential unterdrückt die LDOS für kleine z . Im Limes großer Abstände sehen wir den entgegengesetzten Effekt (siehe Abb.12). Die LDOS wird, insbesondere für kleine Energien, stark angehoben. In Abb. 13 ist eine Steigerung von 4-5 Größenordnungen zu erkennen. Dieser Effekt wird auch bereits bei geringen Potentialstärken beobachtet (siehe Abb.14). Auf das Experiment bezogen heißt das, dass bereits kleine Defekte im Gitter große Auswirkungen auf das gemessene Spektrum haben können.

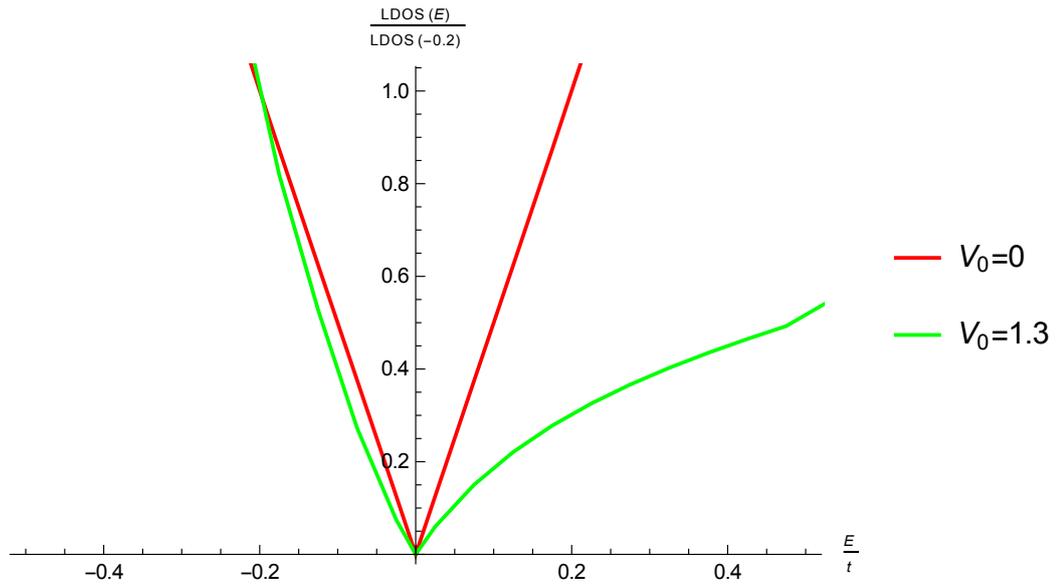


Abbildung 11: Lokale Zustandsdichte mit und ohne Störpotential bei $z = 0.1 \text{ \AA}$.

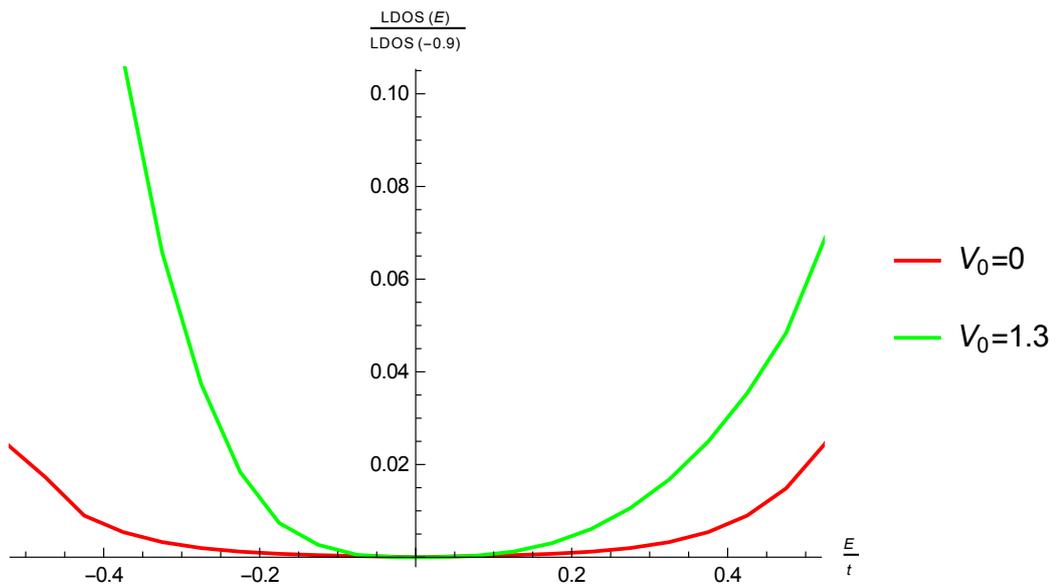


Abbildung 12: Lokale Zustandsdichte mit und ohne Störpotential bei $z = 20.1 \text{ \AA}$.

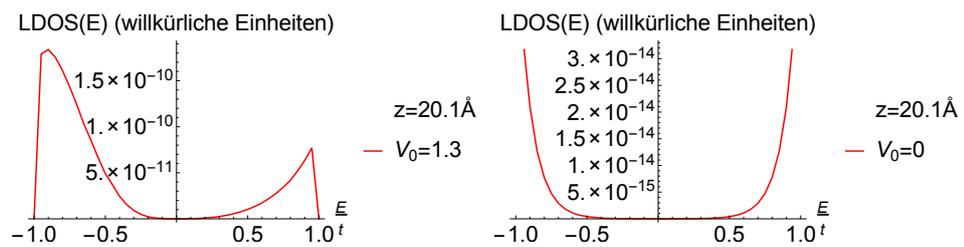


Abbildung 13: Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 20.1 \text{ \AA}$ mit und ohne Störpotential.

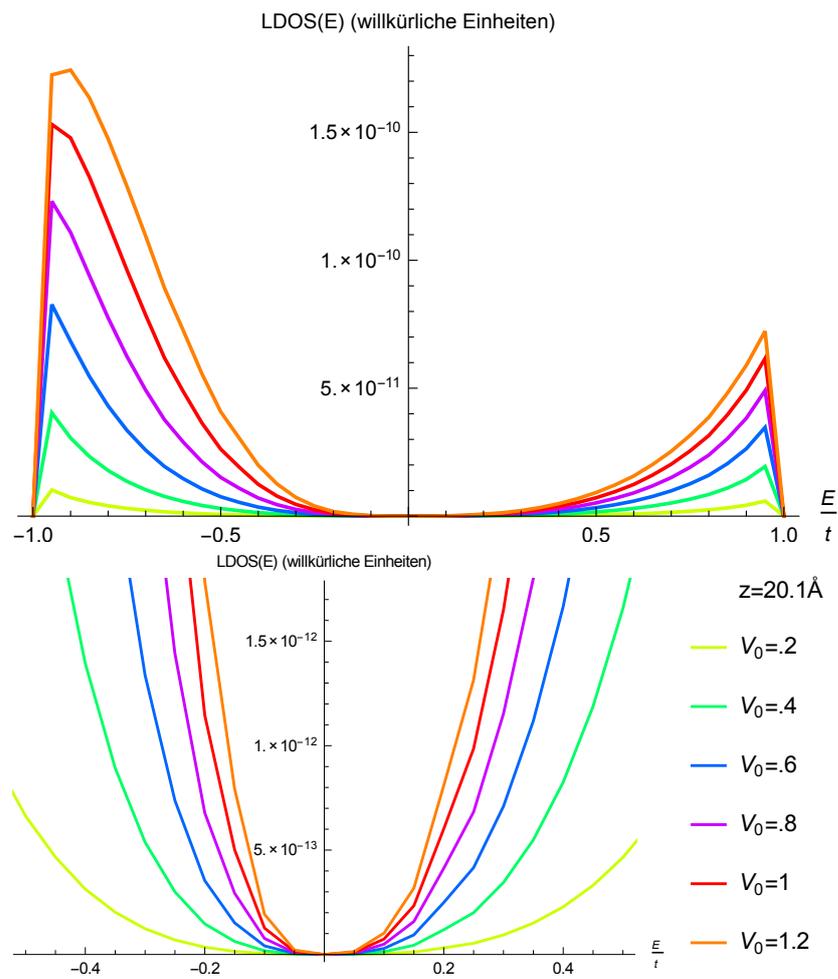


Abbildung 14: Lokale Zustandsdichte für verschiedenen Störpotentiale bei $z = 20.1\text{Å}$.

3.2.2 Grenzfall kleiner Abstände in Anwesenheit einer Störstelle

Analog zum Fall ohne Störstelle wird für kleine Abstände Näherung (98) verwendet

$$\begin{aligned} LDOS(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{00}(E)) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{00}^0(E) + G_{00}^0(E)T(E)G_{00}^0(E)) \end{aligned} \quad (109)$$

Zur Überprüfung ob diese zulässig ist, haben wir in Abb.15 die lokale Zustandsdichte und den Imaginärteil der Orbital-Green-Funktion zusammen geplottet. Man findet für

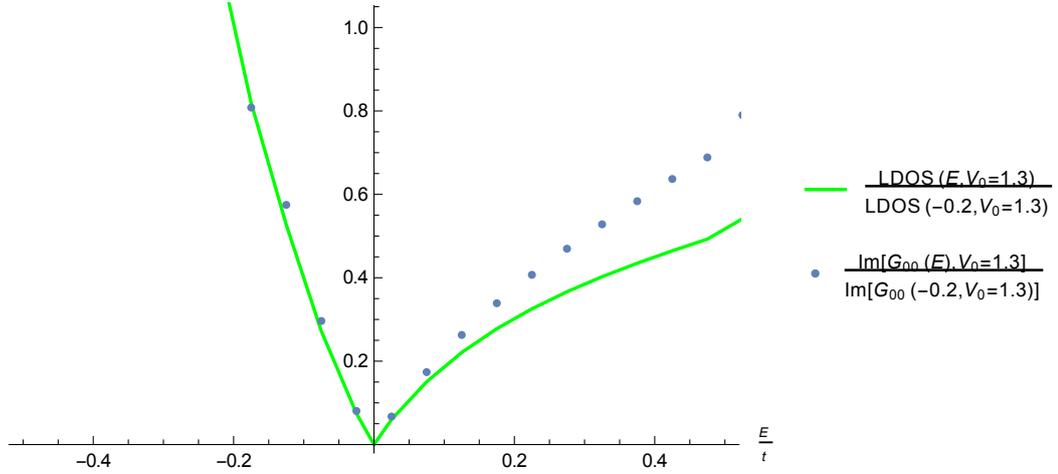


Abbildung 15: Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 0.1\text{\AA}$ und $-\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{00}(E))$ in Anwesenheit eines Störpotentials $V_0 = 1.3$.

kleine z eine tendenzielle Übereinstimmung. In (109) beeinflusst die Störstelle lediglich den zweiten Term mit der T-Matrix. Wird das Potential der Störstelle nun groß, so geht die T-Matrix gegen

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \frac{V_0}{1 - V_0 G_{00}^0(E)} = -\frac{1}{G_{00}^0(E)}. \quad (110)$$

Damit ist (109)

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} LDOS(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(G_{00}^0(E) - \frac{G_{00}^0(E)}{G_{00}^0(E)} G_{00}^0(E) \right) = 0 \quad (111)$$

Somit ist für große Potentiale eine zunehmende Unterdrückung der LDOS in unmittelbarer Nähe der Ebene zu erwarten. Dies stimmt mit dem Verlauf von Abb. 16 überein.

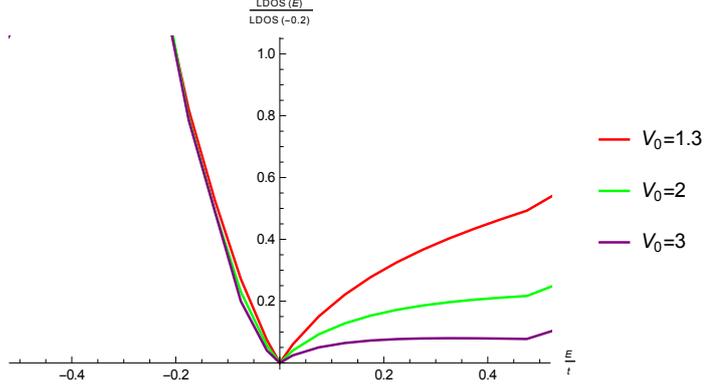


Abbildung 16: Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 0.1\text{\AA}$ für verschiedene Störpotentiale

3.2.3 Grenzfall großer Abstände in Anwesenheit einer Störstelle

Dies ist der interessanteste Grenzfall, da hier der erhoffte Effekt der erhöhten Zustandsdichte auftritt. Nach (49) entspricht diese einem erhöhten Tunnelstrom I , bzw. einer erhöhten Leitfähigkeit $\frac{dI}{dU}$ im STS-Experiment. Nun kommen wir zur analytischen Betrachtung. Für die lokale Zustandsdichte verwenden wir die lokale Greensche Funktion (96)

$$\begin{aligned} LDOS(E, z) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G(E, z)) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_2^0(E, z) + G_1^0(E, z)T(E)G_1^0(E, z)), \end{aligned} \quad (112)$$

mit

$$\begin{aligned} G_1^0(E, z) &= \beta \int d^2k \chi(\vec{k}, z) G^0(E, \vec{k}) \\ G_2^0(E, z) &= \beta^2 \int d^2k \chi(\vec{k}, z) G^0(E, \vec{k}) \chi^*(\vec{k}, z) \end{aligned} \quad (113)$$

Der Index 1,2 steht für die Anzahl der Filterfunktionen. Zur Berechnung des zweiten Terms in (109) benötigen wir den Realteil von $G_1^0(E, z)$. Aus der Kramers-Kronig Relation

$$\text{Re}(G_1^0(E, z)) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{\text{Im}(G_1^0(E', z))}{E' - E} \quad (114)$$

ist ohne genaue Kenntnis des analytischen Ausdrucks ersichtlich, dass, aufgrund der Achsensymmetrie des Imaginärteils, der Realteil punktsymmetrisch und somit linear

um $E = 0$ ist

$$\text{Re}(G_1^0(E, z)) \propto E. \quad (115)$$

Wie aus Abb.7 ersichtlich, wird der Imaginärteil der Greenschen lokalen Funktion $\text{Im}(G_1^0(E, z))$ für große Abstände exponentiell durch die Filterfunktion unterdrückt. Aus (114) sieht man dass für kleine Energien, also große Impulse, das Integral durch die Beiträge der großen Energien dominiert wird. Deshalb trägt effektiv

$$\text{Re}(G_1^0(E, z)) \text{Im}(T(E)) \text{Re}(G_1^0(E, z)) \propto \text{Im}(T(E)) E^2. \quad (116)$$

als einziger Term zu (112) bei. Die Proportionalität folgt aus (115). Plottet man (116) und (112) übereinander, so findet man eine hervorragende Übereinstimmung (siehe Abb.17). Der analytische Verlauf ist also sehr gut verstanden. Der quadratische Anstieg von $\text{Im}(T(E)) E^2$ arbeitet der exponentiellen Unterdrückung von $\text{Im}(G_{1/2}^0(E, z))$ entgegen. Dieser Wettkampf sorgt für die deutlich erhöhte lokale Zustandsdichte.

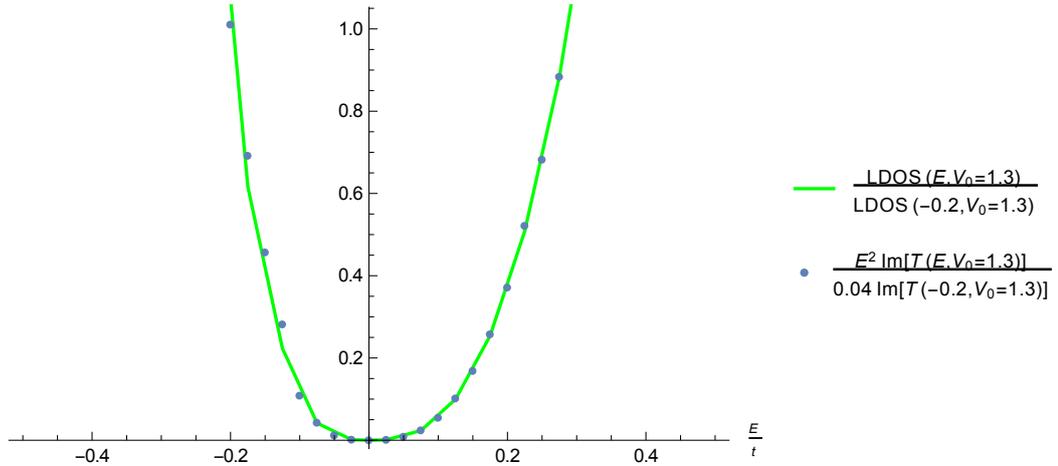


Abbildung 17: Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 20.1\text{\AA}$ und $-\frac{1}{\pi} \text{Im}(T(E)) * E^2$ in Anwesenheit eines Störpotentials mit $V_0 = 1.3$.

3.2.4 Übergangsbereich der Grenzwerte

Für STS ist es relevant zu wissen, ab welchen Abständen die lokale Zustandsdichte die jeweiligen Grenzwertcharakteristika zeigt. Nur so können Spektren richtig gedeutet werden. Wir werden in dieser Arbeit keinen analytischen Ausdruck für den Grenzabstand, falls es denn einen gibt, herleiten. Stattdessen haben wir den graphischen Verlauf der lokalen Zustandsdichte für unterschiedliche Abstände gegen die Energie bei einer Störstärke von $V_0 = 1.3$ in Abb.18 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die

LDOS für $z = 4.1\text{\AA}$ und $z = 6.1\text{\AA}$ eine Mischform aus den Verläufen bei den beiden Grenzwerten zeigt. In Abb.19 sind deshalb die beiden Grenzwerte mit den Plots der

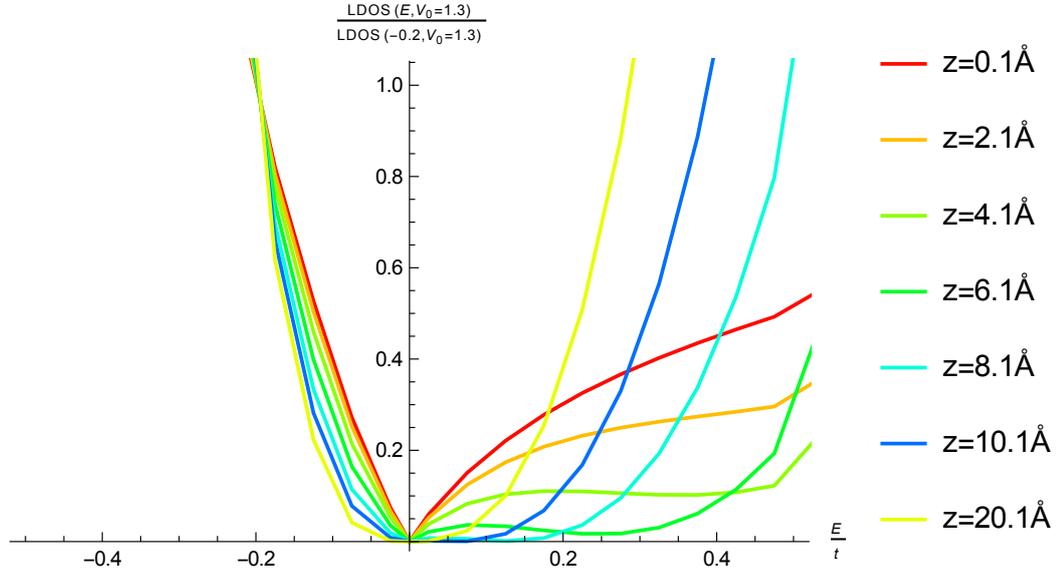


Abbildung 18: Lokale Zustandsdichte bei verschiedenen Abständen z in Anwesenheit eines Störpotentials mit $V_0 = 1.3$.

Mischformen übereinander geplottet. Sowohl der Plot für $z = 4.1\text{\AA}$, als auch der Plot für $z = 6.1\text{\AA}$ besitzen einen unterdrückten (kleine z -Limes) und einen quadratisch ansteigenden Anteil (große z -Limes). Folglich liegt der Übergangsabstand im Bereich von $z = 4 - 6\text{\AA}$.

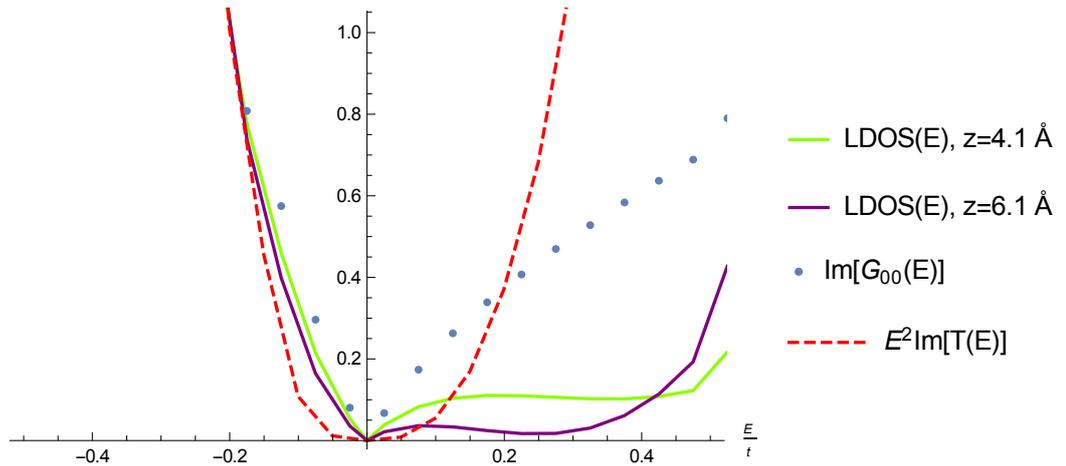


Abbildung 19: Lokale Zustandsdichte bei $z = 4.1\text{\AA}$ und $z = 6.1\text{\AA}$ in Anwesenheit eines Störpotentials mit $V_0 = 1.3$. Der gepunktete Plot ist $-\frac{1}{\pi}\text{Im}(G_{00}(E))$, der gestrichelte ist $-\frac{1}{\pi}\text{Im}(T(E)) * E^2$. Alle Funktionen sind auf $E = -0.2$ normiert.

4 Zusammenfassung

Ausgehend von einem Tight-Binding-Modell wurde durch den Formalismus der Greenschen Funktionen die lokale Zustandsdichte analytisch dargestellt.

Im Folgenden wurde das Verhalten der Zustandsdichte in verschiedenen Limites des Abstands zur Graphenebene unter Einfluss eines Störpotentials untersucht und nachvollzogen. Die Ergebnisse wurden mit dem STS-Experiment in Verbindung gesetzt. Dabei konnte die Impulsabhängigkeit der Wellenfunktion für Tunnelprozesse im Vakuum erfolgreich über die eingeführten Filterfunktionen sowohl analytisch als auch numerisch dargestellt werden. Die lineare Energieabhängigkeit der Zustandsdichte konnte für kleine Abstände ebenfalls bestätigt werden. Es wurde schließlich ein starker Einfluss durch Störstellen-Streuung auf das STS-Spektrum nachgewiesen und qualitativ beschrieben. Dabei wurde ein erhöhtes Tunneln von Zuständen mit großen Impulsen festgestellt.

5 Ausblick

Das in dieser Arbeit verwendete Modell beruht auf einigen Näherungen, welche einige Aspekte des Graphengitters bzw. des STS-Experimentes vernachlässigen. Durch Einbezug dieser Aspekte sollten genauere Ergebnisse erzielt werden können. Ich möchte hier auf drei Näherungen eingehen. Zunächst wurden die Orbitalfunktionen des Wasserstoffatoms statt des Kohlenstoffatoms verwendet. Dies geschah der Einfachheit halber und weil ein Teil der Elektronen in den inneren Schalen abgeschirmt wird. Eine realistischere Annahme hätte z.B. eine genauere Austrittsarbeit zur Folge. Wir haben eine Austrittsarbeit von $\phi \approx 3,4eV$ verwendet. Der Vergleich mit der tatsächlichen Austrittsarbeit von Graphen[9] zeigt $\frac{\phi}{\phi_{Graphen}} \approx 0,8$.

Die zweite Näherung ging in die Tight-Binding-Methode ein. Im Experiment ist der Realteil der Greenschen Funktion im Ortsraum nicht symmetrisch zum Ursprung sondern geht für kleine Energien gegen eine Konstante. Ein Modell, welches übernächste Nachbarn mit einbezieht, hätte keinen symmetrischen Realteil und wäre somit realistischer. Eine Folge wäre das die LDOS im Limes großer Abstände nicht mit E^2 ansteigen würde, sondern lediglich proportional zum Imaginärteil der T-Matrix. Schließlich entspricht auch die Annahme einer sphärischen Mikroskopspitze mit nur einem nächsten Punkt zur Oberfläche nicht der Realität. Im Regelfall hat die Spitze keine symmetrische Form. Die hier benutzte Näherung könnte durch eine genauere Untersuchung der Geometrie der Spitze verbessert werden.

6 Danksagung

Als erstes möchte ich dem Betreuer dieser Arbeit, Prof. Dr. Achim Rosch danken. Ich habe während den gemeinsamen Sitzungen überaus viel von ihm lernen können. Sowohl seine physikalische Intuition als auch seine systematische Herangehensweise an auftauchende Probleme haben mich inspiriert und einen bleibenden Eindruck hinterlassen. Weiterhin gilt mein Dank Maximilian Genske, für sein großes Engagement und seine tatkräftige Unterstützung. Für meine Fragen hat er sich stets Zeit genommen und seine Vorschläge und Anmerkungen waren sehr hilfreich. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken, dafür wie herzlich ich aufgenommen wurde und für die unzähligen Programmier-Crashkurse. Schließlich möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Insbesondere möchte ich Carolin Seidel, Ursula Mikhail, Niels Ehlen und Tim Eschmann für ihre Korrekturen und Anmerkungen hervorheben.

7 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass diese Arbeit von mir selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht wurden.

David Mikhail

Köln, den 12.08.2015

Literatur

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3):183–191, March 2007.
- [2] Simons Altland. *Condensed Matter Field Theory*. 2010.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [4] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947.
- [5] Katsnelson. *Graphene - Carbon in Two Dimensions*. 2012.
- [6] Sergej Konschuh. *Spin-Orbit Coupling Effects From Graphene To Graphite*. PhD thesis, 2011.
- [7] Mermin Ashcroft. *Solid State Physics*. 1976.
- [8] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805–813, Jan 1985.
- [9] T. O. Wehling, I. Grigorenko, A. I. Lichtenstein, and A. V. Balatsky. Phonon-mediated tunneling into graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101:216803, Nov 2008.
- [10] Yuanbo Zhang, Victor W Brar, Feng Wang, Caglar Girit, Yossi Yaron, Melissa Panlasigui, Alex Zettl, and Michael F Crommie. Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene. *Nature Physics*, 4(8):627–630, 2008.
- [11] Sondheimer Doniach. *Green's Functions for Solid State Physicists*. 1974.
- [12] Mahan. *Many-Particle Physics*.

Abbildungsverzeichnis

1	Dispersion von Graphen. An den Berührungspunkten bilden sich die sogenannten Dirac-Kegel.	4
2	Zu sehen ist die Honigwabenstruktur des Graphengitters. Links: Die Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 spannen das Bravaisgitter auf. Rechts: Die Einheitszelle ist gelb unterlegt, mit den beiden Basisatomen A und B.	5
3	Nächste-Nachbar-Vektoren und Gitterkonstante a	6
4	Die 1.Brillouin-Zone mit den Dirac-Punkten und dem Γ -Punkt. Zudem sind die reziproken Gittervektoren eingezeichnet.	7
5	Skizze der angenommenen Mikroskopspitze	15
6	Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 0.1\text{\AA}$ mit $-\frac{1}{\pi}\text{Im}(G_{00}^0(E))$. Beide Funktionen sind auf den Wert bei $E = -0.2$ normiert.	26
7	Lokale Zustandsdichte bei $z = 20.1\text{\AA}$ ohne Störstelle.	27
8	Lokale Zustandsdichte in den Grenzfällen kleiner und großer Abstände z im idealen Graphenkristall.	28
9	Vergleich der numerischen und analytischen Filterfunktion $\chi^A(k_1, k_2 = 0, z)$ für den Abstand $z = 20.1\text{\AA}$ in Abhängigkeit von k_1 . Die Funktionen sind auf $k_1 = 0$ normiert.	30
10	Filterfunktion $\chi^A(k_1, k_2 = 0, z)$ für unterschiedliche Abstände z in Abhängigkeit von k_1 . Die Funktionen sind auf $k_1 = 0$ normiert.	30
11	Lokale Zustandsdichte mit und ohne Störpotential bei $z = 0.1\text{\AA}$	32
12	Lokale Zustandsdichte mit und ohne Störpotential bei $z = 20.1\text{\AA}$	32
13	Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 20.1\text{\AA}$ mit und ohne Störpotential.	32
14	Lokale Zustandsdichte für verschiedenen Störpotentiale bei $z = 20.1\text{\AA}$	33
15	Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 0.1\text{\AA}$ und $-\frac{1}{\pi}\text{Im}(G_{00}(E))$ in Anwesenheit eines Störpotentials $V_0 = 1.3$	34
16	Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 0.1\text{\AA}$ für verschiedene Störpotentiale	35
17	Vergleich der lokalen Zustandsdichte bei $z = 20.1\text{\AA}$ und $-\frac{1}{\pi}\text{Im}(T(E)) * E^2$ in Anwesenheit eines Störpotentials mit $V_0 = 1.3$	36
18	Lokale Zustandsdichte bei verschiedenen Abständen z in Anwesenheit eines Störpotentials mit $V_0 = 1.3$	37

- 19 Lokale Zustandsdichte bei $z = 4.1\text{\AA}$ und $z = 6.1\text{\AA}$ in Anwesenheit eines Störpotentials mit $V_0 = 1.3$. Der gepunktete Plot ist $-\frac{1}{\pi}\text{Im}(G_{00}(E))$, der gestrichelte ist $-\frac{1}{\pi}\text{Im}(T(E)) * E^2$. Alle Funktionen sind auf $E = -0.2$ normiert. 37