

**Ortsraumrechnungen zur
elektronischen Struktur von
Schichtkristalloberflächen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian–Albrechts–Universität zu Kiel

vorgelegt von
Roland Kaltefleiter

Kiel 1997

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Nomenklatur	4
2	TiSe₂, TiTe₂	5
2.1	Kristallstruktur	5
2.2	Bandstruktur	7
3	Zustandsdichten	10
3.1	Rekursionsverfahren	11
3.2	Die lokale Zustandsdichte	16
3.3	Zustandsdichte des TiSe ₂ und des TiTe ₂	17
3.4	Fenstertechnik	19
3.5	Abschätzung der Störungsreichweite bei TiSe ₂	21
4	Ladungsdichtewelle des TiSe₂	24
4.1	Abschätzung der CDW	25
4.2	Elektron-Phonon Wechselwirkung	33
4.3	Amplitude der CDW	35
4.4	Zustandsdichte eines Clusters mit CDW	36
5	Photoemission	40
5.1	Greensche Funktion für einen Clusterphotostrom	42
5.1.1	Endzustände	43
5.1.2	Berechnung des Photostroms	44
5.2	Spektren von TiSe ₂ Clustern	46
5.2.1	<i>Ideale</i> Oberfläche	46
5.2.2	Insel	50
5.2.3	Stufe	54
5.2.4	Tieftemperaturphase	57
6	Tunnelmikroskopie	59
6.1	STM-Bilder	60
6.1.1	Oberflächenzustandsdichte und CDW	62
6.2	Zustandsdichten einer STM-Probe	64
7	Numerik	70
7.1	Allgemeine Strategien	71
7.2	Programme	73

INHALTSVERZEICHNIS

7.2.1	Rekursionsverfahren	73
7.2.2	Photoemission	74
7.2.3	STM	75
8	Zusammenfassung	76
8.1	Ausblick	77
A	Anhang	78
A.1	Parameter	78
A.2	Wellenfunktionen	81
A.3	Ergänzungen	81
A.3.1	Operatorumformungen zu 4.1	81
A.3.2	Nebenrechnung zum Aufspalten in die Phononenmoden	82
A.3.3	Integrationen	83
	Literaturverzeichnis	88

Kapitel 1

Einleitung

Im Hinblick auf technische Anwendungen, hier sei nur das Stichwort *Nanotechnologie* genannt, erreichen die *klassischen* Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur ihre Grenzen, da die für die theoretischen Verfahren verwendeten Systeme sich stark von den realen Systemen der Anwendung unterscheiden. Die Vergleichbarkeit der so berechneten elektronischen Struktur mit der Wirklichkeit nimmt mit immer kleiner werdenden Systemen auf Seiten der Anwendung ab. Dies liegt vor allem daran, daß diese realen Systeme kaum noch durch ideale unendlich ausgedehnte Festkörper genähert werden können. Auch Halbraumverfahren oder die Verwendung von Superzellen haben diese Probleme, da üblicherweise Periodizität des Systems gefordert wird, die im realen System nicht gegeben ist.

Es ist daher notwendig, an solchen realen Systemen direkte Rechnungen zur elektronischen Struktur durchzuführen, um Grundlagen für zukünftige Anwendungen zu schaffen. Ziel dieser Arbeit ist es, eine Möglichkeit aufzuzeigen, an Systemen mit Ausdehnungen im Bereich von Nanometern entsprechende Berechnungen auszuführen und diese Methode exemplarisch auf die Schichtkristalle Titandiselenid und Titanditellurid anzuwenden. Es wird dabei bewußt **keine** Periodizität im betrachteten System gefordert oder künstlich geschaffen. Daher werden in dieser Arbeit sogenannte *Cluster* bzw. *Festkörpercluster* eingeführt, an denen dann die Berechnungen zur elektronischen Struktur durchgeführt werden.

- *Was ist ein Cluster?* - Unter einem *Cluster* ist eine statische räumliche Anordnung von Atomen zu verstehen. Der Cluster ist in dieser Arbeit meistens von Vakuum umgeben, er kann aber auch in einen idealen Kristall eingebettet sein. Es wird hier die Notation „ $8 \times 8 \times 3$ TiSe₂ Cluster“ verwendet. Dies ist als ein endlicher Miniaturfestkörper zu verstehen, der eine Tiefe von drei Monolagen TiSe₂ hat, wobei jede der Lagen aus acht mal acht Elementarzellen besteht, die in der *idealen* Kristallgeometrie angeordnet sind. Außerhalb dieser Abmessungen ist Vakuum. Die Anordnung der Atome innerhalb des Clusters kann beliebig sein, die Verwendung der Kristallgeometrie ist nicht notwendig. Solche Cluster können dann auch auf Kristalloberflächen aufgesetzt werden. Im Experiment treten letztere Systeme oft auf, z.B. bei Molekularstrahlepitaxie, wenn eine teilweise Bedeckung einer idealen Oberfläche vorhanden ist.

Reale Systeme auf der Skala von Nanometern enthalten weit über 1000 Atome, was zu entsprechenden Matrixdimensionen bei der numerischen Berechnung führt. Bei 1000

1.1. NOMENKLATUR

Elementarzellen TiSe_2 ergeben sich hier 11000×11000 Matrizen. Obwohl sich die Leistungsfähigkeit der Computer in den letzten Jahren vervielfacht hat, sind diese Systeme nicht als ganzes lösbar. Für solche Cluster wird in dieser Arbeit ein Algorithmus eingeführt, mit dessen Hilfe Berechnungen zur elektronischen Struktur dieser Systeme möglich sind. Zu Clustersystemen der Schichtkristalle TiSe_2 und TiTe_2 werden Zustandsdichte, Photoemissionsspektren und Rastertunnelmikroskopiebilder berechnet.

Aus Theorie und Experiment ist bekannt, daß TiSe_2 einen Phasenübergang zeigt. In der Tieftemperaturphase tritt eine sogenannte *Ladungsdichtewelle* auf. Eine Ladungsdichtewelle, im Englischen *charge density wave* (CDW), ist eine periodische Modulation der Ladungsverteilung im Kristall. In dieser Arbeit wird eine quantitative Abschätzung derselben vorgenommen. Mit Hilfe dieser Abschätzung werden Rechnungen zur elektronischen Struktur, Zustandsdichte, Photostrom und Oberflächenelektronendichte durchgeführt.

Kapitel 2 führt kurz die Schichtkristalle TiSe_2 und TiTe_2 ein. Anschließend wird in Kapitel 3 das Rekursionsverfahren von Haydock vorgestellt. Dieses wird auf die hier eingeführten Cluster angewendet und damit die Zustandsdichte derselben berechnet. Darauf folgend wird die Tieftemperaturphase des Titandiselenid betrachtet, die auftretende Ladungsdichtewelle abgeschätzt und damit die Zustandsdichte von TiSe_2 Tieftemperaturclustern bestimmt. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Berechnung von Photoemissionsspektren von Clustern mit Hilfe des Rekursionsverfahren aus Kapitel 3. Insbesondere werden modellierte Oberflächen betrachtet. Darauf folgend werden Rechnungen für Oberflächenelektronendichten durchgeführt sowie Zustandsdichten beim Rastertunnelmikroskop bestimmt. Vor der abschließenden Zusammenfassung wird in Kapitel 7 auf die Numerik eingegangen.

1.1 Nomenklatur

In dieser Arbeit werden Operatoren durch $\hat{}$ gekennzeichnet. Matrixen sind unterstrichen, \underline{M}_{ij} ist das ij -Element der Matrix \underline{M} . Ein † an einer Variablen, einer Matrix oder einem Operator bezeichnet das transponierte und komplexkonjugierte derselben.

Kapitel 2

TiSe₂, TiTe₂

2.1 Kristallstruktur

Die Substanz Titandiselenid (TiSe₂) ist ein Übergangsmetallchalkogenid, welches, wie andere Stoffe dieser Familie, als Schichtkristall in einer 1T-CdJ₂ Struktur kristallisiert. Jede Schicht dieses Einkristalls besteht aus zwei Selenlagen, zwischen denen sich, wie in Abbildung 2.1 skizziert, eine Titanlage befindet. Zwischen zwei benachbarten Selenebenen wirken nur schwache van der Waals-Kräfte. Innerhalb der Ebenen sind die jeweiligen Atome hexagonal angeordnet. Die Atome der Titanlagen liegen jeweils übereinander, nicht jedoch die zweier benachbarter Selenlagen in der 1T-Struktur (vgl. Abbildung 2.3). Titandiselenid läßt sich mit einer dreiatomigen Basis als hexagonales Gitter beschreiben, wobei das Titanatom als Ursprung der primitiven Elementarzelle (EZ) gewählt wird. Abbildung 2.2 skizziert die in dieser Arbeit gewählte stumpfe Form der Elementarzelle, d.h. zwischen \vec{a}_1 und \vec{a}_2 ist ein Winkel von 120 Grad. Dies Gitter wird durch die folgenden Basisvektoren beschrieben

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a (1, 0, 0) \\ \vec{a}_2 &= a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \\ \vec{a}_3 &= c (0, 0, 1) .\end{aligned}$$

Dabei sind die Gitterkonstanten $a = 3.535 \text{ \AA}$ und $c = 6.004 \text{ \AA}$. Die Selenatome Se⁺ (oberhalb) und Se⁻ (unterhalb der Titanschicht) befinden sich relativ zum Titan an folgenden Orten

$$\vec{\tau}_+ = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, cz\right) \quad \vec{\tau}_- = \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}, -cz\right) .$$

Der Abstand zwischen einer Titan- und einer Selenebene beträgt $cz = 1.53 \text{ \AA}$, woraus sich der Parameter $z = 0.2553$ ergibt. Im späteren Verlauf der Arbeit wird mit dem genäherten Wert $z = 0.25$ gerechnet, da dieser Wert von E. Pehlke [1] verwendet wurde, auf dessen Arbeit hier aufgebaut wird. Bei Verwendung der hier gewählten Vektoren \vec{a}_i des direkten Gitters ergeben sich die reziproken Gittervektoren \vec{b}_j zu

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$$

2.1. KRISTALLSTRUKTUR

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} (0, 0, 1) .$$

Abbildung 2.3 (rechts) skizziert die Brillouinzone (BZ) mit einigen der hochsymmetrischen Punkte. Für die Koordinaten der drei äquivalenten L -Punkte der BZ ergibt sich

$$L = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \quad L^{(1)} = \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad L^{(2)} = \left(0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) .$$

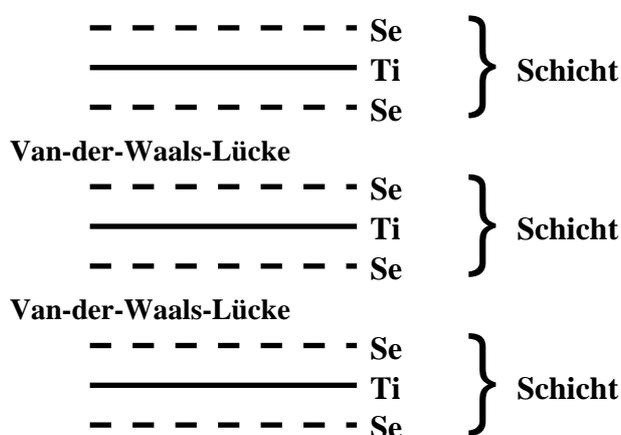


Abbildung 2.1: Schichtenmodell des TiSe_2 .

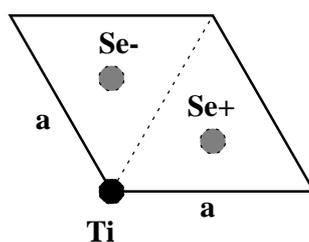


Abbildung 2.2: Die Elementarzelle in der Ebene, c steht senkrecht dazu.

Einige Berechnungen in dieser Arbeit werden neben TiSe_2 auch an dem Schichtkristall Titanditellurid (TiTe_2) durchgeführt. Dieser Kristall hat die selbe Kristallstruktur und

2.2. BANDSTRUKTUR

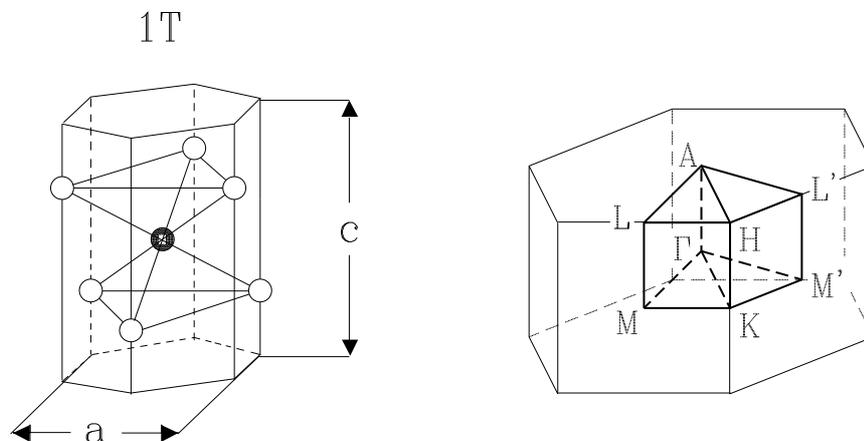


Abbildung 2.3: TiSe_2 bzw. TiTe_2 Ausschnitt (links) und die 1. Brillouinzone (rechts) mit den hochsymmetrischen Punkten.

es wird die selbe Geometrie im Bezug auf die Gittervektoren verwendet. Die Gitterkonstanten für TiTe_2 sind $a = 3.777\text{\AA}$ und $c = 6.498\text{\AA}$ und die Telluratome liegen an den Orten, an denen beim TiSe_2 die Selenatome positioniert sind.

2.2 Bandstruktur

Mit dem sogenannten *neuen* Parametersatz aus der Arbeit von Pehlke ist die Bandstruktur für TiSe_2 berechnet worden. Diese Parameter sind in Anhang A.1 auf Seite 78 aufgeführt. Die Überlappintegrale wurden mit Hilfe von Clementi-Roetti Wellenfunktionen, die auch die LCAO Basis¹ für den hier verwendeten Hamiltonoperator bilden, berechnet und dann nach Slater-Koster [2] parametrisiert. Der Hamiltonoperator liegt in derselben Parametrisierungsform vor. Die Parameter wurden durch Anpassen an die Bandstruktur von Zunger und Freeman[3] unter Verwendung der Empirical-Tight-Binding-Method (ETBM) gewonnen. Die Clementi-Roetti Wellenfunktionen sind in Anhang A.2 aufgeführt. Die hier verwendete LCAO Basis ist nicht orthogonal, d.h. die Überlappmatrix ist nicht trivial. Mit Hilfe dieser Daten kommt es zur Bestimmung des Hamiltonoperators $\widehat{H}_{k,k'}$ in einer Basis aus Blochwellenfunktionen, die aus der LCAO Basis berechnet werden. Damit wird dann die Bandstruktur von TiSe_2 berechnet, die in Abbildung 2.4

¹LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals

2.2. BANDSTRUKTUR

dargestellt ist, und indirekt den weiteren Rechnungen in dieser Arbeit zugrunde liegt. Jedoch wird hier nicht die Bandstruktur verwendet, sondern in den Ortsraumrechnungen lediglich deren Parameter, mit denen auch die Rechnungen in diesem Abschnitt durchgeführt werden.

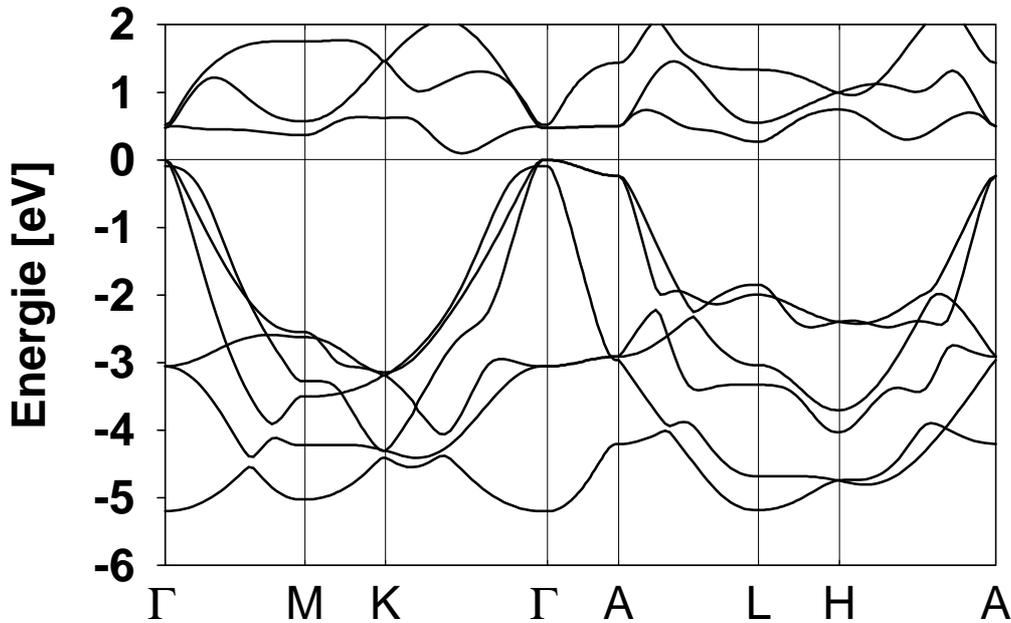


Abbildung 2.4: Theoretische TiSe₂ Bandstruktur mit den Parametern aus Anhang A.1.

Bei der Bandstruktur von Zunger und Freeman sowie bei experimentellen Ergebnissen schneidet das unterste Leitungsband am L -Punkt das Energieniveau des Valenzbandmaximums; TiSe₂ ist ein Halbmetall. Die hier verwendete Bandstruktur jedoch zeigt eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsbändern, so daß TiSe₂ bei einer Klassifikation an Hand dieser Bandstruktur ein echter Halbleiter wäre. Auf diesen Unterschied sei hier nur kurz hingewiesen, er wird in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Eine nähere Diskussion über die Unterschiede der Bandstruktur wurde von Pehlke[1] vorgenommen. Aus der hier berechneten Bandstruktur wird das Valenzbandmaximum (VBM) gewonnen, auf das im späteren Verlauf der Arbeit die Energieskalen geeicht werden. E_{VMB} liegt in Abbildung 2.4 bei 0eV. Die Berechnung der Bandstruktur von TiTe₂ erfolgt analog. Sie ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

2.2. BANDSTRUKTUR

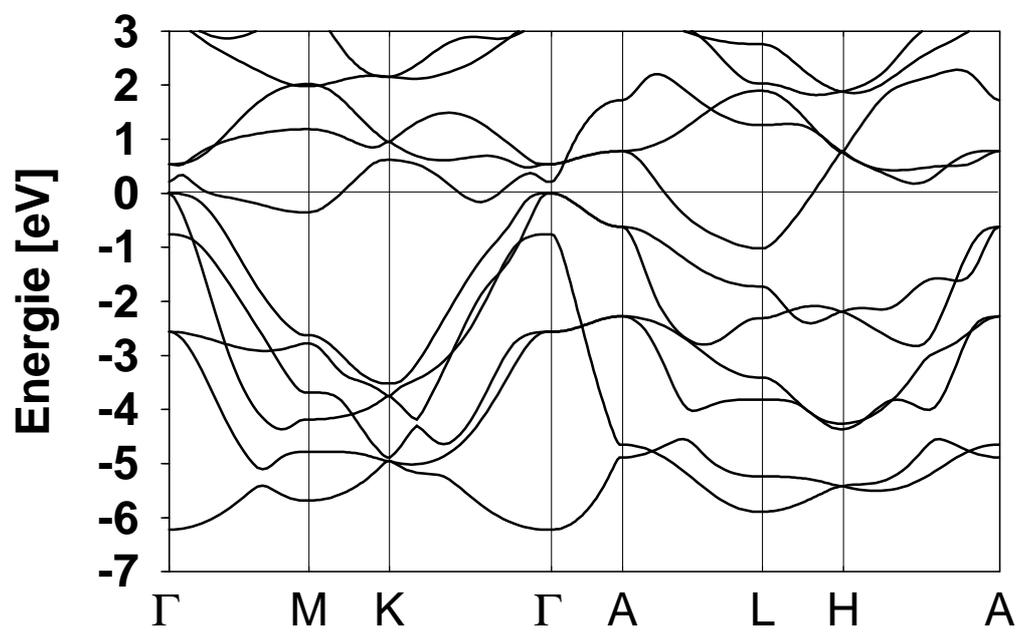


Abbildung 2.5: Theoretische TiTe₂ Bandstruktur mit den Parametern aus Anhang A.1.

Kapitel 3

Zustandsdichten

Ein zentrales Problem dieser Arbeit ist die Berechnung lokaler Zustandsdichten möglichst allgemeiner Festkörpersysteme, d.h. nur mit Hilfe der Probengeometrie¹ und des Hamiltonoperators, aber ohne zusätzliche Annahmen über die Periodizität des jeweils betrachteten Systems. Dieses erfordert die Bestimmung einzelner Elemente der Greenschen Funktion. Hierfür eignet sich das *Rekursionsverfahren* von Haydock[4, 5, 6], welches in Kapitel 3.1 näher vorgestellt wird, sehr gut.

Das Rekursionsverfahren ist ein mathematisches Verfahren zur Berechnung einzelner Elemente des Inversen einer $n \times n$ Matrix. Als Voraussetzung wird nur die Existenz des Inversen benötigt.

Die beiden prinzipiellen Schritte dieser Methode sind

- die rekursive Tridiagonalisierung der Ausgangsmatrix in bezug auf das zu berechnende Element der Inversen und
- die Berechnung der inversen Elemente der neuen Tridiagonalmatrix, die auf eine Kettenbruchentwicklung hinausläuft.

Eine nähere Definition des Begriffs *lokale Zustandsdichte* erfolgt in Kapitel 3.2. Zum Aufstellen des Hamiltonoperators des betrachteten Systems ist die Wahl einer geeigneten Basis des darunterliegenden Hilbertraumes notwendig. Das Rekursionsverfahren stellt keine besonderen Anforderungen an das System. Im algorithmischen Sinne wird als Eingabe eine zu behandelnde Matrix und der dazugehörige Hilbertraum, also eine Basis desselben und ein Skalarprodukt, benötigt.

In dieser Arbeit werden als Basiselemente lokalisierte atomare Orbitale eines Tight-Binding-Modells für TiSe_2 gewählt, wie in Kapitel 2.2 näher ausgeführt wurde. Diese Basisvektoren sind nicht orthogonal, so daß man eine Überlappmatrix erhält. Alternativ kann die Überlappmatrix auch zur Definition des Skalarprodukts des Hilbertraumes verwendet werden. In dieser Darstellung kann dann der Hamiltonoperator als Matrix des gewählten Hilbertraumes geschrieben werden.

Die in dieser Arbeit betrachteten Systeme lassen sich durch die Schrödinger Gleichung

$$\widehat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.1)$$

¹Es ist hierunter nur die räumliche Anordnung der Atome des betrachteten Festkörpersystems zu verstehen.

3.1. REKURSIONSVERFAHREN

mit dem Hamiltonoperator \widehat{H} beschreiben. Damit wird die Greensche Funktion

$$\widehat{G}(E) = (E - \widehat{H})^{-1} \quad (3.2)$$

formal definiert. Es sei hier erwähnt, daß es sich dabei um Greensche Funktionen bei der Temperatur $T = 0$ handelt. Dies wird im Kapitel 4 im Zusammenhang mit der Ladungsdichtewelle näher ausgeführt.

Unter Verwendung des eben erwähnten Hilbertraumes ergibt sich aus der Schrödinger Gleichung 3.1 die Matrixform

$$\underline{H}\vec{\psi} = E\underline{S}\vec{\psi} , \quad (3.3)$$

wobei \underline{S} die Überlappmatrix ist, die dem Skalarprodukt des Vektorraumes entspricht. Es wird hier bewußt sehr früh der Übergang in Matrixdarstellung durchgeführt, da das Rekursionsverfahren als „mathematisches“ Verfahren auf Matrizen angewendet wird. Es sei nun im folgenden die Basis des Hilbertraumes mit $|v_i\rangle$ bzw. \vec{v}_i bezeichnet. Diese Basis ist kanonisch zu wählen, d.h. die Basisvektoren haben nur an **einer** Stelle eine 1, und enthalten sonst nur den Wert 0. Dies hat **nicht** zur Folge, daß die Überlappmatrix \underline{S} gleich der Einheitsmatrix sein muß. Die Wahl lokalisierter atomarer Orbitale als Basis erfüllen diese Forderung. Für die Überlappmatrix gilt

$$\underline{S}_{ij} = \langle v_i | v_j \rangle \quad (3.4)$$

$$= \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) . \quad (3.5)$$

Dabei sind die $\phi_i^*(\vec{r})$ die Wellenfunktionen des Systems, die im vorigen Kapitel eingeführt wurden. Für das Skalarprodukt zweier beliebiger Elemente $|x\rangle = \sum_i x_i |v_i\rangle$, $|y\rangle = \sum_j y_j |v_j\rangle$ des Hilbertraumes gilt

$$\langle x | y \rangle = \sum_{ij} x_i^* \underline{S}_{ij} y_j . \quad (3.6)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Festkörpersysteme haben die Eigenschaft, daß der Hamiltonoperator selbstadjungiert bzw. symmetrisch ist. Dies wird im folgenden verwendet.

3.1 Rekursionsverfahren

Wie bereits erwähnt, bietet das Rekursionsverfahren die Möglichkeit, einzelne Elemente der Greenschen Funktion zu berechnen. Dies ist insbesondere interessant, wenn nur wenige Elemente derselben zum Berechnen einer physikalischen Größe benötigt werden, wenn z.B. nur die Spur der Greenschen Funktion benötigt wird.

3.1. REKURSIONSVERFAHREN

Im folgenden wird das Rekursionsverfahren in seiner Anwendungsform auf selbstadjungierte bzw. symmetrisch Matrizen vorgestellt. Das Verfahren kann auf allgemeine quadratische Matrizen erweitert werden, diese Variante wird jedoch in dieser Arbeit nicht benötigt².

Formal kann die Tridiagonalisierung der Hamiltonmatrix durch eine unitäre Transformation beschrieben werden

$$\underline{\mathbf{U}}\underline{\mathbf{H}}\underline{\mathbf{U}}^\dagger = \underline{\mathbf{H}}^{TD} . \quad (3.7)$$

Diese Transformation wird mit dem in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren *rekursiv* durchgeführt. Ein Beweis für die Existenz dieser Transformation wird hier nicht geführt, für endlich-dimensionale Systeme gibt es diese unitäre Transformation immer[9]. Die in den folgenden Kapiteln behandelten Cluster sind endliche Systeme. Mit dieser Transformation ergibt sich aus der alten Basis \vec{v}_l die neue Basis \vec{u}_l durch

$$\vec{u}_l = \underline{\mathbf{U}}\vec{v}_l . \quad (3.8)$$

Für die tridiagonalisierte Form der Matrix $\underline{\mathbf{H}}^{TD}$ wird die Koeffizientendarstellung mit a_i, b_i verwendet, die mit der Matrix folgendermaßen zusammenhängt.

$$\underline{\mathbf{H}}^{TD} = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & \dots\dots\dots & & & \\ b_1^* & a_1 & b_2 & 0 & \dots\dots\dots & & \\ 0 & b_2^* & a_2 & b_3 & 0 & \dots & \\ \dots\dots\dots & & & & & & \\ \dots\dots\dots & 0 & b_{n-2}^* & a_{n-2} & b_{n-1} & & \\ \dots\dots\dots & & 0 & b_{n-1}^* & a_{n-1} & & \end{pmatrix}$$

Diese tridiagonale Hamiltonmatrix beschreibt formal das physikalische System einer linearen Kette, in der es nur Nächstnachbarwechselwirkungen gibt. Das heißt jedoch nicht, daß das ursprüngliche System ebenfalls nur auf Nächstnachbarwechselwirkungen eingeschränkt ist, es kann Wechselwirkungen zwischen beliebigen Elementen enthalten. Mit der Definition der Koeffizienten von $\underline{\mathbf{H}}^{TD}$ und der Transformationgleichung 3.7 ergibt sich für die tridiagonalisierte Hamiltonmatrix die folgende Rekursionsbeziehung

$$\boxed{\underline{\mathbf{H}}\vec{u}_l = b_l^*\vec{u}_{l-1} + a_l\vec{u}_l + b_{l+1}\vec{u}_{l+1}} . \quad (3.9)$$

Für die beiden Randfälle $l = 0$ bzw. $l = n - 1$ entfallen auf der rechten Seite dieser Gleichung jeweils die Summanden $b_l^*\vec{u}_{l-1}$ bzw. $b_{l+1}\vec{u}_{l+1}$.

²Das Rekursionsverfahren für allgemeine Matrizen wird von Haydock[4, 7, 8] ausgeführt.

3.1. REKURSIONSVERFAHREN

Aus dieser Rekursionsbeziehung 3.9 ergeben sich die Rekursionsgleichungen zur Bestimmung der Koeffizienten a_l , b_l und der neuen Basisvektoren \vec{u}_l . In diesen Gleichungen tritt dann auch die Überlappmatrix $\underline{\mathbb{S}}$ auf. Es sei im folgenden $\underline{\mathbb{D}} = \underline{\mathbb{S}}^{-1}\underline{\mathbb{H}}$.

$$a_l = \vec{u}_l^\dagger \underline{\mathbb{S}} \underline{\mathbb{D}} \vec{u}_l \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} |b_{l+1}|^2 &= ||\underline{\mathbb{D}}\vec{u}_l - a_l\vec{u}_l - b_l\vec{u}_{l-1}||^2 \\ &= [\underline{\mathbb{D}}\vec{u}_l - a_l\vec{u}_l - b_l\vec{u}_{l-1}]^\dagger \underline{\mathbb{S}} [\underline{\mathbb{D}}\vec{u}_l - a_l\vec{u}_l - b_l\vec{u}_{l-1}] \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\vec{u}_{l+1} = \frac{1}{b_{l+1}} [\underline{\mathbb{D}}\vec{u}_l - a_l\vec{u}_l - b_l\vec{u}_{l-1}] . \quad (3.12)$$

Dabei ist für b_{l+1} die *positive* Wurzel von $|b_{l+1}|^2$ zu wählen³. Zur Durchführung des Rekursionsverfahren ist noch ein Startvektor \vec{u}_0 zu wählen. Dieser kann prinzipiell frei gewählt werden, solange er mindestens normiert ist, d.h. $|\vec{u}_0|^2 = 1$. Sollen nun explizit Elemente der Greenschen Funktion berechnet werden, so wird durch die Wahl des Elements auch der Startvektor der neuen Basis festgelegt. Es bleibt noch zu zeigen, daß die *neue* Basis \vec{u}_l orthonormal ist. Die Basiselemente sind per Konstruktion normiert, was aus den Gleichungen 3.11 und 3.12 hervorgeht. Die paarweise Orthogonalität ergibt sich durch einen Induktionsbeweis

$$\begin{aligned} \vec{u}_0^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_1 &= \frac{1}{b_1} \vec{u}_0^\dagger \underline{\mathbb{S}} (\underline{\mathbb{D}} - a_0) \vec{u}_0 \\ &= \frac{1}{b_1} (a_0 - a_0) = 0 . \end{aligned}$$

Für den Induktionsschritt sei angenommen, daß die Elemente \vec{u}_m für $0 \leq m \leq l \leq n$ paarweise orthogonal sind. Es ergeben sich prinzipiell drei Fälle⁴

1. \vec{u}_l ist orthogonal zu \vec{u}_{l+1}

$$\begin{aligned} \vec{u}_l^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_{l+1} &= \frac{1}{b_{l+1}} (\vec{u}_l^\dagger \underline{\mathbb{S}} \underline{\mathbb{D}} \vec{u}_l - a_l \vec{u}_l^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_l - b_l \vec{u}_l^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_{l-1}) \\ &= \frac{1}{b_{l+1}} (a_l - a_l - 0) = 0 , \end{aligned}$$

2. \vec{u}_{l-1} ist orthogonal zu \vec{u}_{l+1}

$$\begin{aligned} \vec{u}_{l-1}^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_{l+1} &= \frac{1}{b_{l+1}} (\vec{u}_{l-1}^\dagger \underline{\mathbb{S}} \underline{\mathbb{D}} \vec{u}_l - a_l \vec{u}_{l-1}^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_l - b_l \vec{u}_{l-1}^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_{l-1}) \\ &= \frac{1}{b_{l+1}} (b_l \vec{u}_l^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_l + a_{l-1} \vec{u}_{l-1}^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_l + b_{l-1} \vec{u}_{l-2}^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_l - b_l) \\ &= 0 \end{aligned}$$

³Diese existiert, da rechts in der Gleichung ein Skalarprodukt steht.

⁴Die beiden Randfälle, in denen auf Elemente außerhalb des Definitionsbereichs zugegriffen wird, ergeben sich analog.

3.1. REKURSIONSVERFAHREN

3. sowie \vec{u}_m ist orthogonal zu \vec{u}_{l+1} für $m < l - 1$

$$\begin{aligned}
\vec{u}_m^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_{l+1} &= \frac{1}{b_{l+1}} \vec{u}_m^\dagger \underline{\mathbb{S}} \underline{\mathbb{D}} \vec{u}_l - a_l \vec{u}_m^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_l + b_l \vec{u}_m^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_{l-1} \\
&= \frac{1}{b_{l+1}} \vec{u}_m^\dagger \underline{\mathbb{S}} \underline{\mathbb{D}} \vec{u}_l \\
&= \frac{1}{b_{l+1}} (\underline{\mathbb{D}} \vec{u}_m)^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_l \\
&= \frac{1}{b_{l+1}} (b_{m+1} \vec{u}_{m+1} + a_m \vec{u}_m + b_m \vec{u}_{m-1})^\dagger \underline{\mathbb{S}} \vec{u}_l \\
&= 0 .
\end{aligned}$$

Die Resolvente, das Inverse der Matrix $(E \underline{\mathbb{1}} - \underline{\mathbb{H}}^{TD})$, wird mit der Kramerschen Regel bestimmt. Da die verwendete Matrix tridiagonal ist, liefert das Verfahren eine einfache, schnell zu berechnende Darstellung in Form eines Kettenbruchs. Im folgenden sei mit \det_l die Determinante der rechten unteren Submatrix benannt, die jeweils durch Streichen der Zeilen und Spalten $0..l$ entsteht. Mit dieser Definition ergibt sich für die tridiagonalisierte Matrix folgender Zusammenhang

$$\det_l(E \underline{\mathbb{1}} - \underline{\mathbb{H}}^{TD}) = E - a_{l+1} \det_{l+1}(E \underline{\mathbb{1}} - \underline{\mathbb{H}}^{TD}) - |b_{l+2}|^2 \det_{l+2}(E \underline{\mathbb{1}} - \underline{\mathbb{H}}^{TD}) \quad (3.13)$$

$$R_{00}(E) = \frac{\det_0(E \underline{\mathbb{1}} - \underline{\mathbb{H}}^{TD})}{\det(E \underline{\mathbb{1}} - \underline{\mathbb{H}}^{TD})} . \quad (3.14)$$

Damit erhält man für die Berechnung von $R_{00}(E)$ mit der Wahl von $\vec{u}_0 = \vec{v}_0$ folgende Rekursionsformel, die eine Funktion der Energie E ist

$$R_{00}(E) = \frac{1}{E - a_0 - |b_1|^2 \frac{\det_1(E \underline{\mathbb{1}} - \underline{\mathbb{H}}^{TD})}{\det_0(E \underline{\mathbb{1}} - \underline{\mathbb{H}}^{TD})}} . \quad (3.15)$$

Die Bestimmung weiterer Diagonalelemente der Resolvente kann durch Vertauschen von Zeilen und Spalten der Ausgangsmatrix immer auf das 00-Element und damit auf Gleichung 3.15 zurückgeführt werden.

Das erste Element der neuen Basis kann frei gewählt werden. Dieses eine Element, es habe den Index j , sei so gewählt, daß die Nebenbedingung $\vec{v}_j = \underline{\mathbb{U}} \vec{v}_j$ für die Transformationsmatrix gilt. Damit ergibt sich für die Elemente der Resolvente folgender Zusammenhang

3.1. REKURSIONSVERFAHREN

zwischen dem ursprünglichen System und dem neuen System:

$$\begin{aligned}
R_{jj}(E) &= \vec{v}_j^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_j \\
&= \vec{v}_j^\dagger \underline{\mathbf{U}}^{-1} \underline{\mathbf{U}} (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \underline{\mathbf{U}}^{-1} \underline{\mathbf{U}} \vec{v}_j \\
&= \left(\vec{v}_j^\dagger \underline{\mathbf{U}}^{-1} \right) \left(\underline{\mathbf{U}}^{-1} E \mathbf{1} \underline{\mathbf{U}} - \underline{\mathbf{U}}^{-1} \underline{\mathbf{D}} \underline{\mathbf{U}} \right)^{-1} \left(\underline{\mathbf{U}} \vec{v}_j \right) \\
&= \vec{v}_j^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{H}}^{TD})^{-1} \vec{v}_j .
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Wird als Startvektor \vec{u}_0 des Rekursionsverfahrens \vec{v}_j gewählt, so ist die eben erwähnte Nebenbedingung per Konstruktion erfüllt, denn $\vec{v}_j = \vec{u}_0 = \underline{\mathbf{U}} \vec{v}_j$. Durch die oben geforderte Nebenbedingung folgt, daß für jedes Element $R_{jj}(E)$ der Resolvente ein neuer Satz Koeffizienten berechnet werden muß. Soll **jedes** Element $R_{jj}(E)$ bestimmt werden, so muß die Tridiagonalisierung n^2 -mal durchgeführt werden. Dieses zeigt auch die Grenzen des Rekursionsverfahrens sehr deutlich, da die Bestimmung der Koeffizienten des tridiagonalen Hamiltonoperators der numerisch aufwendige Teil ist. Wenn nur wenige $R_{jj}(E)$ benötigt werden, so ist das Verfahren sehr effizient.

Die Berechnung allgemeiner $R_{ij}(E)$, also von nichtdiagonalen Elementen der Resolvente ergibt sich durch Kombination zweier Diagonalelemente. Für $i \neq j$ wählt man zwei neue Basisvektoren

$$\vec{v}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{v}_i + \vec{v}_j) , \quad \vec{v}_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{v}_i - \vec{v}_j) .$$

Damit ergibt sich für die $R_{ij}(E)$

$$\begin{aligned}
R_{ij}(E) &= \vec{v}_i^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_j \\
&= \frac{1}{4} \left\{ \left[\vec{v}_i^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_i + \vec{v}_i^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_j \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \vec{v}_j^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_i + \vec{v}_j^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_j \right] \right. \\
&\quad \left. - \left[\vec{v}_i^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_i - \vec{v}_i^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_j \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \vec{v}_j^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_i + \vec{v}_j^\dagger (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \vec{v}_j \right] \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\vec{v}_i^\dagger + \vec{v}_j^\dagger] (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}} [\vec{v}_i + \vec{v}_j] \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} [\vec{v}_i^\dagger - \vec{v}_j^\dagger] (E\mathbf{1} - \underline{\mathbf{D}})^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}} [\vec{v}_i - \vec{v}_j] \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ R_{++}(E) - R_{--}(E) \right\} .
\end{aligned} \tag{3.17}$$

3.2. DIE LOKALE ZUSTANDSDICHTE

Die Berechnung eines nichtdiagonalen Elementes erfordert den doppelten Aufwand wie die Berechnung eines Diagonalelementes. Da das Inverse einer selbstadjungierten Matrix wieder selbstadjungiert ist, gilt für die Resolvente entsprechender Operatoren dasselbe, also

$$R_{ij}(E) = R_{ji}(E).$$

Die Berechnung der Elemente der Resolvente $R_{00}(E)$ erfordert bei einer *exakten* Rechnung die Bestimmung der gesamten Transformation. Die Berechnung nach Gleichung 3.15 ist ein Kettenbruch. Ein solcher Kettenbruch hat die Eigenschaft, daß er sehr schnell konvergiert, d.h. ab einer gewissen Grenztiefe haben die Werte der folgenden Glieder keinen Einfluß auf das Ergebnis des Kettenbruchs [10, 11]. Eine numerische Analyse der hier verwendeten Systeme zeigt, daß ab einer Rekursionstiefe von 120 der relative Fehler durch einfachen Abbruch des Kettenbruchs kleiner als 10^{-5} ist. Im weiteren Verlauf wird mit einer Rekursionstiefe von 150 gearbeitet.

3.2 Die lokale Zustandsdichte

Die Zustandsdichte eines Systems wird üblicherweise definiert als

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Sp } \hat{G}(E + i\eta) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Sp } \underline{S}\underline{G}(E + i\eta) . \quad (3.18)$$

In dieser Arbeit werden **lokale Zustandsdichten** berechnet. Darunter ist eine im Ortsraum aufgelöste Zustandsdichte $N(E, \vec{R}_i)$ zu verstehen, wobei \vec{R}_i einen Atomort, eine Elementarzelle oder andere räumliche Einschränkungen definiert. Um diese Größe zu berechnen, wird aufbauend auf Gleichung 3.18 nur eine *Teilspur* der Greenschen Funktion gebildet. Im folgenden sei α der Index, der alle Orbitale (bzw. Basiselemente) durchläuft, die an der Zustandsdichte zu dem Ort \vec{R}_i beteiligt sind. Damit ergibt sich für die Teilspurbildung, also die im Ortsraum aufgelöste Zustandsdichte

$$N(E, \vec{R}_i) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha\alpha'} \underline{S}_{\alpha\alpha'} R_{\alpha'\alpha}(E + i\eta) . \quad (3.19)$$

Die Berechnung der benötigten Elemente der Greenschen Funktion wird hierbei mit dem in diesem Kapitel beschriebenen Rekursionsverfahren, mit oder ohne Fenstertechnik, durchgeführt. Dabei ist $R_{\alpha'\alpha}(E + i\eta)$ das mit dem Rekursionsverfahren, vgl. Gleichung 3.17, berechnete Element der Greenschen Funktion. Um diese im Ortsraum aufgelöste Zustandsdichte noch in die Beiträge der einzelnen Orbitale aufzuspalten, wird keine Spurbildung mehr durchgeführt. Diese nach einzelnen Orbitalen zerlegte Zustandsdichte sei mit $N_\alpha(E, \vec{R}_i)$ bezeichnet und ergibt sich zu

$$N_\alpha(E, \vec{R}_i) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha'} \underline{S}_{\alpha\alpha'} R_{\alpha'\alpha}(E + i\eta) . \quad (3.20)$$

3.3. ZUSTANDSDICHTE DES TiSe_2 UND DES TiTe_2

Bei einer vollständigen Berechnung der Doppelsumme in Gleichung 3.19 bzw. der einfachen Summe in Gleichung 3.20 müssen sehr viele Elemente der Greenschen Funktion bestimmt werden. Das Rekursionsverfahren muß also für jedes der Elemente neu durchgeführt werden. Allerdings kann diese Doppelsumme sehr gut genähert werden. Für die Überlappmatrix \underline{S} der betrachteten TiSe_2 Systeme gilt, daß die Elemente S_{ij} mit $i \neq j$ ca. eine Größenordnung kleiner sind als die Diagonalelemente. Vergleicht man die diagonalen und nichtdiagonalen Elemente der Greenschen Funktion, so sieht man, daß die betragsmäßig größten nichtdiagonalen Elemente um mindestens zwei Größenordnungen kleiner sind, als die diagonalen Elemente. Damit kann in Gleichung 3.20 genähert werden

$$N_\alpha(E, \vec{R}_i) \approx -\frac{1}{\pi} \text{Im} R_{\alpha\alpha}(E + i\eta) . \quad (3.21)$$

Entsprechend erhält man für Gleichung 3.19 eine Näherungsformel.

Es wird für einen unendlichen Kristall die lokale Zustandsdichte im Volumen sowohl in der vollen Form als auch in der Näherung berechnet. Die Differenz in den Zustandsdichteabbildungen ist kaum sichtbar. Der maximale relative Fehler in der lokalen Zustandsdichte bei Verwendung der Näherungsformel im Vergleich zur exakten Gleichung 3.19 beträgt ca. 1%.

Aus dieser nach den einzelnen Orbitalen des Kristalls aufgelösten lokalen Zustandsdichte kann eine *kontinuierliche lokale Zustandsdichte* $n(E, \vec{r})$ berechnet werden. Diese ergibt sich mit den Wellenfunktionen der gewählten Basis zu

$$n(E, \vec{r}) = \sum_{\alpha, \vec{R}_i} N_\alpha(E, \vec{R}_i) |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r} - \vec{R}_i)|^2 . \quad (3.22)$$

Die Berechnungsmethode für die Wellenfunktionen $\varphi_{\alpha_i}(\vec{r} - \vec{R}_i)$ wird in Anhang A.2 auf Seite 81 ausgeführt. Diese so definierte Zustandsdichte $n(E, \vec{r})$ wird oft ebenfalls als lokale Zustandsdichte bezeichnet.

- $N(E, \vec{R}_i)$ und $N_\alpha(E, \vec{R}_i)$ sind *diskrete* Größen, die sich direkt aus der Greenschen Funktion ergeben und auch nur an den Atomorten vorliegen,
- $n(E, \vec{r})$ hingegen ist eine *kontinuierliche* Größe, die aus $N(E, \vec{R}_i)$ mit Hilfe der Wellenfunktionen berechnet wird und damit an *jedem* Ort im Kristall vorliegt. Es ist eine auf *kontinuierliche* Orte \vec{r} verallgemeinerte Zustandsdichte, im Prinzip eine Elektronendichte, jedoch ist $n(E, \vec{r})$ auch für unbesetzte Zustände gegeben.

3.3 Zustandsdichte des TiSe_2 und des TiTe_2

Mit Hilfe des zuvor beschriebenen Verfahrens und der schon dargestellten Kristallstruktur wird die orbitalaufgelöste lokale Zustandsdichte einer der zentralen Elementarzellen

3.3. ZUSTANDSDICHTE DES TISE₂ UND DES TITE₂

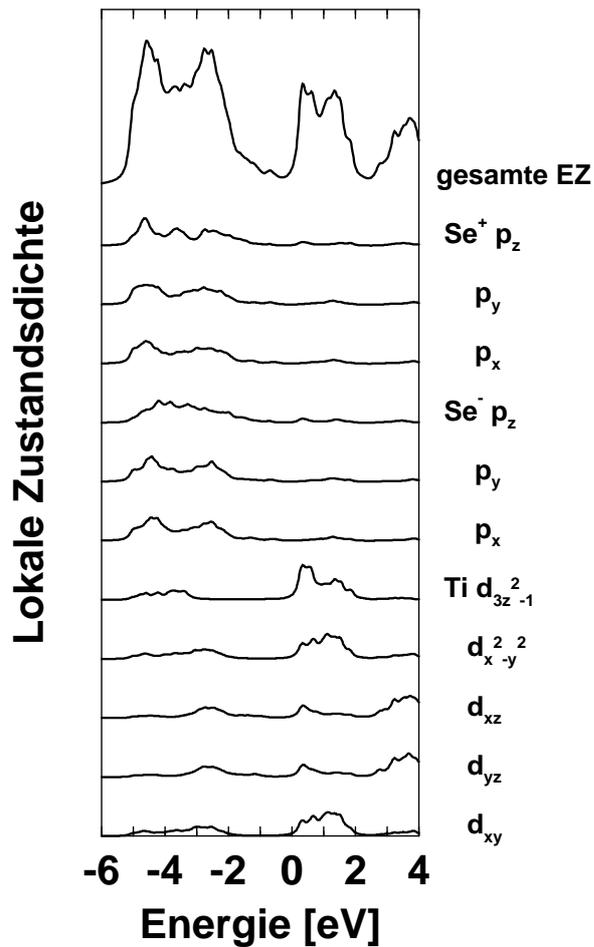


Abbildung 3.1: Orbitalaufgelöste lokale Zustandsdichte $N(E, \vec{R}_0)$ einer TiSe₂-Oberflächenelementarzelle eines 8 * 8 * 3 Clusters.

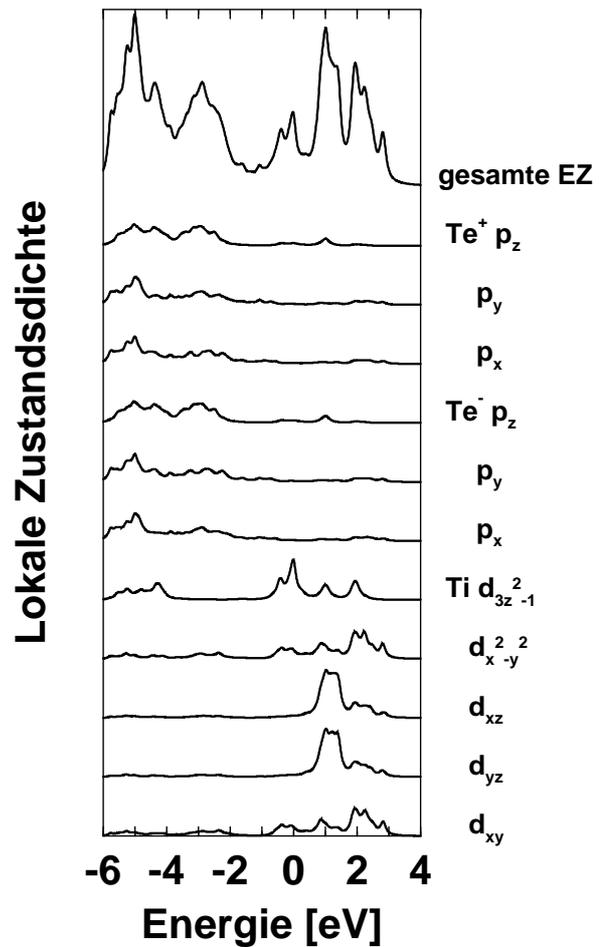


Abbildung 3.2: Orbitalaufgelöste lokale Zustandsdichte $N(E, \vec{R}_0)$ einer TiTe₂-Oberflächenelementarzelle eines 8 * 8 * 3 Clusters.

3.4. FENSTERTECHNIK

der Oberfläche eines $8 * 8 * 3$ TiSe_2 bzw. TiTe_2 Clusters berechnet. Diese sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Die oberste Kurve zeigt jeweils die gesamte Zustandsdichte. Danach folgen die einzelnen Dichten der elf hier betrachteten Orbitale; es sind die Titan d -Orbitale sowie für die beiden Selenatome bzw. Telluratome jeweils die p -Orbitale. Diese Abbildung zeigt die volle Rechnung nach Gleichung 3.19. Der Unterschied zur vereinfachten Rechnung nach Gleichung 3.21 ist nicht sichtbar bzw. ist im numerischen relativen Fehler kleiner als 1%.

Im Vergleich zu anderen Zustandsdichterechnungen⁵ am TiSe_2 ist der durch die Selen p_z -Orbitale hervorgerufene Peak bei ca. -1 eV in dieser Arbeit schwächer.

3.4 Fenstertechnik

Im vorherigen Abschnitt wurden die Zustandsdichten an einem Ort eines $8 * 8 * 3$ TiSe_2 bzw. TiTe_2 Clusters mit dem Rekursionsverfahren bestimmt. Dabei wurden je Elementarzelle 11 Orbitale berücksichtigt; somit ergibt sich eine Systemgröße von 2112 Orbitalen, was auch der Matrixgröße entspricht. Bei Systemen mit nicht diagonalem Überlapp muß \underline{S}^{-1} berechnet werden. Durch die auftretenden Matrixgrößen ergibt sich in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Rechner eine endliche Systemgröße. So ist ein TiSe_2 System von 4000 Orbitalen auf einem größeren Vektorrechner⁶ noch in akzeptabler Zeit berechenbar, jedoch ein System mit doppelt so vielen Orbitalen nicht mehr. Ein System von $11 * 11 * 3$ Elementarzellen TiSe_2 hat eine Oberfläche von ca. $40 * 30 \text{Å}^2$. Es sollen nun auch große Cluster berechnet werden. Unter *groß* sind hier im Verlauf der Arbeit Cluster von z.B. $25 * 25 * 3$ Elementarzellen zu verstehen, so daß das System in dieser Arbeit für TiSe_2 20625 Orbitale beinhaltet. Der kritische Punkt bei diesen Rechnungen ist die Inversion der Überlappmatrix \underline{S} . Um diese zu vermeiden, wurden verschiedene Näherungen, z.B. die Taylorentwicklung von \underline{S}^{-1} um $\underline{1}$, versucht, die jedoch alle nicht zu befriedigenden Ergebnissen führten. Es sei hier auch die von Shuji Obata[12] verwendete Methode genannt, die versucht \underline{S}^{-1} in banddiagonaler Form zu nähern. Für TiSe_2 ist diese Methode ungeeignet. Die von ihm angegebene Schranke, der die Elemente von \underline{S}^{-1} genügen sollen, ist bei TiSe_2 nicht erfüllt, wie explizit nachgerechnet wurde. Die Ergebnisse mit dem Rekursionsverfahren sind unbefriedigend.

Solche Systeme sind heute noch nicht direkt lösbar.⁷ Daher wird durch eine Störungsrechnung hier eine sogenannte *Fenstertechnik* eingeführt, die das Berechnen großer Systeme auf die Berechnung vieler kleiner Systeme zurückführt. Der Gewinn dabei ergibt sich aus

⁵vgl. Pehlke[1]

⁶Cray Y-MP J932

⁷Bei der Entwicklung der Rechnerleistung ist ein solches System in einigen Jahren durchaus direkt lösbar, jedoch ist es auch interessant auf deutlich größere Systeme zu gehen. Als Beispiel seien Supraleiter genannt, die deutlich mehr Orbitale je Elementarzelle haben.

3.4. FENSTERTECHNIK

der Tatsache, daß sich viele kleine Systeme schneller berechnen lassen, als ein großes. Bei Matrixrechnungen skaliert der benötigte Hauptspeicher etwa wie N^2 und die benötigte Rechenzeit wie $N^{2.5}$ mit der Systemgröße. Die Systemanzahl skaliert jedoch linear. In dieser Arbeit wird die Annahme gemacht, daß örtlich begrenzte Störungen bzw. Änderungen im System nur eine endliche Reichweite haben, d.h. der Einfluß auf die Greensche Funktion an topologisch weit entfernten Orten eventuell vernachlässigt werden kann. Anders ausgedrückt, es reicht nur ein *Fenster*, also ein Ausschnitt des Systems aus, um eine solche Störung zu betrachten. Die Größe eines solchen Fensters ist vom Systemtyp und der Stärke der Störung abhängig. Dieser Zusammenhang wird hier durch eine numerische Analyse im nächsten Abschnitt untersucht.

Bei dieser Fenstertechnik wird nicht das gesamte System in einem Zug betrachtet, sondern das System wird in kleinere Systeme zerlegt, die sich überlappen, so daß sie das gesamte System abdecken. In diesen kleinen Systemen wird dann jeweils das Rekursionsverfahren neu durchgeführt. Damit sind Systeme behandelbar, die sonst die verfügbaren Ressourcen übersteigen. Diese neuen kleinen Systeme müssen mindestens so groß sein, daß sie in den Orten, in denen das Rekursionsverfahren durchgeführt wird, alle (signifikanten) Einflüsse berücksichtigen. Dieses wird im folgenden mit dem Begriff *Störungsreichweite* benannt. Die benötigte Größe dieser Fenster ist nicht vorhersagbar, sondern muß durch einen Konvergenztest bestimmt werden. Sollen Effekte am Rand des Clusters behandelt werden, so ist das Fenster an den Rand zu legen, und die Rechnung für die entsprechende Zelle des Fensters durchzuführen. Formal läßt sich diese Fenstertechnik für Fenster der Größe $(2F_x + 1) \times (2F_y + 1)$ durch folgende Näherung bei der Berechnung der Zustandsdichte beschreiben als

$$\boxed{\tilde{N}(E)_{i,j,\alpha}^{(i-F_x..i+F_x, j-F_y..j+F_y)} \approx N(E)_{i,j,\alpha}^{(0..P, 0..Q)}} \quad (3.23)$$

für alle $i = F_x..P - F_x, j = F_y..Q - F_y$, wobei vorausgesetzt wird, daß das gesamte System $((P + 1) * (Q + 1))$ größer ist als ein Fenster. Es kann auch eine asymmetrische Fensterform gewählt werden, wobei dann die obige Definition entsprechend an verschiedene Fensterlängen vom Mittelpunkt des Fensters aus angepaßt werden muß. Die nötigen Fenstergrößen werden im folgenden Abschnitt durch Abschätzung der Störungsreichweite ermittelt. In dieser Notation ist $N(E, \vec{r})_{i,j,\alpha}^{(x_1..x_2, y_1..y_2)}$ die lokale Zustandsdichte an der Oberflächenzelle (i,j) des Orbitals α in einem Cluster mit der Oberflächenausdehnung von $(x_2 - x_1 + 1) \times (y_2 - y_1 + 1)$ Elementarzellen, wobei $x_1 \leq i \leq x_2$ und $y_1 \leq j \leq y_2$ gelten muß. Die mit \tilde{N} beschriebene Zustandsdichte wird mit der Fenstertechnik berechnet, N ist die exakte Zustandsdichte.

3.5. ABSCHÄTZUNG DER STÖRUNGSREICHWEITE BEI TiSe_2

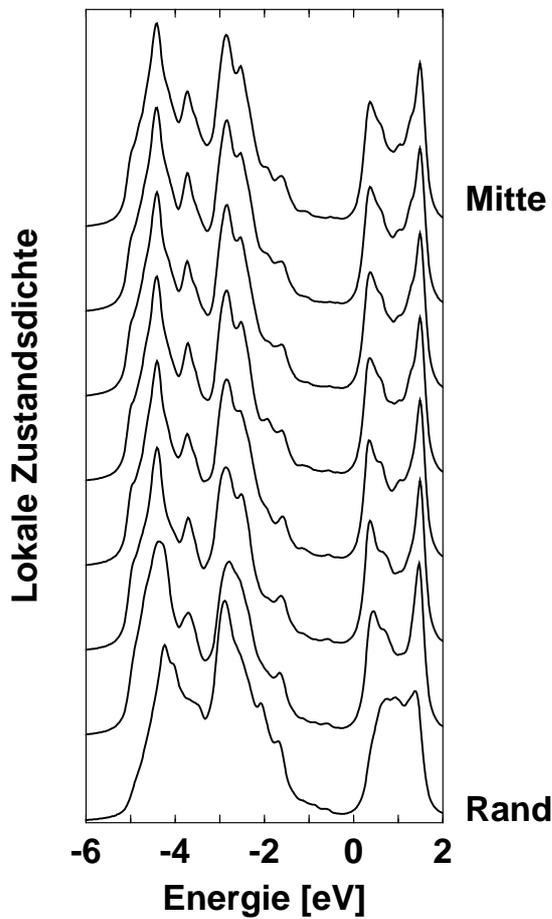


Abbildung 3.3: Zustandsdichten entlang der x-Achse von der Mitte bis zum Rand eines TiSe_2 -Clusters.

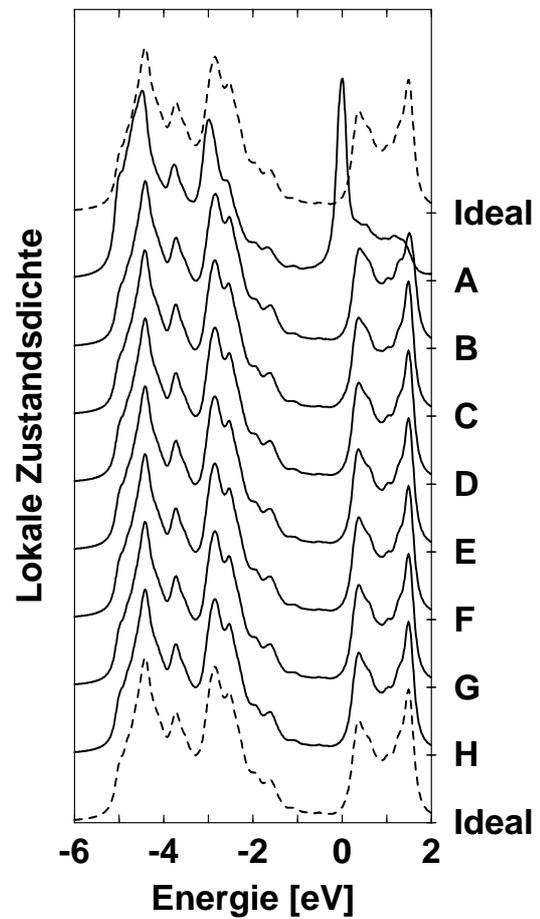


Abbildung 3.4: Zustandsdichten der Elementarzelle (0,0) für verschiedene Abstände zu einer LT-Elementarzelle.

3.5 Abschätzung der Störungsreichweite bei TiSe_2

Die im Abschnitt 3.4 eingeführte **Fenstertechnik** basiert auf der Annahme, daß lokale Störungen an einem Ort im Kristall bzw. Cluster nur eine endliche Reichweite haben. Diese Störungsreichweite ist materialabhängig. Hier wird diese Störungsreichweite für TiSe_2 durch die Analyse numerischer Daten bestimmt. Dazu wird *dasselbe* Programm verwendet, mit dem auch die Berechnungen im weiteren Verlauf dieser Arbeit gemacht werden. Die Rechnungen zur Zustandsdichte verwenden in diesem Abschnitt die Diagonalnäherung (vgl. Gleichung 3.21), da dieses die wesentlichen Terme sind.

Zur Bestimmung der lateralen Störungsreichweite wird ein $15 * 9 * 1$ TiSe_2 -Cluster ver-

3.5. ABSCHÄTZUNG DER STÖRUNGSREICHWEITE BEI TiSe_2

wendet. Abbildung 3.3 zeigt die lokale Zustandsdichte der Elementarzellen ausgehend von der Mitte (oberste Linie) des Clusters entlang der x-Achse bis zum Rand (unterste Linie). Der Einfluß des Clusterrandes ist nur noch in der vorletzten Elementarzelle vor dem Rand deutlich zu sehen, nur eine Position früher ist der Unterschied kaum noch vorhanden. Die laterale Reichweite der Störung durch den Rand eines Clusters ist mit **drei** Elementarzellen, was etwa 10 \AA entspricht, gut abgeschätzt. Dieselben Rechnungen für die vertikale Störungsreichweite ergaben, daß bei einer Schichtdicke von 3 Monolagen TiSe_2 die mittlere Lage als Volumen angesehen werden kann.

Um die Reichweite der Störung durch eine Domäne der Tieftemperaturphase (LT) des TiSe_2 abzuschätzen, wird ebenfalls in einem $15 \times 9 \times 1$ Cluster die Zustandsdichte der zentralen Elementarzelle für verschiedene Konfigurationen berechnet. Der für diese Rechnungen mit der Tieftemperaturphase verwendete Hamiltonoperator wird im Kapitel 4 definiert, er sei hier als gegeben angenommen. Abbildung 3.4 zeigt die Zustandsdichten für eine Folge von Clustern, in denen jeweils eine Elementarzelle auf der zentralen x-Achse in die Tieftemperaturphase gesetzt wurde. Dabei bezeichnet **A** den Fall, wo die gestörte Elementarzelle genau in der Mitte des Clusters und **H** den Fall, wo sich diese am Rand des Clusters befindet. Zum besseren Vergleich ist oberhalb und unterhalb dieser Folge von Zustandsdichten nocheinmal die des idealen ungestörten Clusters gleicher Größe angegeben. Diese sind in der Abbildung gestrichelt dargestellt und mit **Ideal** benannt.

Die Abbildung 3.5 auf Seite 23 zeigt die Zustandsdichten für eine ähnliche Konfiguration, nur ist hier als Störung eine 2×2 Domäne der Tieftemperaturphase gewählt worden. Ebenso wie in der vorherigen Abbildung 3.4 ist hier auch die Kurve für einen idealen ungestörten Cluster gleicher Größe gestrichelt angegeben. Der linke Teil zeigt die Daten auf der Höhe des unteren Teils der 2×2 Domäne, der rechte Teil die des oberen Teils. Für beide Systeme gilt, daß die Reichweite der Störung durch die Tieftemperaturphase nach **drei** Elementarzellen abgeklungen ist.

Aufgrund der in diesem Abschnitt gemachten Analysen der Störungsreichweite ist für den in dieser Arbeit gewählten Hamiltonoperator des TiSe_2 eine laterale Fenstergröße von 8×8 bis 10×10 groß genug, um die Näherung aus Gleichung 3.23 zu verwenden. Für die Tiefe des Fensters reichen zwei Monolagen, wenn an der Oberfläche gerechnet wird. Oder anders ausgedrückt, die Zustandsdichte in der Mitte eines solchen Fensters konvergiert schnell gegen die einer unendlich ausgedehnten Oberfläche.

3.5. ABSCHÄTZUNG DER STÖRUNGSREICHWEITE BEI TISE₂

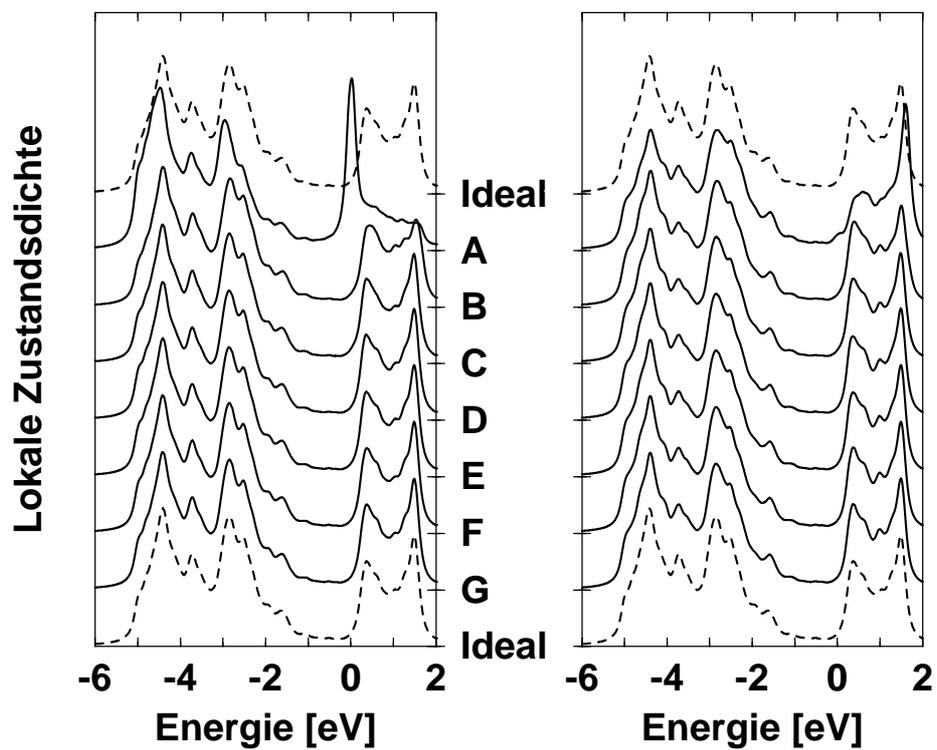


Abbildung 3.5: Zustandsdichten der Elementarzelle (0,0) (links) und (0,1) (rechts) für verschiedene Abstände zu einem 2 * 2 LT-Block.

Kapitel 4

Ladungsdichtewelle des TiSe_2

Bei dem Schichtkristall TiSe_2 wird bei einer Sprungtemperatur von $T_c \approx 200\text{K}$ das Auftreten eines Phasenübergangs zweiter Art beobachtet, der sich in der Kristallstruktur durch ein $2a * 2a * 2c$ Übergitter manifestiert. Dieser Phasenübergang geht einher mit dem temperaturbedingten Auftreten einer Ladungsdichtewelle (CDW). Unter einer Ladungsdichtewelle ist eine periodische Modulation der elektronischen Dichte zu verstehen. Bilden sich Domänen, in denen die Ladungsdichtewelle existiert, so ist die Periodizität innerhalb einer Domäne zu verstehen. Die Modulation der elektronischen Dichte wird dabei durch Intrabandübergänge von Elektronen hervorgerufen.

Diese Phänomene werden in verschiedenen Experimenten beobachtet, so zum Beispiel bei der Messung von Photoemissionsspektren[13, 14], bei der Rastertunnelmikroskopie[15, 16] und bei der Neutronentransmissionsspektroskopie[17]. Bei den Photoemissionsexperimenten werden starke Änderungen im Spektrum in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet. Veränderungen im Photoemissionsspektrum¹ treten auch schon oberhalb der Sprungtemperatur auf. Im Gegensatz dazu zeigt das Neutronentransmissionsexperiment eine sprunghafte Ausprägung der Überstruktur im Kristallgitter bei T_c . Diese Messungen sind unempfindlich gegen den Einfluß einer Veränderung der Ladungsverteilung und zeigen Effekte auf die Positionen der Atome. Die Photoemission dagegen ist sehr oberflächensensitiv und hängt stark von der Ladungsverteilung ab.

In der Literatur gibt eine ganze Reihe von Vorschlägen, die treibende Kraft für das Auftreten des Phasenübergangs zu erklären. Einige Theorien werden hier kurz charakterisiert. So sehen DiSalvo et. al.[17] die Ursache für das Auftreten des Übergitters in der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Bei den Bandstrukturechnungen dieser Autoren, als auch bei denen von Zunger und Freeman[3], schneidet das unterste Leitungsband in der Nähe des L -Punktes das Valenzbandmaximum. Daher kann es hier Intrabandübergänge von besetzten in unbesetzte Zustände geben. Dies wird zur Erklärung der Ausprägung der CDW verwendet.

Wilson et. al.[18] sehen als Ursache des Phasenübergangs eine direkte Coulombwechselwirkung zwischen den *Löchern* bei Γ und den *Elektronen* am L -Punkt. Motizuki und Mitarbeiter[19, 20, 21, 22, 23] haben eine mikroskopische Theorie entwickelt, die auf dem Jahn-Teller-Effekt beruht. Mit dieser Methode wurden Phononenspektren berechnet, die für tiefe Temperaturen ein *Aufweichen* nahe den L -Punkten der Brillouinzone zeigen. Der Begriff *Aufweichen* bezeichnet die Abnahme der Phononenfrequenz $\omega(k)$ mit sinkender

¹Dies wurde von Anderson[14] gemessen.

4.1. ABSCHÄTZUNG DER CDW

Temperatur in der Umgebung der L -Punkte bis hin zu 0 oder imaginären Werten am L -Punkt selbst.

Alle diese Erklärungen haben eines gemeinsam; sie sehen einen engen Zusammenhang zwischen Anomalien im Phononenspektrum und dem Auftreten einer Ladungsdichtewelle. Diese Arbeit beschäftigt sich nicht weiter mit der Ursache, die zum Phänomen des Phasenübergangs führt, sondern geht von dem Vorhandensein desselben und der Existenz der Ladungsdichtewelle, wie im Experiment beobachtet, aus. Unabhängig vom Auslösemechanismus kann sich eine Ladungsdichtewelle nur als stabiler Zustand etablieren, wenn die Gesamtenergie des Grundzustandes mit CDW kleiner ist als die ohne CDW.

Ziel dieses Kapitels ist es, die Amplitude der vorhandenen CDW abzuschätzen, diese dann in den Hamiltonoperator einzubauen und damit die elektronische Zustandsdichte von TiSe_2 Clustern **mit** CDW zu bestimmen. Insbesondere werden Rechnungen an Kristallclustern durchgeführt, in denen sich nur ein Teil des Systems in der Tieftemperaturphase befindet. Zunächst wird mit Hilfe der Überlegungen von S.K. Chan und V. Heine[24] die Amplitude der Ladungsdichtewelle prinzipiell abgeschätzt. Anschließend werden noch einige dazu notwendige Parameter bestimmt. Mit Hilfe der Phononenspektren von Motizuki wird dann die Amplitude in einer ersten Näherung bestimmt. In Kapitel 4.4 werden schließlich Zustandsdichten mit dem bereits vorgestellten Rekursionsverfahren für TiSe_2 mit CDW berechnet.

4.1 Abschätzung der CDW

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß S.K. Chan und V. Heine[24], mit Hilfe deren Rechnungen hier die Abschätzung der Amplitude der Ladungsdichtewelle des TiSe_2 vorgenommen wird, einem Erklärungsansatz folgen, der von einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung ausgeht. In der Umgebung der (drei) L -Punkte der Brillouinzone verläuft das oberste Leitungsband unterhalb des Valenzbandmaximums. Damit gibt es auch drei k -Vektoren, bei denen ein Aufweichen des Phononenspektrums beobachtet wird. Im Gegensatz zu anderen Rechnungen wird hier keine Darstellung der generalisierten Suszeptibilität χ_q benötigt, da berechnete Phononenspektren $\omega(q)$ bzw. $\tilde{\omega}(q)$ des TiSe_2 vorliegen, wobei $\tilde{\omega}(q)$ die Spektren der Tieftemperaturphase bezeichnen. Formal gilt die Definition $\chi_q = \sum_k (f_k - f_{k+q}) / (\mathcal{E}_{k+q} - \mathcal{E}_k)$. Ziel ist es, eine Abschätzung der Amplitude ohne direkte Verwendung der generalisierten Suszeptibilität, sondern mit Hilfe der Phononenspektren vorzunehmen. Die jetzt folgenden Betrachtungen bauen auf der Voraussetzung auf, **daß** es eine CDW gibt. Dies ist für den später angewandten Fall des TiSe_2 zulässig, da dort diese Voraussetzung aufgrund der experimentellen Ergebnisse und anderer theoretischer Rechnungen sichergestellt ist.[17, 15, 22, 23]

Der Hamiltonoperator eines Festkörpers kann folgendermaßen in eine Summe von Aus-

4.1. ABSCHÄTZUNG DER CDW

drücken zerlegt werden, die die kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_e und Ionen \hat{T}_I sowie die Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen beschreibt

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{Ie}(\mathcal{R}) + \hat{U}_{ee} + \hat{T}_I + \hat{U}_{II}(\mathcal{R}). \quad (4.1)$$

Dabei steht \mathcal{R} für alle Atomorte im Gitter, d.h. es sind darin alle Ortsvektoren \vec{R}_n der Atome enthalten; die \vec{r}_n bezeichnen im folgenden die Orte der Elektronen. Mit \mathcal{R}_i sei eine Komponente eines aus \mathcal{R} stammenden Vektors \vec{R}_j bezeichnet, bei N Vektoren \vec{R}_j gibt es dann $3N$ Komponenten \mathcal{R}_i . In Gleichung 4.1 wird folgende Darstellung der einzelnen Terme verwendet.

$$\begin{aligned} \hat{U}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} & \hat{U}_{II}(\mathcal{R}) &= \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \frac{e^2 Q_n^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|} & \hat{U}_{Ie}(\mathcal{R}) &= \sum_n v(\vec{r}_n) \\ \hat{T}_e &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 & \hat{T}_I &= - \sum_n \frac{\hbar^2}{2m_{I,n}} \nabla_n^2 & v(\vec{r}) &= - \sum_n \frac{e^2 Q_n^2}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \end{aligned}$$

Dabei ist m_e die Elektronenmasse und $m_{I,n}$ die Masse des jeweiligen Ions n . Auf Grund des großen Massenunterschiedes kann die adiabatische Näherung von Born und Oppenheimer verwendet werden. Damit ergibt sich der elektronische Anteil des Hamiltonoperators (\hat{H}_e) für stationäre Ionen der Orte \mathcal{R}_0 aus Gleichung 4.1 zu

$$\hat{H}_e(\mathcal{R}_0) = \hat{T}_e + \hat{U}_{Ie}(\mathcal{R}_0) + \hat{U}_{ee}. \quad (4.2)$$

Für diesen $\hat{H}_e(\mathcal{R}_0)$ können die Eigenwerte $E(\mathcal{R}_0)$ und Eigenzustände $\Phi_{\mathcal{R}}(r)$ aus der Schrödingergleichung

$$\hat{H}_e \Phi_{\mathcal{R}}(r) = E(\mathcal{R}) \Phi_{\mathcal{R}}(r) \quad (4.3)$$

bestimmt werden. Es sei weiterhin $E(\mathcal{R}_0)$ der Eigenwert für das ungestörte System, d.h. für Gleichgewichtslionenorte \mathcal{R}_0 zur obigen Schrödingergleichung 4.3. Diese Lösung kann zum Beispiel mit der Hartree-Fock Methode bestimmt werden. Mit den aus Gleichung 4.3 resultierenden Lösungen $\Phi_{\mathcal{R}}(r)$ werden für den gesamten Hamiltonoperator \hat{H} mit einem Separationsansatz Lösungen der Form $X(\mathcal{R})\Phi_{\mathcal{R}}(r)$ gesucht. Damit ergibt sich folgende Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} \hat{H} X(\mathcal{R}) \Phi_{\mathcal{R}}(r) &= \left(\hat{T}_I + \hat{U}_{II}(\mathcal{R}) + E(\mathcal{R}) \right) X(\mathcal{R}) \Phi_{\mathcal{R}}(r) \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2m_{I,n}} \left(2 \frac{\partial X(\mathcal{R})}{\partial \mathcal{R}_n} \frac{\partial \Phi_{\mathcal{R}}}{\partial \mathcal{R}_n} + X(\mathcal{R}) \frac{\partial^2 \Phi_{\mathcal{R}}}{\partial \mathcal{R}_n^2} \right), \end{aligned} \quad (4.4)$$

in die dann die adiabatischen Näherung, wie oben erwähnt, eingesetzt wird, so daß als Wellenfunktionen $\Phi_{\mathcal{R}_0}(r)$ verwendet werden. Damit fallen die beiden letzten Terme in Gleichung 4.4 weg. Durch eine Reihenentwicklung von $\hat{U}_{II}(\mathcal{R}) + E(\mathcal{R})$ in \mathcal{R} um die

4.1. ABSCHÄTZUNG DER CDW

Gleichgewichtsorte \mathcal{R}_0 der Ionen im Kristall, ergibt sich unter Berücksichtigung der Terme zweiter Ordnung der phononische Anteil des Hamiltonoperators zu

$$\widehat{H}_p = \widehat{T}_I + \frac{1}{2} \sum_n \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{R}_n^2} \left[U_{II}(\mathcal{R}) + E(\mathcal{R}) \right]_{\mathcal{R}_0}. \quad (4.5)$$

Durch Lösung des Eigenwertproblems mit dem Hamiltonoperator \widehat{H}_p aus Gleichung 4.5 ergibt sich die Phononenenergie E_p . Alternativ zu Gleichung 4.5 kann \widehat{H}_p in der zweiten Quantisierung mit den bosonischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Phononen, $b_{\nu k}^\dagger$ und $b_{\nu k}$, geschrieben werden als

$$\widehat{H}_p = \sum_{\nu k} \hbar \omega(\nu k) \left(b_{\nu k}^\dagger b_{\nu k} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.6)$$

Dabei ist $\omega(\nu k)$ die Phononenfrequenz der Mode ν des Impulsvektors k . Aus Gleichung 4.6 ergibt sich die Phononenenergie durch formale Lösung des Eigenwertproblems zu

$$E_p = \sum_{\nu k} \hbar \omega(\nu k) \left(\mathcal{N}_{\nu k} + \frac{1}{2} \right), \quad (4.7)$$

wobei $\mathcal{N}_{\nu k}$ die Besetzungszahlen der Eigenzustände bezeichnet. Für die Energie des Systems mit adiabatischer und harmonischer Näherung ergibt sich unter Verwendung der Eigenenergie $E(\mathcal{R}_0)$ des $\widehat{H}_e(\mathcal{R})$ für die Gleichgewichtsatompositionen \mathcal{R}_0

$$E_{ad} = U_{II}(\mathcal{R}_0) + E(\mathcal{R}_0) + E_p. \quad (4.8)$$

Die Eigenenergie $E(\mathcal{R}_0)$ von $\widehat{H}_e(\mathcal{R})$ kann mit einer Hartree-Fock Rechnung bestimmt werden. Es seien mit $\Psi_\sigma(r)$ die zum Hartree-Fock Hamiltonoperator gehörenden Wellenfunktionen benannt. Für diesen ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{HF}(\Phi) = & \sum_\sigma \int d^{3N} r \Psi_\sigma^\dagger(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v(r) \right) \Psi_\sigma(r) \\ & + \sum_{\sigma\sigma'} \int \int d^{3N} r d^{3N} r' \left[U_C(r', r) \langle \Phi | \Psi_{\sigma'}^\dagger(r') \Psi_{\sigma'}(r') | \Phi \rangle \Psi_\sigma^\dagger(r) \Psi_\sigma(r) \right. \\ & \left. - V(r', r) \langle \Phi | \Psi_\sigma^\dagger(r') \Psi_\sigma(r) | \Phi \rangle \delta_{\sigma\sigma'} \Psi_\sigma^\dagger(r) \Psi_{\sigma'}(r') \right]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Dabei sei $U_C(r', r)$ das Coulombpotential und $V(r', r)$ das abgeschirmte Coulombpotential der Austauschwechselwirkung. σ indiziert den Spin. Es wird hier nicht näher auf die Form der Potentiale eingegangen, da sie in der Rechnung hier nur ein Hilfsmittel sind und später bei der Abschätzung der CDW nicht mehr benötigt werden. Die Lösung $\Phi(R_0)$ dieser Hartree-Fock Gleichung 4.9 ist eine Slaterdeterminante von Blochwellenfunktionen

4.1. ABSCHÄTZUNG DER CDW

$\phi_k^B(r)$.

Bei der hier angewandten adiabatischen Näherung bleiben aus Gleichung 4.4 zwei Terme übrig, wobei der Term $X(\mathcal{R})(\partial^2\Phi/\partial\mathcal{R}_n^2)$ von den Phononenkoordinaten unabhängig ist. Für den Effekt der Phononenstreuung bleibt somit der Term $(\partial X/\partial\mathcal{R}_n)(\partial\Phi/\partial\mathcal{R}_n)$. In der Entwicklung nach der Energie in erster Ordnung wird diese Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch den Hamiltonoperator \widehat{H}_{ep} simuliert, wobei im folgenden $a_{k\sigma}^\dagger$ und $a_{k\sigma}$ die fermionischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen sind.

$$\widehat{H}_{ep} = \sum_{k_1 k_2 q} \sum_{G\nu} a_{k_1\sigma}^\dagger a_{k_2\sigma} (b_{\nu q}^\dagger + b_{\nu-q}) \eta(k_1 k_2 q \nu) \delta_{k_1+q, k_2+G} \quad (4.10)$$

Dabei ist die Summe über G über das reziproke Gitter durchzuführen und $\eta(k_1 k_2 q \nu)$ bezeichnet die Elektron-Phonon Wechselwirkungsmatrix, die in Abschnitt 4.2 näher behandelt wird.

Die Ausprägung einer Ladungsdichtewelle kann durch den Übergang von Elektronen des Zustandes $|n, k+q, \sigma\rangle$ in den Zustand $|n, k, \sigma\rangle$ hervorgerufen werden, wobei die Voraussetzung ist, daß das jeweilige Band n bei $k+q$ besetzt und k unbesetzt ist. Es werden nun Parameter Θ_{nk} eingeführt, die diesen Übergang beschreiben. Die Θ_{nk} bezeichnen die Stärke der Ausprägung der CDW zum jeweiligen Vektor k des Bandes n , was der Amplitude der jeweiligen CDW entspricht. Es wird im folgenden die Gesamtenergie des Systems mit und ohne Ladungsdichtewelle bestimmt und daraus dann eine Bestimmungsgleichung für diese Parameter Θ_{nk} gewonnen.

Eigentlich müssen hier **alle** Bänder berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung der Rechnung wird hier jedoch die Eigenschaft von TiSe_2 eingesetzt, daß nur ein Leitungsband das Valenzbandmaximum schneidet. Damit liefert die Differenz der Fermiverteilungsfunktionen $f_{n,k} - f_{n,k+q}$ nur für genau ein n einen Beitrag. Dieses Band sei im folgenden gemeint. Bei komplizierteren Strukturen sind der Bandindex und die damit verbundenen Summationen weiter mitzuführen. Es wird die temperaturabhängige Fermiverteilungsfunktionen verwendet

$$f_{n,k}(E_F) = \frac{1}{1 + e^{\frac{1}{k_B T}(E_F - \mathcal{E}_{n,k})}} \quad , \quad (4.11)$$

wobei die $\mathcal{E}_{n,k}$ die Energieeigenwerte des n -ten Bandes zum Impulsvektor k bezeichnen. Das *Mischen* der Zustände $|k+q\sigma\rangle$ und $|k\sigma\rangle$ führt zu neuen Zuständen $|k_+\sigma\rangle$ und $|k_-\sigma\rangle$. Es wird nun ein Parameter $0 \leq \Theta_k \leq \frac{\pi}{2}$ gewählt, so daß $\sin(\Theta_k)$ das *Mischungsverhältnis* bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beteiligten Zuständen beschreibt, also

$$\begin{aligned} |k_+\sigma\rangle &= \cos(\Theta_k)|k\sigma\rangle + \sin(\Theta_k)|k+q\sigma\rangle \\ |k_-\sigma\rangle &= -\sin(\Theta_k)|k\sigma\rangle + \cos(\Theta_k)|k+q\sigma\rangle \quad . \end{aligned}$$

4.1. ABSCHÄTZUNG DER CDW

(4.12)

Diese kanonische Transformation führt zu neuen fermionischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $g_{k\sigma}^\dagger, h_{k\sigma}^\dagger$ und $g_{k\sigma}, h_{k\sigma}$

$$\begin{aligned} g_{k\sigma}^\dagger &= \cos(\Theta_k) a_{k\sigma}^\dagger + \sin(\Theta_k) a_{k+q\sigma}^\dagger & g_{k\sigma} &= \cos(\Theta_k) a_{k\sigma} + \sin(\Theta_k) a_{k+q\sigma} \\ h_{k\sigma}^\dagger &= -\sin(\Theta_k) a_{k\sigma}^\dagger + \cos(\Theta_k) a_{k+q\sigma}^\dagger & h_{k\sigma} &= -\sin(\Theta_k) a_{k\sigma} + \cos(\Theta_k) a_{k+q\sigma} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Mit der Forderung, daß der Parameter Θ_k klein ist, also mit der Annahme, daß nur ein kleiner Teil der in Frage kommenden Zustände diesen Übergang vollführt, können die neuen Operatoren als Reihenentwicklung in Θ_k durch die $a_{k\sigma}$ ausgedrückt werden. Die Näherung verwendet $\sin(\Theta_k) \approx \Theta_k$ und $\cos(\Theta_k) \approx 1$. Setzt man diese Transformation in die Gleichungen zur Berechnung der Eigenenergie des Hamiltonoperators \widehat{H}_e ein und bildet die Differenz zwischen einem System **ohne** Ladungsdichtewelle (bzw. $\Theta_k = 0$) und einem System mit, so erhält man für die Energiedifferenz

$$\begin{aligned} \Delta E_e^{CDW} &= E^{CDW}(\Phi) - E(\Phi) \\ &= 2 \sum_k (f_k - f_{k+q}) \Theta_k^2 (\mathcal{E}_{k+q} - \mathcal{E}_k) \\ &\quad + 2 \sum_{kk'} (f_k - f_{k+q}) \Theta_k (f_{k'} - f_{k'+q}) \Theta_{k'} (2U_C(kk'q) - V(kk'q)) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Dabei sind die Transformationen in Θ_k entwickelt und nach der ersten Ordnung abgebrochen worden, $U_C(kk'q) = \langle k+q, k' | \widehat{U}_C | k'+q, k \rangle$, $V(kk'q) = \langle k+q, k' | \widehat{V} | k, k'+q \rangle$ sind die Impulsraumdarstellungen von U_C und V , die in Gleichung 4.9 eingeführt sind. Im folgenden werden diese beiden Größen durch nichtlokale Potentiale genähert, d.h. sie sollen nur noch von q abhängen. Diese werden dann mit \bar{U}_q und \bar{V}_q benannt.

Dazu kommen noch die Anteile aus der Elektron-Phonon Wechselwirkung. In einem System mit nur einer einzigen Phononenmode q , streut die Elektron-Phonon Wechselwirkung Elektronen von $k+q$ nach $k+G$, wobei G ein Vektor des reziproken Gitters ist. Wenn q so liegt, daß es ein Band gibt, welches bei $k+q$ besetzt und bei $k+G$ unbesetzt ist, und die Elektron-Phonon Wechselwirkung ausreichend groß ist, dann weicht die Phononenmode auf. Aufgrund der drei äquivalenten L -Punkte des TiSe_2 , in deren Umgebung das oberste Leitungsband unterhalb des Valenzbandmaximums verläuft, gibt es drei Phononenmoden q , die aufweichen können. Dieses Verhalten führt zu einer periodischen Störung im Kristallgitter.

Im gestörten System seien $\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N$ die Auslenkungen der Ionen aus den Gleichgewichtspositionen ($\vec{R}_0(1) \dots \vec{R}_0(N)$). Mit Berücksichtigung der CDW seien die Ionenpositionen $\vec{R}_0(1) + \vec{u}_1 + \vec{v}_1, \dots, \vec{R}_0(N) + \vec{u}_N + \vec{v}_N$. Es bezeichne \mathcal{W} im folgenden die zu den Orten \mathcal{R} gehörigen Phononwellenfunktionen. Damit lassen sich die $\widehat{\mathcal{W}}$ des gestörten Systems

4.1. ABSCHÄTZUNG DER CDW

aus den Phononwellenfunktionen \mathcal{W} des idealen Systems durch den in Gleichung 4.16 definierten Operator \hat{U} erzeugen

$$\tilde{\mathcal{W}}(\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N, \vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N) = \hat{U}\mathcal{W}(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N) . \quad (4.15)$$

Der störungserzeugende Operator \hat{U} ist dann, wobei die $3N$ Komponenten der \vec{v}_i und \vec{u}_i mit v_j und u_j bezeichnet werden,

$$\hat{U} = \exp\left(-\sum_j^{3N} v_j(\partial/\partial u_j)\right) . \quad (4.16)$$

Die v_j in dieser Gleichung lassen sich im allgemeinen auch als Fourierreihe schreiben

$$v_j = \sum_k c_k e^{(-i \vec{k} \vec{R}_j)} . \quad (4.17)$$

Da im TiSe_2 nur drei Modenvektoren q ein Aufweichen mit sich bringen, wird die Annahme gemacht, daß sich die Auslenkungen der Ionen und die Phononwellenfunktionen des Gesamtsystems durch Linearkombination der zu den drei Modenvektoren q gehörigen Anteile ergeben. Damit muß das folgende für jede Mode einzeln durchgeführt werden. Mit dieser Annahme vereinfacht sich die Gleichung 4.17, da nur für **eine** $k = \pm q$, (bzw. $\pm q'$, $\pm q''$) gilt, daß $c_{k=q} = c \neq 0$, sonst gilt $c_k = 0$. Damit ergibt sich für Gleichung 4.17 für TiSe_2

$$v_j = c_q e^{(-i \vec{q} \vec{R}_j)} . \quad (4.18)$$

Es gilt²

$$\frac{\partial}{\partial \vec{u}_n^{(\nu)}} = \nabla_{u_n^{(\nu)}} = i \frac{M}{\hbar} \dot{u}_n^{(\nu)} = \sum_k \left(\frac{M\omega(\nu k)}{2\hbar N} \right)^{\frac{1}{2}} \vec{e}_k^{(\nu)} \left\{ b_{\nu k} e^{i\vec{k}\vec{R}_n} - b_{\nu -k}^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{R}_n} \right\} . \quad (4.19)$$

In dieser Gleichung ist der Index ν die Polarisation, $\dot{u}_n^{(\nu)}$ bezeichnet die partielle Zeitableitung von $\vec{u}_n^{(\nu)}$, $\vec{e}_k^{(\nu)}$ die zu k gehörige Polarisationsrichtung, M die Masse der Elementarzelle, \vec{R}_n die Ionenpositionen und N die Systemgröße.

Da nur ein c Verwendung findet, wird die Polarisationsrichtung $\vec{e}_k^{(\nu)}$ parallel zu \vec{q} gewählt, was zur Folge hat, daß der Index ν wegfällt. Es ergibt sich für den störungsbeschreibenden Operator \hat{U} mit der Forderung $\omega(k) = \omega(-k)$, die bei TiSe_2 erfüllt ist³,

$$\hat{U} = \exp\left(-\sum_j c e^{(-i q R_j)} \sum_k \left(\frac{M\omega(k)}{2\hbar N} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ b_k e^{i k R_j} - b_{-k}^\dagger e^{-i k R_j} \right\}\right)$$

²Vgl. z.B. Ziman[25]

³Die verwendeten Phononenspektren zeigen diese Symmetrie.

4.1. ABSCHÄTZUNG DER CDW

$$\begin{aligned}
&= \exp \left(-c \sum_j \sum_k \left(\frac{M\omega(k)}{2\hbar N} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ b_k e^{i(k-q)R_j} - b_{-k}^\dagger e^{-i(k+q)R_j} \right\} \right) \\
&= \exp \left(-c \sum_k \left(\frac{M\omega(q)}{2\hbar N} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ b_q - b_{-q}^\dagger \right\} \right) \\
&= \exp \left(\Delta_q (b_q - b_{-q}^\dagger) \right)
\end{aligned} \tag{4.20}$$

mit

$$\Delta_q = c (MN\omega(q) / 2\hbar)^{\frac{1}{2}} = \Delta_{-q} . \tag{4.21}$$

Die in Gleichung 4.21 verwendete Phononenfrequenz $\omega(q)$ wird später den Rechnungen von Motizuki entnommen. M ist die gesamte Masse einer Elementarzelle und N die Systemgröße. Δ_q ist also proportional zur Systemgröße.

Eine Rechnung mit drei Phononenmoden in einem Schritt führt zu einem Operator \hat{U}_3 , der sich aus einzelnen \hat{U} nach Gleichung 4.20 zusammensetzen läßt. Im folgenden bezeichne \hat{U}_k den Operator zur Phononenmode k . Die Rechnung mit \hat{U}_3 führt schließlich zum selben Ergebnis, denn es gilt $\hat{U}_3 = \hat{U}_q \hat{U}_{q'} \hat{U}_{q''}$. Dies ist in Anhang A.3.2 ausgeführt. Es wird im folgenden die Fassung mit getrennten \hat{U} betrachtet. Δ_q ist für alle Fälle gleich, da das Phononenspektrum des TiSe₂ in bezug auf die drei L -Punkte symmetrisch ist.⁴

Die elektronische Gesamtenergie des gestörten Zustandes $|\Psi\rangle|\tilde{\mathcal{W}}\rangle$ ergibt sich dann mit Hilfe der eben gemachten Überlegungen und den Gleichungen 4.7, 4.10 und 4.14 zu

$$E(\Psi, \tilde{\mathcal{W}}) = \langle \Psi, \tilde{\mathcal{W}} | \hat{H}_e | \tilde{\mathcal{W}}, \Psi \rangle \tag{4.22}$$

$$\begin{aligned}
&= E(\Phi, R_0) + \Delta E^{CDW} + \sum_{k_1 k_2 k' \sigma} \eta(k_1 k_2 k') \langle \Psi | a_{k_1 \sigma}^\dagger a_{k_2 \sigma} | \Psi \rangle \\
&\quad \times \langle \tilde{\mathcal{W}} | b_{k'}^\dagger + b_{-k'} | \tilde{\mathcal{W}} \rangle + \sum_{k'} \hbar \omega(k') \langle \tilde{\mathcal{W}} | b_{k'}^\dagger b_{k'} + \frac{1}{2} | \tilde{\mathcal{W}} \rangle .
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Des weiteren sind zur Vereinfachung⁵ der Rechnung Umklappprozesse bei der Elektron-Phonon Wechselwirkung vernachlässigt worden. Die Anteile $\langle \Psi | a_{k_1 \sigma}^\dagger a_{k_2 \sigma} | \Psi \rangle$ werden ohne die Verwendung der Transformation der a nach Gleichung 4.13 bestimmt. Damit bleiben die beiden Terme mit den $\langle \tilde{\mathcal{W}} | \dots | \tilde{\mathcal{W}} \rangle$ zur weiteren Bearbeitung übrig.

Für die hierfür notwendige Umformung wird folgende Reihenentwicklung angewendet und nach dem zweiten Term abgebrochen. Dabei seien \hat{A}, \hat{F} bosonische Operatoren. Es gilt damit für $(e^{\hat{F}})^\dagger \hat{A} e^{\hat{F}}$ die Reihenentwicklung

$$(e^{\hat{F}})^\dagger \hat{A} e^{\hat{F}} = A + [F, A]_- + \frac{1}{2} [F, [F, A]_-]_- + \dots \tag{4.24}$$

⁴Es wurde verifiziert, daß die Form mit \hat{U}_3 zum selben Ergebnis für Θ führt. Dies ist lediglich eine längere algebraische Variante.

⁵Es ist hier zu beachten, daß die Rechnung in diesem Abschnitt nur eine Abschätzung ist.

4.1. ABSCHÄTZUNG DER CDW

In den beiden Terme mit den $\langle \tilde{\mathcal{W}} | \dots | \tilde{\mathcal{W}} \rangle$ werden zunächst die $\tilde{\mathcal{W}}$ durch $\hat{U}\mathcal{W}$ ersetzt. Anschließend wird unter Verwendung der Reihenentwicklung aus Gleichung 4.24, die nach der zweiten Ordnung abgebrochen wird, die Gleichung 4.22 expandiert und in der Entwicklung nach Θ_k und Δ_q bis zur zweiten Ordnung genähert.

$$\begin{aligned}
E(\Psi, \mathcal{W}) &= E(\Phi, R_0) + E_p + \sum_k (f_k - f_{k+q}) \Theta_k^2 (\mathcal{E}_{k+q} - \mathcal{E}_k) \\
&\quad + (2\bar{U}_q - \bar{V}_q) \sum_{kk'} (f_{k'} - f_{k'+q}) \Theta_{k'} (f_k - f_{k+q}) \Theta_k \\
&\quad + 2\Delta_q \bar{\eta}_q \sum_k (f_k - f_{k+q}) \Theta_k + \hbar\omega(q) \Delta_q^2.
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Dabei sind auch die auftretenden Coulomb- und Austauschmatrixelemente sowie die Elemente der Elektron-Phonon Wechselwirkungsmatrix durch mittlere Werte derselben ($\bar{U}_q, \bar{V}_q, \bar{\eta}_q$) ersetzt worden. $\bar{\eta}_q$ wird in Abschnitt 4.2 näher bestimmt, die \bar{U}_q und \bar{V}_q können durch Mittelung über die Brillouinzone gewonnen werden, werden aber in dieser Arbeit nicht benötigt.⁶ Die Anregung der Phononen und die Elektron-Phonon Wechselwirkung müssen so stattfinden, daß die Gesamtenergie konstant bleibt, es muß also $\partial E / \partial \Theta_k = 0$ gelten. Aus dieser Forderung folgt durch Differenzieren von Gleichung 4.25 nach Θ_k

$$(f_k - f_{k+q}) \left(\Theta_k (\mathcal{E}_{k+q} - \mathcal{E}_k) + (2\bar{U}_q - \bar{V}_q) \sum_{k'} (f_{k'} - f_{k'+q}) \Theta_{k'} + 2\Delta_q \bar{\eta}_q \right) = 0. \tag{4.26}$$

Oder anders geschrieben unter Verwendung der generalisierten Suszeptibilität ergibt sich eine Integralgleichung in Θ_k

$$\sum_k (f_k - f_{k+q}) \Theta_k = - \frac{2\Delta_q \bar{\eta}_q \chi_q}{1 + (2\bar{U}_q - \bar{V}_q) \chi_q}. \tag{4.27}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 4.26, 4.27 und 4.21 in Gleichung 4.25 ergibt sich mit einigen im folgenden ausgeführten Zwischenschritten, wobei nur ein Modenvektor berücksichtigt ist,

$$\begin{aligned}
E(\Psi, \mathcal{W}) &= E(\Phi, R_0) + E_p + 2\Delta_q \bar{\eta}_q \sum_k (f_k - f_{k+q}) \Theta_k + \hbar\omega(q) \Delta_q^2 \\
&= E(\Phi, R_0) + E_p - \frac{4\Delta_q \bar{\eta}_q \chi_q}{1 + (2\bar{U}_q - \bar{V}_q) \chi_q} + \hbar\omega(q) \Delta_q^2 \\
&= E(\Phi, R_0) + E_p + \frac{1}{2} c^2 M N \omega^2(q) \\
&\quad \times \left(1 - \frac{4\bar{\eta}_q^2 \chi_q}{\hbar\omega(q) (1 + (2\bar{U}_q - \bar{V}_q) \chi_q)} \right).
\end{aligned} \tag{4.28}$$

⁶Die $U_C(kk'q)$ und $V_C(kk'q)$ wurden in Gleichung 4.14 eingeführt.

4.2. ELEKTRON-PHONON WECHSELWIRKUNG

Die Gesamtenergie für das System mit allen Phononenmoden erhält man analog. Es tritt dann für jede weitere Mode q' ein Summand

$$\frac{1}{2}c^2 MN\omega^2(q') \left(1 - \frac{4\bar{\eta}_{q'}^2 \chi_{q'}}{\hbar\omega(q')(1 + (2\bar{U}_{q'} - \bar{V}_{q'})\chi_{q'})} \right)$$

auf. Entsprechendes gilt für die nun folgenden Überlegungen. Formal gilt für die Energie $E(\Psi, \mathcal{W})$ mit Ladungsdichtewelle folgende Darstellung unter Verwendung des Phononenspektrums der Tieftemperaturphase $\tilde{\omega}(q)$

$$E(\Psi, \mathcal{W}) = E(\Phi, R_0) + E_p + \frac{1}{2}c^2 MN\tilde{\omega}^2(q) . \quad (4.29)$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis der Phononenfrequenzen mit und ohne CDW die Beziehung

$$\left(\frac{\tilde{\omega}(q)}{\omega(q)} \right)^2 = 1 - \frac{4\bar{\eta}_q^2 \chi_q}{\hbar\omega(q)(1 + (2\bar{U}_q - \bar{V}_q)\chi_q)} . \quad (4.30)$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in die Integralgleichung 4.27 ergibt sich die Bestimmungsgleichung für Θ_k zu

$$\boxed{\sum_k (f_k - f_{k+q}) \Theta_k = -\frac{\Delta_q \hbar\omega(q)}{2\bar{\eta}_q} \left(1 - \left(\frac{\tilde{\omega}(q)}{\omega(q)} \right)^2 \right)} . \quad (4.31)$$

Es sei hier explizit erwähnt, daß $\Delta_q \sim \sqrt{N}$ und $\bar{\eta}_q \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ ist, so daß die rechte Seite der Gleichung 4.31 proportional zur Systemgröße N skaliert.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß in den Rechnungen, die letztlich zur Gleichung 4.31 führen, explizite Eigenschaften von TiSe_2 verwendet worden sind, so die Tatsache, daß nur genau ein Band die Fermikante schneidet und so in dem Term $(f_k - f_{k+q})$ nur dieses Beiträge liefert.

Die Gleichungen 4.27 bzw. 4.31 sind sogenannte *Fredholmsche Integralgleichungen 1. Art*. Diese sind nicht geschlossen lösbar. Die Lösung kann unter bestimmten Voraussetzungen numerisch erfolgen. Die Bestimmung der Θ_k wird in Kapitel 4.3 weiter ausgeführt. Zunächst wird im nächsten Abschnitt das benötigte $\bar{\eta}_q$ abgeschätzt.

4.2 Elektron-Phonon Wechselwirkung

In den Gleichungen des Kapitels 4.1 wird auf die Elektron-Phonon Wechselwirkungsmatrix $\eta(k_1 k_2 q)$ zurückgegriffen. Eine der Näherungen des obigen Abschnitts reduziert diese

4.2. ELEKTRON-PHONON WECHSELWIRKUNG

Matrizelemente auf eine gemittelte Elektron-Phonon Wechselwirkung $\bar{\eta}_q$, deren Kenntnis für die Abschätzung der Ladungsdichtewelle in der hier verwendeten Näherung ausreicht.

Aufbauend auf die *strong-coupling theory* der Supraleitung für Elektron-Phonon Wechselwirkungen⁷ gibt McMillan[27] den Zusammenhang zwischen Kopplungskonstante λ und der Wechselwirkungsmatrix $\eta(k, k', q)$ an als

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_0} \alpha^2(\omega_q) F(\omega_q) \frac{d\omega_q}{\omega_q} . \quad (4.32)$$

Dabei ist $F(\omega_q)$ die Phononenzustandsdichte und $\alpha^2(\omega_q)$ eine mittlere Wechselwirkung, das Produkt der beiden Größen ergibt sich folgendermaßen

$$\alpha^2(\omega_q) F(\omega_q) = \frac{V_0}{(2\pi)^3 \hbar^3} \frac{N}{\int_S \frac{d^2k}{v_F}} \int_S \int_{S'} \frac{d^2k d^2k'}{v_F v_{F'}} \sum_{\nu} \eta(kk'q\nu)^2 \delta(\omega_q - \omega_{k-k'\nu}) . \quad (4.33)$$

Dabei bezeichnen S, S' die Fermifläche, v_F bzw. $v_{F'}$ die Driftgeschwindigkeit der Elektronen, und mit ν wird hier die Polarisation bezeichnet.⁸ In der Arbeit von McMillan ist λ als Zahlenwert angegeben. Für die Abschätzung in diesem Kapitel ist jedoch die Kenntnis von $\eta(kk'q\nu)$ bzw. genauer eines mittleren $\bar{\eta}_q$ notwendig. Es wird nun ein $\bar{\eta}_q$ so gewählt, daß bei gegebenem λ die Gleichung 4.32 erfüllt ist. Es wird hier nur eine Phononenmode zur Zeit betrachtet, so daß die Summe über ν entfällt. Durch Einsetzen von Gleichung 4.33 in 4.32 mit dieser Forderung und nach Ausführung der Integration in ω_q mit Hilfe der δ -Funktion ergibt sich

$$\lambda \approx \frac{2NV_0}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\int_S \frac{d^2k}{v_F}} \int_S \int_{S'} \frac{d^2k d^2k'}{v_F v_{F'}} \bar{\eta}_q^2 \frac{1}{\omega_{k-k'}} . \quad (4.34)$$

Es werden nun noch folgende Näherungen für TiSe_2 zur Abschätzung gemacht:

- Die Fermifläche S bzw. S' wird als Kugel mit dem Radius $k_0 \approx 1.22 \text{\AA}^{-1}$ angenommen. Damit ergibt sich das Normierungsintegral zu $\int_S \frac{d^2k}{v_F} = \frac{4\pi k_0^2}{v_F}$. Es sei Ω bzw. Ω' diese Kugeloberfläche.
- Die Driftgeschwindigkeit der Elektronen auf der Fermifläche wird als konstant angenommen. Sie wird dann mit $v_F \approx 1.41 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ abgeschätzt.

⁷Siehe dazu auch Mahan[26] und Ziman[25].

⁸In der Arbeit von Heine und Chan[24] tritt ein Faktor von $N^{3/2}$ auf, der falsch ist. Man vergleiche dazu die dort zitierten Arbeiten von Ziman[25] (S.182) und McMillan[27]. In den dort zitierten Arbeiten tritt an den jeweiligen Stellen ein $N^{-1/2}$ statt des $N^{3/2}$ auf. Ebenso zeigt eine Plausibilitätsprüfung von z.B. Gleichung 4.27, daß $\bar{\eta}_q$ proportional zu $N^{-1/2}$ sein muß. Der Faktor N wird zur Normierung beim Übergang von der Summation zum Integral benötigt.

4.3. AMPLITUDE DER CDW

- Es wird die Dispersionsgleichung $\omega_{k-k'} \approx \tilde{c}|k - k'|$ verwendet. Dabei ist $\tilde{c} \approx 369 \frac{m}{s}$. Dies ergibt sich aus der Näherung, daß auf der Fermifläche gilt $\omega_q = \tilde{c}k_0$. ω_q wurde Tabelle 4.1 entnommen.

Mit diesen Näherungen wird nun Gleichung 4.34 nach $\bar{\eta}_q$ aufgelöst. Es ergibt sich zunächst

$$\lambda \approx \frac{2NV_0}{4\pi k_0^2 v_F (2\pi\hbar)^3 \tilde{c} \bar{\eta}_q^2} \int_{\Omega} \int_{\Omega'} d^2k d^2k' \frac{1}{|k - k'|} . \quad (4.35)$$

Und es ergibt sich für $\int_{\Omega} \int_{\Omega'} d^2k d^2k' \frac{1}{|k - k'|} = 16\pi^2 k_0^3$. Dies ist in Anhang A.3.3 ausgeführt. Damit ergibt sich die Näherung für $\bar{\eta}_q^2$ zu

$$\boxed{\bar{\eta}_q^2 \approx \frac{1}{k_0 V_0 N} \lambda \hbar^2 \tilde{c} v_F \pi^2} . \quad (4.36)$$

4.3 Amplitude der CDW

Zuletzt wird nun durch eine Näherung Θ_q mittels Gleichung 4.31 bestimmt. Es sei nun im folgenden

$$\Delta_q^0 = \frac{\Delta_q}{\sqrt{N}} \quad \text{und} \quad \bar{\eta}_q^0 = \sqrt{N} \bar{\eta}_q . \quad (4.37)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung 4.31

$$\sum_k (f_k - f_{k+q}) \Theta_k = -\frac{N \Delta_q^0 \hbar \omega(q)}{2\bar{\eta}_q^0} \left(1 - \left(\frac{\tilde{\omega}(q)}{\omega(q)} \right)^2 \right) . \quad (4.38)$$

Und mit dem Übergang zur Integration in k

$$\frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_{BZ} (f_k - f_{k+q}) \Theta_k d^3k = -\frac{\Delta_q^0 \hbar \omega(q)}{2\bar{\eta}_q^0} \left(1 - \left(\frac{\tilde{\omega}(q)}{\omega(q)} \right)^2 \right) . \quad (4.39)$$

Betrachtet man nun den Integralkern $f_k - f_{k+q}$ im Zusammenhang mit der Bandstruktur⁹ des TiSe₂ für das unterste Leitungsband, so gibt diese Differenz nur dann einen von Null verschiedenen Beitrag, wenn das Band bei $k+q$ besetzt und bei k unbesetzt ist, bzw. umgekehrt. Dieses unterste Leitungsband hat in der Nähe des L -Punktes der Brillouinzone *besetzte Zustände*. Nur für die k , bei denen der Integralkern einen Beitrag liefert, ergeben sich Werte für Θ_k . Dieses führt zu einem Bereich von k -Werten, die eine CDW erzeugen

⁹Es ist hier die Bandstruktur von Zunger und Freeman[3] gemeint.

4.4. ZUSTANDSDICHTE EINES CLUSTERS MIT CDW

würden. Man erhält also eine ganze Schar von fast parallelen Ladungsdichtewellen. Es wird nun die Näherung eingeführt, daß nur genau am L -Punkt das unterste Leitungsband besetzt ist, und sonst nicht. Dies bedeutet, daß alle Ladungsdichtewellen zu einer einzigen zusammengefaßt werden. Betrachtet man die Konstruktion des CDW-Anteils des Hamiltonoperators im folgenden Abschnitt, so wäre dort die eine Ladungsdichtewelle durch eine Superposition aller der Schar von fast parallelen CDW angehörigen Anteile zu ersetzen. Mit dieser Näherung, bleibt in der Integralgleichung genau ein Θ_k für $k = q$ übrig.

Diese Näherung entspricht in Prinzip der Neumannschen Näherung zur Lösung der Integralgleichung 4.39. Der nächste Iterationsschritt würde dann bereits Θ_k für eine Umgebung von q liefern. Dazu müssen dann allerdings das gesamte Band und die Phonenspektren der Brillouinzone eingesetzt werden. Da für diese iterativen Näherungen der Integralkern stetig sein muß, kann für die Besetzungsfunktion f_k keine Stufenfunktion mehr verwendet werden.

Die für die Abschätzung benötigten Parameterwerte sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt, wobei der Wert für $\frac{1}{c}\tilde{\omega}(L)$ imaginär ist. Es ergibt sich

$$\Theta_L \approx \frac{\Delta_L^0 \hbar \omega(L)}{2\bar{\eta}_L^0} \left(1 - \left(\frac{\tilde{\omega}(L)}{\omega(L)} \right)^2 \right) . \quad (4.40)$$

Damit beträgt die Amplitude der CDW des TiSe_2

$$\boxed{\Theta_L \approx 0.02} \quad (4.41)$$

4.4 Zustandsdichte eines Clusters mit CDW

Der Hamiltonoperator eines TiSe_2 Systems mit Ladungsdichtewelle wird folgendermaßen aufgespalten

$$\widehat{H} = \widehat{H}^R + \widehat{H}^{CDW} . \quad (4.42)$$

Dabei ist \widehat{H}^R der Hamiltonoperator des gestörten Systems, der wie in den bisherigen Kapiteln aus einer LCAO Basis bestimmt wird, jedoch für die Atomorte des Systems mit Ladungsdichtewelle. Alle Anteile, die hierüber hinausgehen, seien in \widehat{H}^{CDW} zusammengefaßt. Die Verschiebung der Atomorte durch den strukturellen Phasenübergang wird ebenfalls berücksichtigt. Diese Verschiebung führt zu leicht anderen Überlapp- und Hamiltonmatrixelementen, da sich die Atomabstände ändern. Die Elemente von \widehat{H}^R ergeben sich mit folgender Näherung aus den Elementen des Hamiltonoperators \widehat{H}^0 des idealen Clusters, d.h. desselben Clusters ohne CDW,

$$\underline{H}_{ij}^R = \underline{H}_{ij}^0 \left(\frac{d_{ij}^{(0)}}{d_{ij}} \right)^2 . \quad (4.43)$$

4.4. ZUSTANDSDICHTE EINES CLUSTERS MIT CDW

Tabelle 4.1: Parameterwerte zur Abschätzung der CDW

Parameter	Wert	Quelle
λ	≈ 0.38	W.L. McMillan [27]
V_0	64.98\AA^3	Volumen der TiSe_2 Elementarzelle
v_F	$1.41 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$	Mittlere Driftgeschwindigkeit der Elektronen
k_0	$\approx 1.22\text{\AA}^{-1}$	Abschätzung, vgl. Kapitel 4.2
c_{Ti}	$\approx 0.012a$	F.J. DiSalvo et. al. [17]
c_{Se}	$\approx 0.004a$	F.J. DiSalvo et. al. [17]
$\frac{1}{\sqrt{N}}\Delta_L$	≈ 0.36	vgl. Gleichung 4.21
$\sqrt{N}\bar{\eta}_L$	$\approx 23\text{meV}$	Kapitel 4.2
$\frac{1}{c}\omega(L)$	$\approx 150\text{cm}^{-1} \approx 4.5 \cdot 10^{12}\text{Hz}$	K. Motizuki et al.[19]
$\frac{1}{c}\tilde{\omega}(L)$	$\approx i 44\text{cm}^{-1}$	K. Motizuki et al.[19]

Dabei ist $d_{ij}^{(0)}$ der Abstand zwischen den Atomen der Orbitale i und j im idealen Cluster und d_{ij} der im Cluster mit CDW. Die Überlappmatrixelemente werden genauso skaliert. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators \hat{H}^{CDW} werden in Anlehnung an die Arbeit von Kazuko Motizuki[23] beschrieben durch

$$\underline{H}_{ij}^{CDW} = \underline{H}_{ij}^R \cdot \begin{cases} \sum_{q=L,L^{(1)},L^{(2)}} \cos(\vec{q}\vec{R}_i)\Theta_q & : i = j \text{ und } i \text{ Ti-Orbital} \\ \sum_{q=L,L^{(1)},L^{(2)}} \frac{1}{3} \cos(\vec{q}\vec{R}_i)\Theta_q & : i = j \text{ und } i \text{ Se-Orbital} \\ 0 & : i \neq j \end{cases} \quad (4.44)$$

Dabei ist Θ_q die im vorigen bestimmte Amplitude. In dieser Schreibweise hier sind in den Indizes i bzw. j sowohl die Atomsorte (z.B. Titan oder Selen), wie der Orbitaltyp und der Ort des Atoms im Kristallcluster codiert. Für *gemischte* Systeme, wie z.B. bei der Analyse der Störungreichweite in Kapitel 3.5, wird die Modifikation gemäß Gleichung 4.44 nur für die Orbitale durchgeführt, die an der CDW beteiligt sind.

In Abbildung 4.1 ist die Zustandsdichte der vier Elementarzellen innerhalb einer $2 * 2$ Überstrukturzelle der Oberfläche eines $12 * 12 * 2$ TiSe_2 -Clusters mit CDW im Vergleich mit der des *idealen* Clusters dargestellt. Ein solcher Cluster mit CDW entspricht der Tieftemperaturphase des TiSe_2 .

4.4. ZUSTANDSDICHTE EINES CLUSTERS MIT CDW

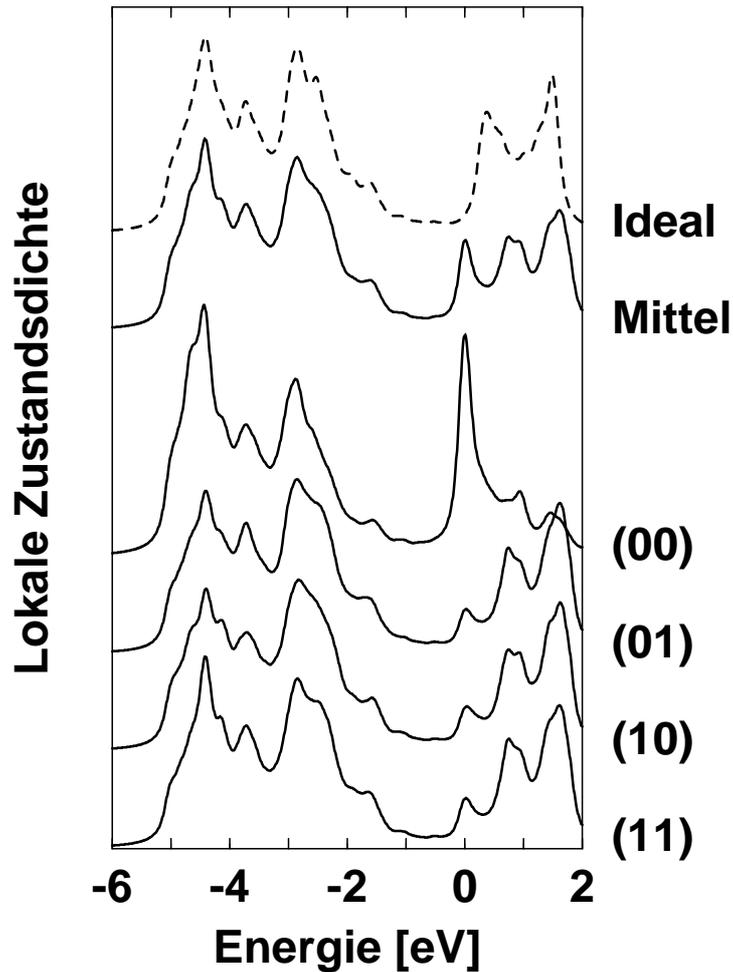


Abbildung 4.1: Zustandsdichten innerhalb einer 2×2 Überstruktur.

Die Unterschiede in der Zustandsdichte sind sehr deutlich zu sehen. Die mit (00) gekennzeichnete Linie hebt sich deutlich von den anderen drei (01), (10) und (11) ab. Dies ergibt sich auch aus der Struktur der Gleichung 4.44, da hier die Phasen der Ladungsdichtewellen der drei \vec{q} Vektoren gleich sind und so zu einem Maximum addieren. Die mit *Mittel* gekennzeichnete Kurve ist der Mittelwert der unteren vier Kurven. Im Vergleich dazu zeigt die gestrichelte Linie die Summe der Zustandsdichten derselben vier Elementarzellen jedoch im ungestörten Cluster. Die beiden Kurven *Ideal* und *Mittel* haben dieselbe Normierung. Als konvergenzerzeugender Faktor $i\eta$ im Argument der Greenschen Funktion wird $\eta = 0.1$ eV verwendet. Die Auflösung entlang der Energieachse beträgt $\Delta E = 10$ meV. Nahe der Fermienergie ist ein Peak zu sehen, der in der Tieftemperaturphase (LT-Phase) unterhalb der Fermienergie liegt, in der Hochtemperaturphase (HT-

4.4. ZUSTANDSDICHTE EINES CLUSTERS MIT CDW

Phase) jedoch oberhalb derselben. Dies deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen von O.Anderson [14]. Bei Photoemissionspektren wurde dort nahe der Fermikante eine deutliche Verstärkung des Photostromes beobachtet. Berechnet man für dasselbe Cluster die Zustandsdichten, jedoch nur mit den relaxiertem Atompositionen und ohne die elektronische Ladungsdichtewelle, so ist das Ergebnis nicht von dem eines entsprechenden Clusters mit idealen Atompositionen zu unterscheiden.

Kapitel 5

Photoemission

Dieses Kapitel befaßt sich mit der theoretischen Berechnung von *ortsaufgelösten* Photoemissionsspektren. Dabei wird zur Berechnung des Photostroms auf ortsaufgelöste Anfangszustände und ortsaufgelöste Greensche Funktionen zugegriffen. Abschnitt 5.1 behandelt dieses näher. Im folgenden wird zuerst kurz das Photoemissionsexperiment erläutert und danach ein Verfahren zur Berechnung der *ortsaufgelösten* Photoemissionsspektren eingeführt.

Bei dem *winkelaufgelösten Photoemissionsexperiment* wird eine Probe mit Photonen bekannter Energie $\hbar\omega$, also monochromatischer elektromagnetischer Strahlung, beleuchtet. Die dann aus der Probe austretenden Elektronen werden energie- und winkelaufgelöst detektiert. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Der Winkel der austretenden Elektronen zur z-Achse wird mit ϑ und der Drehwinkel um die z-Achse mit φ benannt. Das Experiment wird im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Die verwendeten Probenoberflächen werden ebenfalls im UHV durch Epitaxie oder Spaltung erzeugt. Letztere Methode wurde bei den in dieser Arbeit zitierten experimentellen Ergebnissen des TiSe_2 angewendet.

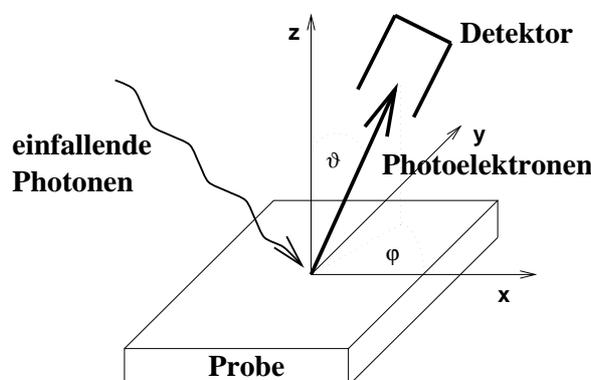


Abbildung 5.1: Schematische Skizze des Photoemissionsexperiments.

Wird bei einem solchen Experiment der gemessene Photostrom gegen die Photoelektronenenergie bei fester Geometrie des Aufbaus und konstanter Photonenenergie aufgetragen, so ergeben sich sogenannte *energy distribution curves*, kurz *EDC* genannt. Zwei weitere Analyseformen der Photoemissionsspektroskopie sind die *constant initial state*,

kurz *CIS*, und *constant final state*, kurz *CFS*. Alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren sind *EDC*-Darstellungen.

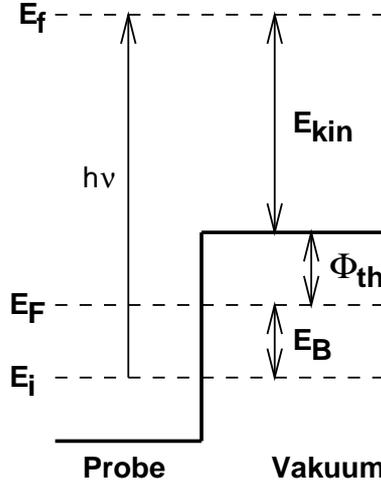


Abbildung 5.2: Energetische Zusammenhänge beim Photoemissionsexperiment: E_i - Energie des Anfangszustandes, E_f - Energie des Endzustandes, E_{kin} - kinetische Energie des austretenden Elektrons, E_B - Bindungsenergie, E_F - Fermienergie, Φ_{th} - Austrittsarbeit und $h\nu = \hbar\omega$ - Photonenenergie.

Ein einfallendes Photon mit der Energie $\hbar\omega$ regt in der Probe ein Valenzbandelektron an, welches dann mit einer kinetischen Energie E_{kin} im Detektor gemessen wird. Damit das Elektron den Kristall verlassen kann, muß die Photonenenergie größer als die Summe aus Bindungsenergie und Austrittsarbeit sein. Dieser energetische Zusammenhang ist in Abbildung 5.2 skizziert. Für die kinetische Energie der austretenden Elektronen gilt $E_{kin} + \Phi_{th} + E_B = \hbar\omega$. Aus der Austrittsrichtung und der kinetischen Energie des Photoelektrons ergibt sich dessen $\vec{k}_{||}$ zu

$$\vec{k}_{||} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin(\vartheta) \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \end{pmatrix} . \quad (5.1)$$

Der energie- und winkelaufgelöste Photostrom $P(E, \omega)$ ergibt sich mit Hilfe der Goldenen Regel im Einteilchenbild zu

$$P(E, \omega) \sim \sqrt{E_{kin}} \sum_i \delta(E - E_i) |\langle \Psi_f(\vec{k}_{||}, E - \hbar\omega) | \hat{O} | \phi_i(\vec{R}_i) \rangle|^2 . \quad (5.2)$$

Dabei ist $\Psi_f(\vec{k}_{||}, E - \hbar\omega)$ die Wellenfunktion des Endzustandes und ϕ_i die des Anfangszustandes, der sich am Ort \vec{R}_i befindet sowie \hat{O} der Übergangsoperator, der die Wech-

5.1. GREENSCHE FUNKTION FÜR EINEN CLUSTERPHOTOSTROM

selwirkung der Probe mit dem elektromagnetischen Feld beschreibt, also den Zusammenhang zwischen Anfangs- und Endzuständen. Als Hamiltonoperator wird in diesem Kapitel für TiSe_2 derselbe wie in den vorigen Abschnitten verwendet. Entsprechend werden als Anfangszustände ϕ_i die bereits angegebenen atomaren Orbitale verwendet. Auf die Endzustände wird später in diesem Kapitel eingegangen.

5.1 Greensche Funktion für einen Clusterphoto- strom

Die sehr allgemeine Gleichung 5.2 zur Beschreibung des Photostroms wird hier näher betrachtet. In Kapitel 3 ist das hier anzuwendende Verfahren zur Berechnung von Elementen der Greenschen Funktion eines Hamiltonoperators in einer Ortsraumbasis dargestellt worden. Die allgemeine Photoemissionstheorie wird z.B. in den Arbeiten [14, 28, 29, 30, 31] näher ausgeführt. Dort findet sich auch die quantenmechanische Herleitung, die ausgehend vom Hamiltonoperator des Systems hin zu Gleichung 5.2 führt. Setzt man nun die *retardierte* Greensche Funktion unter Verwendung der Diracidentität in Gleichung 5.2 ein, so ergibt sich für den Photostrom

$$P(E, \omega) \sim -\frac{1}{\pi} \sqrt{E_{kin}} f_T(E_F - E) \text{Im} \sum_{\mu\nu} \langle \Psi_f | \hat{O}^\dagger | \phi_\mu \rangle \sum_{\mu\nu} (\mathcal{E}) \langle \phi_\nu | \hat{O} | \Psi_f \rangle . \quad (5.3)$$

Unter einer *retardierte* Greensche Funktion ist die zeitgerichtete Form der Greenschen Funktion zu verstehen, da zum Photostrom nur die Elektronenemission beiträgt. Die Summationen in μ und ν sind dabei jeweils über alle an dem Prozeß beteiligten Orbitale zu bilden. In dieser Gleichung bezeichnet $f_T(E_F - E)$ die temperaturabhängige Fermifunktion, die das Spektrum bei E_F abschneidet

$$f_T(E_F - E, k_B T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{1}{k_B T}(E - E_F)}} . \quad (5.4)$$

Bei den in dieser Arbeit berechneten Spektren wird als Temperatur Raumtemperatur¹ angenommen, es wird $k_B T = 26\text{meV}$ gewählt. Die Übergangsmatrixelemente $\langle \phi_\mu | \hat{O} | \Psi_f \rangle$ werden im folgenden kurz mit M_μ benannt. Es stehen nun zwei Schritte an:

1. Die Elemente der Greenschen Funktion $G_{\mu\nu}^r(E)$ aus Gleichung 5.3 werden mit Hilfe des Rekursionsverfahren aus Kapitel 3 berechnet. Die *retardierte* Greensche Funktion ergibt sich, wenn die inverse Lochlebensdauer $\eta > 0$ gewählt wird. Die Elemente der Greenschen Funktion eines Clusters werden in die Berechnung des Photostromes eingesetzt. Dies ist der Grund, warum in dieser Arbeit von *ortsaufgelösten* Photoemissionsspektren gesprochen wird.

¹Wird eine andere Temperatur verwendet, wird es explizit angegeben.

5.1. GREENSCHE FUNKTION FÜR EINEN CLUSTERPHOTOSTROM

2. Zur Bestimmung der Übergangsmatrixelemente sind zwei Größen notwendig, zum einen der Operator \hat{O} , zum anderen die Endzustände, die in Abschnitt 5.1.1 näher ausgeführt werden. Für \hat{O} wird hier das Einstufenmodell der Photoemission mit konstantem Vektorpotential \vec{A} verwendet. Es wird $\hat{O} = \vec{A} \cdot \vec{p}$ gewählt, wobei \vec{p} der Impulsoperator ist.

5.1.1 Endzustände

Die Endzustände sind zeitumgekehrte LEED-Zustände² verwendet. Diese werden mit dem Programm von J. Henk[28], das von A. Bödicker[30] erweitert und optimiert wurde, berechnet. Dabei wird nach folgendem Verfahren vorgegangen:

Das Kristallpotential wird als eine Überlagerung atomarer Potentiale geschrieben, für die dann quasi-lokale Pseudopotentiale eingesetzt werden. Diese Pseudopotentiale werden aus den schon genannten Arbeiten übernommen. Für den Halbraum wird dann der Hamiltonoperator aufgestellt. Das kann wegen der gebrochenen Symmetrie zu komplexen Wellenvektoren an der Oberfläche führen. Die Lösung dieses Systems kann komplexe Eigenwerte haben und führt so zur komplexen Bandstruktur. Die Eigenfunktionen, die hierbei bestimmt werden, liegen in der Basis ebener Wellen vor. Die Endzustände $|\Psi_f\rangle$ im Kristall werden nach diesen Lösungen entwickelt. Im Rahmen der Darstellung ebener Wellen ergibt sich

$$|\Psi_f^{k\dagger}\rangle = \Psi_f^k(k_{\parallel}, \vec{r})^\dagger = \sum_j t_j \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{(j)}(k_{\parallel}, k_{\perp}^{(j)}) e^{-i(\vec{k}^{(j)} + \vec{k}_{\parallel} + \vec{G})\vec{r}} . \quad (5.5)$$

Dabei sind die \vec{G} die bei dem Verfahren verwendeten reziproken Oberflächengittervektoren, die t_j die Koeffizienten der Entwicklung der Kristallendzustände nach den Lösungen der Schrödingergleichung, und die $\alpha_{\vec{G}}^{(j)}$ sind die Entwicklungskoeffizienten der Darstellung der Lösungen der Schrödingergleichung in ebenen Wellen. Die Anzahl der \vec{G} ergibt sich aus der geforderten Rechengenauigkeit für die Endzustände. Aus der Forderung nach einem maximalen relativen Fehler von 1% ergeben sich 135 Vektoren. Das Programm von Henk/Bödicker berechnet die Größen t_j , \vec{G} , $\alpha_{\vec{G}}^{(j)}$ und $k_{\perp}^{(j)}$ sowie $\varphi_{\vec{G}}(\vec{k}_{\parallel})$, die in Gleichung 5.7 auftreten. Die Komplexkonjugation in Gleichung 5.5 tritt auf, weil es sich um einen *zeitumgekehrten* LEED-Endzustand handelt.

Mit folgender Definition für $\vec{\kappa}_{\vec{G}}$

$$\vec{\kappa}_{\vec{G}} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + \hbar\omega - \Phi_{th}) - (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G})^2} \quad (5.6)$$

²LEED - Low Energy Electron Diffraction

5.1. GREENSCHE FUNKTION FÜR EINEN CLUSTERPHOTOSTROM

erbt sich für die zeitinvertierten LEED-Endzustände im Vakuum in der Entwicklung nach ebenen Wellen

$$\Psi_f^v(k_{\parallel}, \vec{r})^\dagger = e^{-i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{\kappa}_0)\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} \varphi_{\vec{G}}(\vec{k}_{\parallel}) e^{-i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G} - \vec{\kappa}_{\vec{G}})\vec{r}} . \quad (5.7)$$

Für die berechneten Photoemissionsspektren in den folgenden Abschnitten sind die Endzustände nach Gleichungen 5.5 und 5.7 verwendet worden. Es sei noch auf ein Problem hingewiesen, das *matching* - Problem. Die Wellenfunktionen im Kristall und im Vakuum müssen so gewählt werden, daß sie am Übergang vom Kristall ins Vakuum in z -Richtung stetig differenzierbar aneinander anschließen.³

Es sei darauf hingewiesen, daß die hier verwendeten Endzustände für einen idealen Halbraumkristall berechnet werden. Es sind also keine Clusterendzustände.

5.1.2 Berechnung des Photostroms

Ausgehend von Gleichung 5.3 werden neben den Elementen der Greenschen Funktion die Übergangsmatrixelemente M_μ benötigt. Mit Hilfe der Formeln für die Berechnung der Endzustände aus dem vorherigen Abschnitt und der Definition von \hat{O} ergibt sich für M_μ eine Summe aus einem Kristall- und einem Vakuumanteil

$$M_\mu = \langle \phi_\mu | \hat{O} | \Psi_f \rangle \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{\Omega^k} d^3r \phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_\mu)^\dagger \sum_{j, \vec{G}} \vec{A}(\vec{k}_{\parallel} + \vec{k}^{(j)} + \vec{G}) t_j \alpha_{\vec{G}}^{(j)} e^{-i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{k}^{(j)} + \vec{G})\vec{r}} \\ &\quad + \int_{\Omega^v} d^3r \phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_\mu)^\dagger \vec{A} \\ &\quad \times \left((\vec{k}_{\parallel} + \vec{\kappa}_0) e^{-i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{\kappa}_0)\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G} - \vec{\kappa}_{\vec{G}}) \varphi_{\vec{G}} e^{-i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G} - \vec{\kappa}_{\vec{G}})\vec{r}} \right) . \end{aligned} \quad (5.9)$$

Dabei beschreibt Ω^k das Integrationsvolumen bis zur Stufengrenze zwischen Kristall und Vakuum. Die Grenze zwischen Kristall und Vakuum liegt dabei bei z_0 , da die Wellenfunktionen auch außerhalb der Materiegrenze noch zum Festkörper gehören. Durch eine Analyse der Wellenfunktionen⁴ wird hier $z_0 = 0.35\text{\AA}$ gewählt.

Letztlich sind in Gleichung 5.8 die Halbraumfouriertransformierten der Anfangszustände, also der atomaren Orbitale zu berechnen. Diese Berechnung ist sehr zeitaufwendig und muß sehr oft durchgeführt werden.

Es wird daher folgende Näherung angenommen: Da die Fouriertransformierten der atomaren Orbitale verglichen mit den Halbraumfouriertransformierten wesentlich schneller

³Die $\varphi_{\vec{G}}(\vec{k}_{\parallel})$ können aus den t_j bestimmt werden, vgl. dazu Bödicker[30], Seite 51.

⁴Der Wert stammt aus Bödicker[30]

5.1. GREENSCHE FUNKTION FÜR EINEN CLUSTERPHOTOSTROM

berechnet werden können, werden diese verwendet. Außerdem kann dann ein Phasenfaktor $e^{-i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{k}^{(j)} + \vec{G})\vec{R}_{\mu}}$ vor das Integral gezogen werden, so daß dieses nur noch vom Orbitaltyp, jedoch nicht mehr von seiner Lage im Kristall abhängt. Damit wird auch die Anzahl der zu berechnenden *verschiedenen* Integrale reduziert

$$\tilde{M}_{\mu} \approx e^{-i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{k}^{(j)} + \vec{G})\vec{R}_{\mu}} \int d^3r \phi_{\mu}(\vec{r})^{\dagger} \sum_{j, \vec{G}} \vec{A}(\vec{k}_{\parallel} + \vec{k}^{(j)} + \vec{G}) t_j \alpha_{\vec{G}}^{(j)} e^{-i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{k}^{(j)} + \vec{G})\vec{r}} \quad (5.10)$$

Diese Näherung ist um so genauer, je tiefer das Orbital $\phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu})$ im Kristall liegt, denn die Reichweite desselben ist sehr klein und kann nach einer Gitterkonstante in z -Richtung⁵ gut vernachlässigt werden. Bei der obersten Selenschicht ist der Effekt der Näherung am größten. Es sind daher für ein Cluster Photoemissionsspektren mit den Übergangsmatrixelementen M_{μ} nach Gleichung 5.8 sowie den \tilde{M}_{μ} nach Gleichung 5.10 durchgeführt worden. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die genäherten Übergangsmatrixelemente nach Gleichung 5.10 verwendet. Es wird dabei folgende Formel verwendet, wobei bei normaler Emission $k_{\parallel} = 0$ gilt

$$P^f(E, \omega) \approx \sim -\frac{1}{\pi} f_T(E - E_F) \sqrt{E_{kin}} \text{Im} \sum_{\mu, \nu} \tilde{M}_{\mu}^{\dagger} G_{\mu\nu}(E + i\eta) \tilde{M}_{\nu} \quad (5.11)$$

Die Berechnung des Photostromes wird dann in 3 Schritten durchgeführt:

- Berechnung der benötigten Elemente der Greenschen Funktion mit dem Rekursionsverfahren. Damit stehen parallel auch die orbital- und ortsaufgelösten Zustandsdichten zur Verfügung, die in Kapitel 3 bereits dargestellt wurden.
- Berechnung der Endzustände mit dem Programm von Henk/Bödicker.
- Aus den beiden obigen Datensätzen⁶ wird dann der Photostrom nach Gleichung 5.11 berechnet.

Der wesentliche numerische Aufwand liegt in den ersten beiden Punkten. Das Zusammenführen der beiden Datensätze läßt sich bei den genäherten Übergangsmatrixelementen leicht auf einer Workstation⁷ realisieren. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß Photoströme, bei denen die ersten beiden Datensätze konstant sind, schnell berechnet werden können. Dies ist zum Beispiel für die Energieverschiebung zwischen Kristall und Endzuständen der Fall.

⁵Das sind 6.004 Å.

⁶Die Endzustände benötigen sehr viel Speicherplatz. Trotzdem ist es effizienter, diese zuerst zu berechnen und sie dann erst mit der Greenschen Funktion zusammenzuführen.

⁷Hier wurde eine SparcStation 10-512 verwendet.

5.2. SPEKTREN VON TiSe_2 CLUSTERN

Dabei ist zu beachten, daß die Indizes μ bzw. ν (vgl. Gleichung 5.11) alle beteiligten Orbitale durchlaufen. Das bedeutet auch, daß die Schichtensumme durch diese Indizes ausgeführt wird. Wird nur der Anteil einer Schicht bzw. einzelner Orbitale bestimmt, so wird diese Summe entsprechend eingeschränkt.

5.2 Spektren von TiSe_2 Clustern

Nach der in den ersten Abschnitten dieses Kapitels beschriebenen Methode werden im folgenden Photoemissionsspektren für normale Emission, d.h. Emission in ΓA -Richtung berechnet. Dabei wird das Vektorpotential $\vec{A} = (-1, 0, 1)$ verwendet. Für die Austrittsarbeit wird für TiSe_2 4.3eV verwendet[14], als inverse Lochlebensdauer wird $\eta = 0.1\text{eV}$ gewählt. Es wird zunächst das Spektrum für eine simulierte ideale Oberfläche berechnet, *ideal* in dem Sinne, daß die Cluster zur Berechnung der Elemente der Greenschen Funktion so groß gewählt werden, daß der Einfluß des Clusterrandes auf die Mitte desselben vernachlässigt werden kann, da der Abstand zwischen diesen beiden Orten größer ist als die in Kapitel 3.5 abgeschätzte Störungsreichweite.

Anschließend werden Photoemissionsspektren für verschieden modellierte Oberflächenformen von TiSe_2 Clustern berechnet. Es werden verschiedene Bedeckungen der Oberfläche mit TiSe_2 Inseln betrachtet sowie eine Stufe in der TiSe_2 Oberfläche. Die hier berechneten Photoströme enthalten die Anteile aus der Oberflächenschicht sowie den drei darunter liegenden Schichten und den Wechselwirkungen zwischen den jeweils benachbarten Schichten. Dazu kommen eventuelle Anteile durch Oberflächenformen. Es sei darauf hingewiesen, daß unter einer Schicht eine volle TiSe_2 Lage zu verstehen ist; die Beiträge der untersten Selenatome kommen also aus einer Tiefe von -21\AA .

5.2.1 Ideale Oberfläche

Die Abbildung 5.3 zeigt links die Photoemissionsspektren des zentralen Elementarzellenstapels eines $9 * 9 * 7$ TiSe_2 Clusters für Photonenenergien zwischen 17eV und 27eV , die mit den vollen Überlappmatrixelementen nach Gleichung 5.8 berechnet worden sind, wobei $z_0 = 0.35\text{\AA}$ ist. Dieses Cluster kann in guter Näherung als Photoemissionsspektrum einer idealen Oberfläche angesehen werden, was sich aus der in Kapitel 3 abgeschätzten Störungsreichweite des Clusterrandes ergibt. Im Vergleich dazu sind in derselben Abbildung rechts experimentelle Photoemissionsspektren abgebildet, die der Arbeit von O. Anderson[14] entnommen wurde. Die Übereinstimmung ist in weiten Bereichen gut. Die Peaks bei den Energien -2.5eV und -4.5eV werden im gerechneten Spektrum wiedergegeben, auch im Vergleich der relativen Intensitäten der beiden Peaks zueinander. Der Peak nahe der Fermikante wird ebenfalls in den berechneten Spektren gut wiedergegeben, genauso seine abnehmende Intensität von Photonenenergien 17eV nach 22eV . Der stark dispersive Peak der experimentellen Spektren zwischen -1eV bis -2eV ist in

5.2. SPEKTREN VON TiSe_2 CLUSTERN

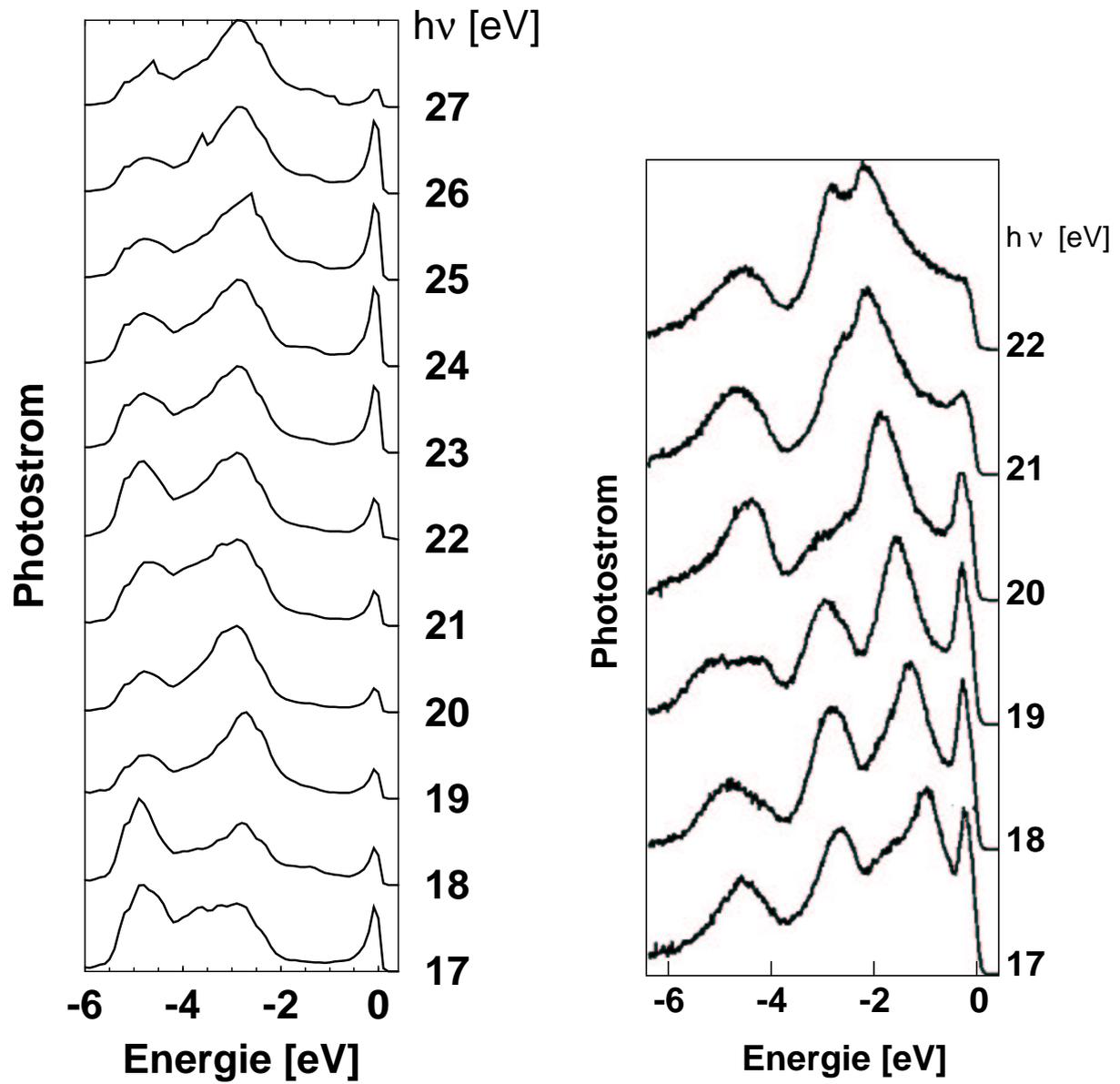


Abbildung 5.3: Photoemissionsspektren in Γ A an TiSe_2 , Theorie (links) und Experiment (rechts).

5.2. SPEKTREN VON TiSe_2 CLUSTERN

den theoretischen Spektren kaum zu finden. Betrachtet man die Bandstruktur, so liegt in ΓA Richtung in diesem Energiebereich das dispersive Band der Selen p_z -Orbitale, das ursächlich für diesen Peak im Emissionsspektrum ist. Betrachtet man die orbitalaufgelöste Zustandsdichte dieser Orbitale, die in Abbildung 5.4 dargestellt ist, so zeigt diese in dem entsprechenden Energiebereich keine ausgeprägten Peaks. Es sei in diesem Zusammenhang noch einmal darauf hingewiesen, daß die Zustandsdichtekurven, wie sie hier berechnet wurden, die lokale Zustandsdichte eines Orbitals über die **gesamte** Brillouinzone integriert darstellen. Betrachtet man das Selen p_z -Band über die gesamte Brillouinzone, so sind große schwach dispersive Bereiche (z.B. zwischen dem L - und dem H -Punkt, vgl. Abbildung 2.4, Seite 8) zu sehen, die zu den ausgeprägten Peaks in der Zustandsdichte dieser Orbitale bei tieferen Energien führen.

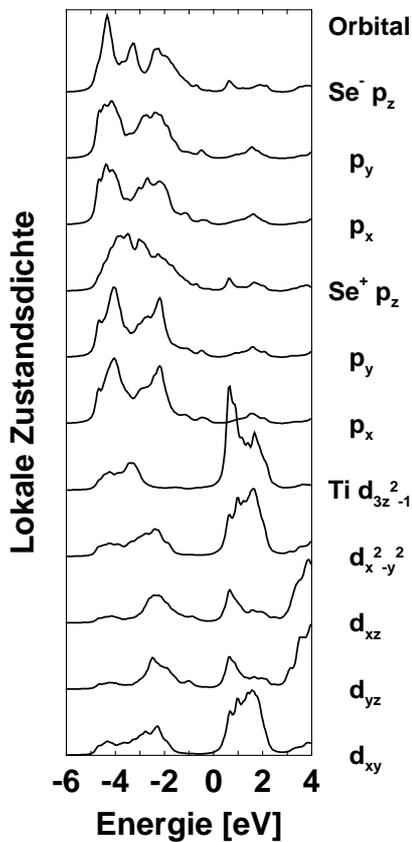


Abbildung 5.4: Lokale orbitalaufgelöste Zustandsdichte einer idealen TiSe_2 Oberfläche.

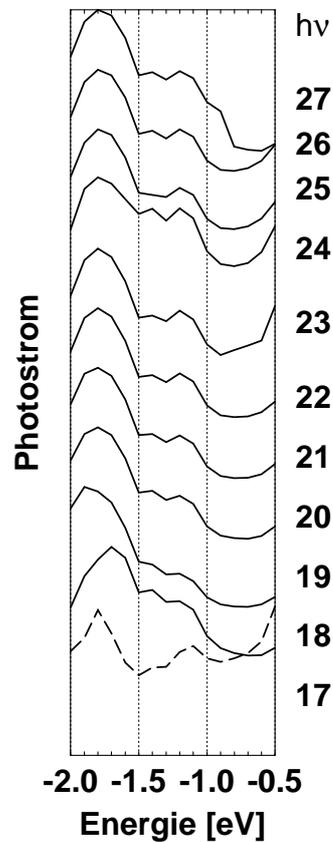


Abbildung 5.5: Photoemissionsspektren einer TiSe_2 Oberfläche in ΓA bei 3-facher p_z - p_z Wechselwirkung.

Bei der Berechnung der Photoemissionsspektren findet im Prinzip eine Fouriertransformation der Greenschen Funktion in den Impulsraum statt. Die implizite Integration der

5.2. SPEKTREN VON TiSe_2 CLUSTERN

Zustandsdichte, die sich durch das Ortsraumverfahren ergibt, wird hier auf Kosten der Peakschärfe *zurückgefaltet*. Zur weiteren Analyse zeigt Abbildung 5.5 die Photoströme desselben Clusters in einem Ausschnitt zwischen -2 und -0.5 eV, also dem Energiebereich des dispersiven p_z -Bandes in ΓA , jedoch wurde für diese Rechnung die $p_z - p_z$ Wechselwirkung verdreifacht. Auch hier ist der dispersive Peak im Photostrom nicht vorhanden. In den berechneten Photoemissionsspektren der Abbildung 5.3 sind die Wechselwirkungsterme zwischen den Schichten, also insbesondere die p_z-p_z Kopplungen über die van der Waals-Lücke hinweg, enthalten, d.h. die Beiträge der Elemente $G_{\mu\nu}$, wobei μ und ν aus verschiedenen benachbarten TiSe_2 Schichten gewählt wurden. Auch ist kein Auftreten dieser Beiträge bei der Erhöhung der Schichtdicke beobachtet worden. In Ab-

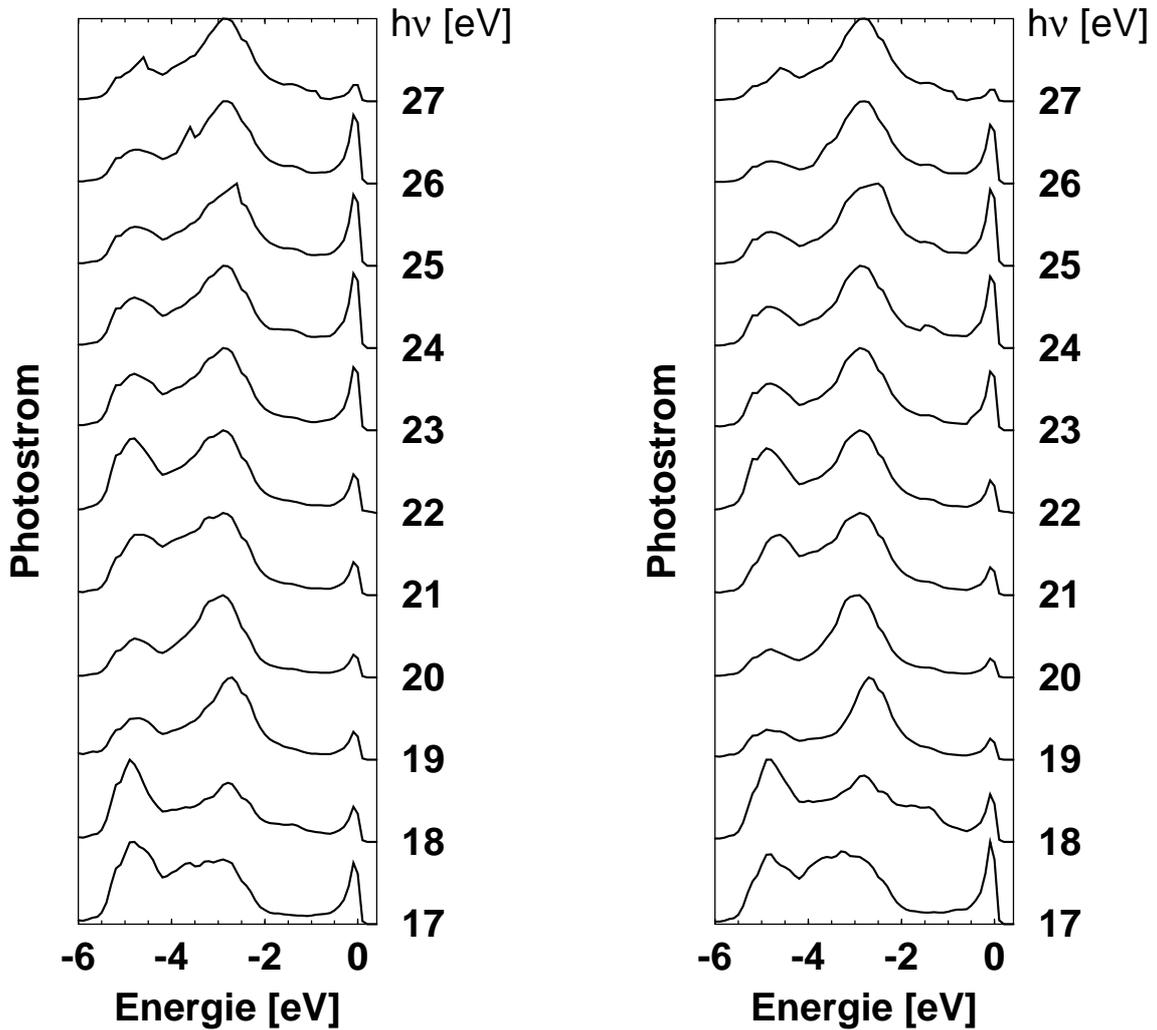


Abbildung 5.6: Photoemissionsspektren an TiSe_2 in ΓA mit exakten (links) und genäheren (rechts) Übergangsmatrixelementen.

5.2. SPEKTREN VON TISE_2 CLUSTERN

schnitt 5.1.2 ist für die Berechnung der Übergangsmatrixelemente M_μ eine Näherung eingeführt worden. Die Abbildung 5.6 zeigt links die Photoemissionsspektren, die hier mit den exakten M_μ berechnet worden sind und rechts die Spektren desselben Clusters, jedoch mit den \tilde{M}_μ , die nach Gleichung 5.10 berechnet worden sind. Die Unterschiede sind minimal, jedoch der Aufwand an Rechenzeit beträgt fast zwei Größenordnungen. Bei derselben Photonenenergie differiert in den jeweiligen Spektren lediglich das Verhältnis der Peakhöhen zueinander. Im folgenden werden die Photoemissionsspektren daher mit den genäherten Übergangsmatrixelementen \tilde{M}_μ berechnet.

In den hier gezeigten theoretischen Photoemissionsspektren ist der Einfluß der nichtdispersiven Bänder so dominant, daß die Anteile des in ΓA dispersiven Bandes überdeckt werden. Ähnliche Probleme mit einem strukturell zu kleinen Photostrom durch die Selen p_z -Orbitale sind auch bei anderen Verfahren zur Berechnung von Photoemissionsspektren aufgetaucht, z.B. wie in der Dissertation von D. Samuelsen[29] ausgeführt. In jener Arbeit ist diese Problematik teilweise gelöst worden, in dem die Abschirmung der Photonen an der Oberfläche berücksichtigt wurde.

5.2.2 Insel

Im folgenden werden Photoemissionsspektren für TiSe_2 Clusters berechnet, deren Oberflächen mit 2×2 TiSe_2 Inseln teilweise bedeckt sind. Dabei handelt es sich um Rechnungen mit 25%, 12,5% und 6,25% Oberflächenbedeckung durch Inseln. Mit dem hier verwendeten Verfahren können aber auch alle anderen beliebigen Bedeckungsformen berechnet werden.

Die Photoemissionsspektren eines TiSe_2 Clusters, welches mit 2×2 TiSe_2 Inseln zu 25% bedeckt ist, sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Eine Bedeckung von 25% entspricht einer $\frac{1}{4}$ Monolage. Zum besseren Vergleich sind auch die Photoemissionsspektren der idealen Oberfläche eingezeichnet. Die geometrische Anordnung der Inseln ist in Abbildung 5.9 skizziert. Genaugenommen ist diese Skizze ein Ausschnitt. Für die Rechnungen zu Abbildung 5.7 wurden 9 solcher Cluster quadratisch angeordnet, und nur der Anteil des zentralen Clusters berechnet. Dies hat zur Folge, daß es aufgrund der Reichweite von Störungen, die schon diskutiert wurde, keine Auswirkungen der Ränder des Clusters auf die Spektren gibt.

Weiter zeigt Abbildung 5.12 die lokale Zustandsdichte einer solchen 2×2 Insel sowie die lokale Zustandsdichte der idealen Oberfläche. Die lokale Zustandsdichte der Insel setzt sich aus den lokalen Zustandsdichten der vier Elementarzellen, die die Insel bilden, zusammen. Der Untergrund ist in der Darstellung der Zustandsdichten nicht enthalten, da die Zellen unterhalb der Insel schon fast die Volumenzustandsdichte erreicht haben. In den Photoemissionsspektren ist der Anteil enthalten. Der Effekt ist hier deutlich besser zu sehen als in den Photoemissionsspektren, jedoch muß beachtet werden, daß die Photoemissionsspektren nur eine 25%ige Bedeckung haben. Insbesondere bei -0.5eV tritt bei

5.2. SPEKTREN VON TISE_2 CLUSTERN

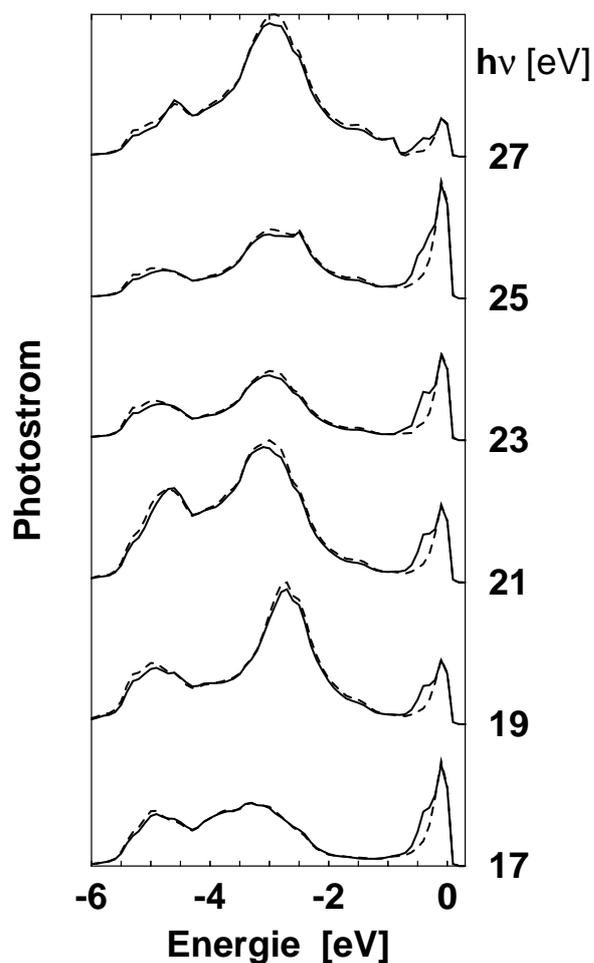


Abbildung 5.7: Photoemissionsspektren einer mit Inseln (25%) bedeckten Oberfläche (durchgezogene Linien) im Vergleich zur idealen Oberfläche (gestrichelte Linien).

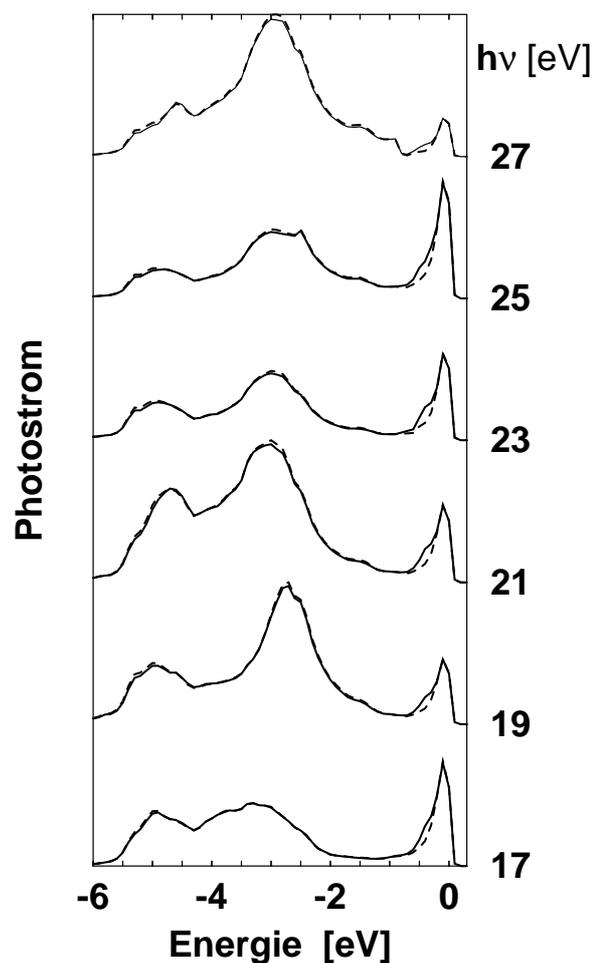


Abbildung 5.8: Photoemissionsspektren einer mit Inseln (12,5%) bedeckten Oberfläche (durchgezogene Linien) im Vergleich zur idealen Oberfläche (gestrichelte Linien).

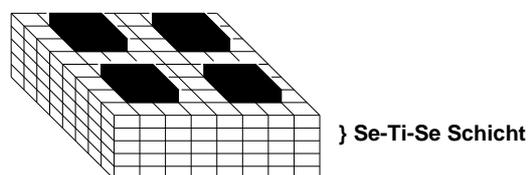


Abbildung 5.9: Skizze der geometrischen Anordnung der Inseln zu Abb. 5.7.

5.2. SPEKTREN VON TISE_2 CLUSTERN

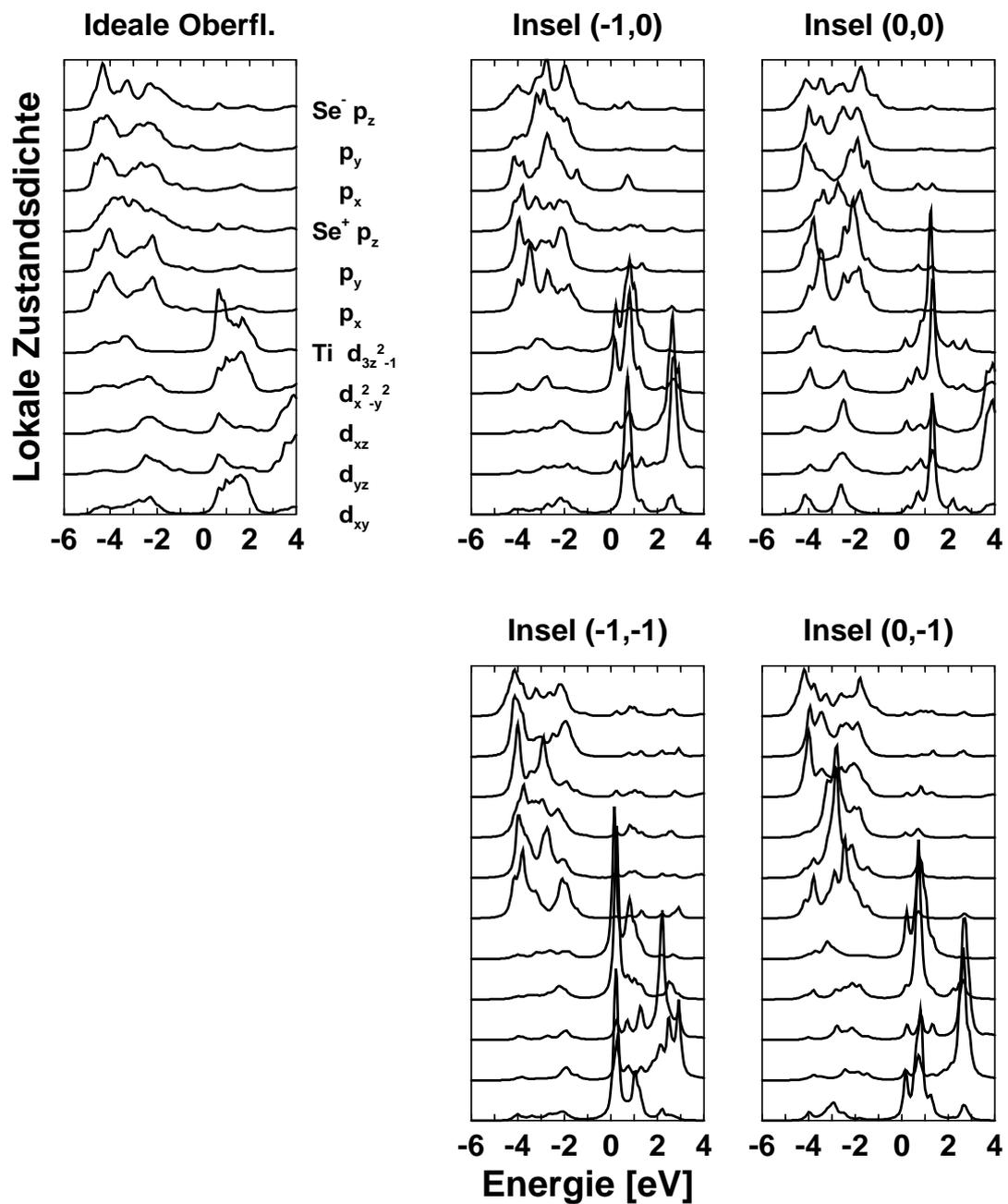


Abbildung 5.10: Lokale orbitalaufgelöste Zustandsdichten der Elementarzellen der Insel im Vergleich mit denen einer Elementarzelle der idealen Oberfläche.

5.2. SPEKTREN VON TiSe_2 CLUSTERN

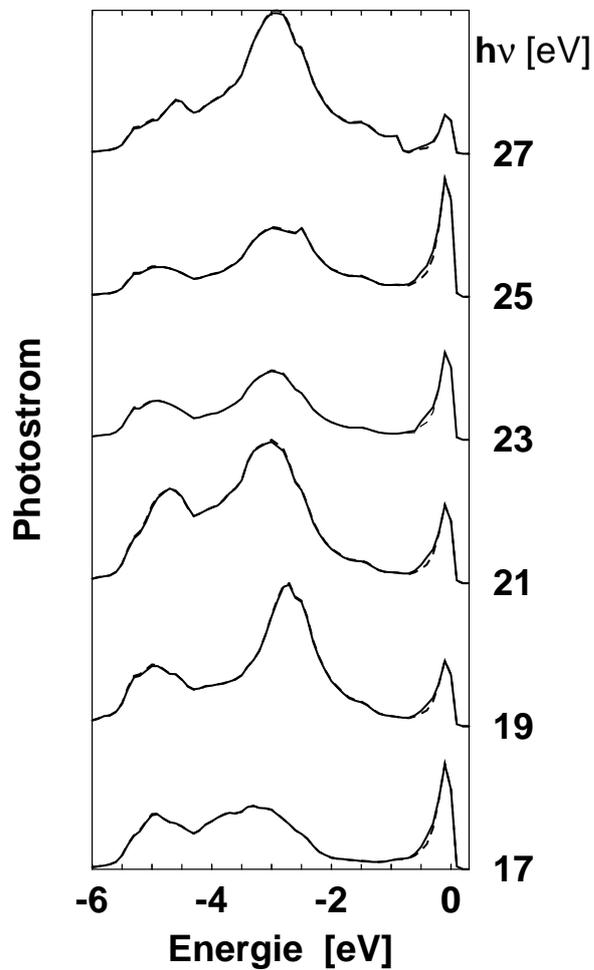


Abbildung 5.11: Photoemissionsspektren einer mit Inseln (6,25%) bedeckten Oberfläche (durchgezogene Linien) im Vergleich zur idealen Oberfläche (gestrichelte Linien).

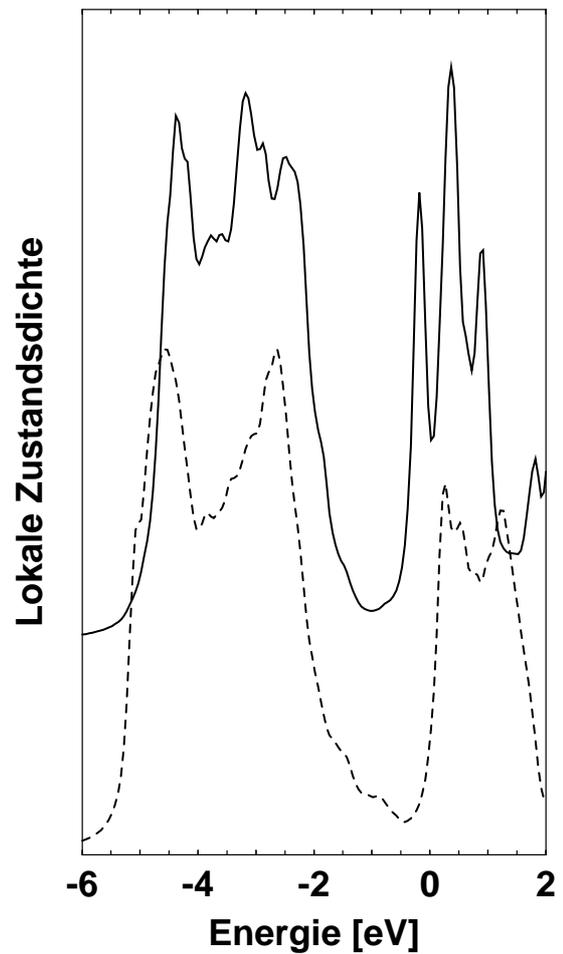


Abbildung 5.12: Mittlere Zustandsdichte einer 2×2 TiSe_2 Insel auf einer TiSe_2 Oberfläche (durchgezogene Linie) im Vergleich zur idealen Oberfläche (gestrichelte Linien).

5.2. SPEKTRUM VON TISE₂ CLUSTERN

den Spektren mit Inselbedeckung ein weiterer Peak auf. Dieser ist mit den freien ins Vakuum herausragenden Orbitalen der Inselkanten zu erklären.

Abbildung 5.10 zeigt die orbitalaufgelösten Zustandsdichten der 4 Elementarzellen, die eine Insel bilden sowie die orbitalaufgelösten Zustandsdichten einer Elementarzelle der idealen Oberfläche. Betrachtet man die Änderungen bei ca -0.5eV , so ergibt sich, daß der eben erwähnte Peak im Photoemissionsspektrum (Abbildung 5.7) im wesentlichen auf die Titan $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} Orbitale zurückzuführen ist. In der Zustandsdichte verschieben sich die Peaks dieser Orbitale von oberhalb der Fermienergie zu tieferen Energien. Diese Orbitale zeigen bei einer Insel an der Kante als *dangling bonds* ins Vakuum. Ein *dangling bond* ist ein Orbital, welches im idealen Kristallgitter eine Bindung eingeht, jedoch in einem System mit gestörter Geometrie keinen Bindungspartner hat. Da die vier Elementarzellen der Insel jeweils an verschiedenen Seiten keine Nachbarn haben, sind auch die jeweiligen Zustandsdichten verschieden. Unter Beachtung der Form der Elementarzelle (Abbildung 2.2) ist der Effekt dieser *dangling bonds* vor allem bei den Titanorbitalen der Positionen $(-1, -1)$ und $(-1, 0)$ besonders stark, da hier die Inselkante genau an den Titanatomen liegt. Die beiden anderen Teile der Insel (Positionen $(0, 0)$ und $(0, -1)$) zeigen dieses extreme Verhalten nicht, da der Abstand vom Vakuum zu den Titanorbitalen wesentlich größer ist. Mit abnehmender Bedeckung nimmt auch dieser Peak ab, wie den Abbildungen 5.8 und 5.11 zu entnehmen ist, da im betrachteten System auch weniger Elementarzellen mit „verschobener“ Zustandsdichte vorhanden sind, oder anders ausgedrückt, es gibt im System weniger *dangling bonds*. Ab einer Bedeckung von 12,5% ist dieser Peak recht gut zu erkennen. Die Abbildungen zeigen die Photoemissionsspektren von Oberflächen, die mit 12,5% bzw. 6,25% Inseln belegt sind. Alle Prozentangaben der Inselbedeckung wurden als Verhältnis der durch die Inseln bedeckten Oberfläche zur gesamten Oberfläche des Clusters berechnet. Auch bei den Rechnungen für diese kleineren Bedeckungsraten wurde dasselbe Verfahren wie oben ausgeführt verwendet, d.h. es wurde bei 9 Clustern nur der mittlere berücksichtigt.

5.2.3 Stufe

Abbildung 5.13 zeigt die Photoemissionsspektren an einer Oberfläche mit Stufe. Die Stufenkante verläuft dabei entlang der y-Achse und ist selentermiiniert, womit als *dangling bonds* vor allem die p_x Orbitale der Selen⁺ Atome⁸ auftreten. Daher ist der Einfluß in den Spektren auch bei den tieferen Energien, besonders um -3eV , sehr deutlich, da hier das Selen p_x Band liegt, bzw. die Zustandsdichte ihre Maxima hat. Da die Titan d -Orbitale an dieser Stelle weiter von der Stufenkante entfernt liegen, ist ihr Einfluß gering, so daß kaum Unterschiede im Photoemissionspektrum nahe der Fermikante zu sehen sind.

Als Vergleich dazu zeigt Abbildung 5.14 die *gespiegelte* Geometrie, d.h. die titanterminierte Stufenkante. Hier sind die dominierenden *dangling bonds* vor allem die Titan

⁸Das sind die Atome direkt an der Oberfläche.

5.2. SPEKTREN VON TiSe_2 CLUSTERN

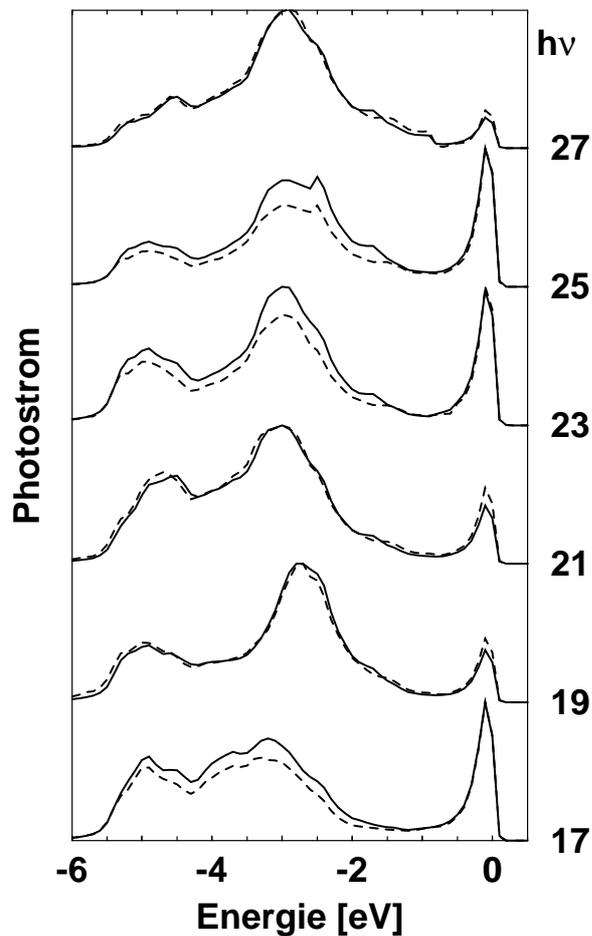


Abbildung 5.13: Photoemissionsspektren an einer Oberfläche mit selenterminierter Stufe (durchgezogene Linien) im Vergleich zur idealen Oberfläche (gestrichelte Linien).

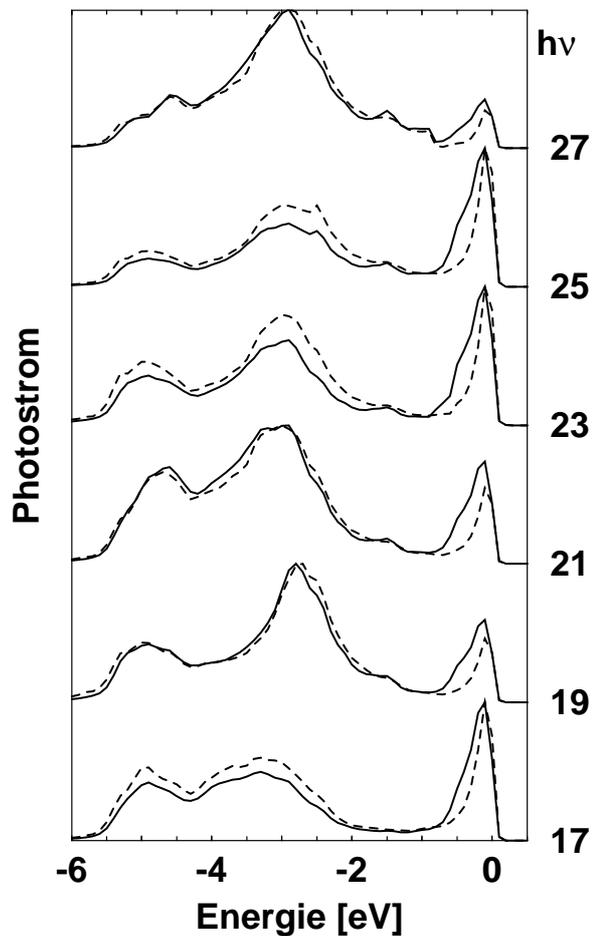


Abbildung 5.14: Photoemissionsspektren an einer Oberfläche mit titanterminierter Stufe (durchgezogene Linien) im Vergleich zur idealen Oberfläche (gestrichelte Linien).

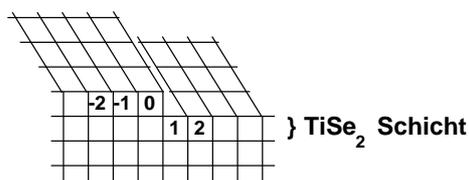


Abbildung 5.15: Skizze der Geometrie einer Stufenkante, die Zahlen verweisen auf den Index in Abb. 5.16.

5.2. SPEKTREN VON TISE₂ CLUSTERN

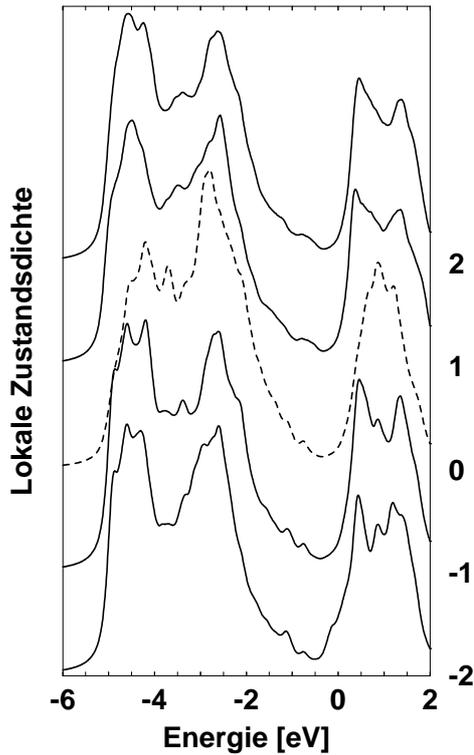


Abbildung 5.16: Lokale Zustandsdichten der Oberflächenelementarzellen über eine selenterminierte Stufenkante, die gestrichelte Kurve zeigt die Zelle mit den *dangling bonds*.

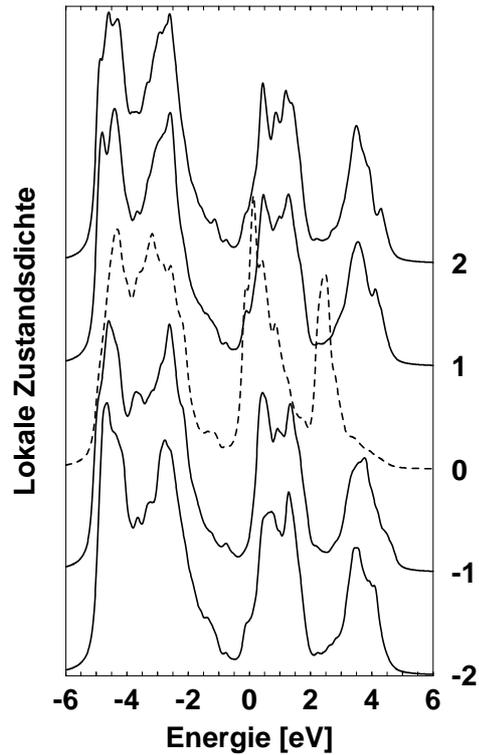


Abbildung 5.17: Lokale Zustandsdichten der Oberflächenelementarzellen über eine titanterminierte Stufenkante, die gestrichelte Kurve zeigt die Zelle mit den *dangling bonds*.

d-Orbitale, insbesondere $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} . Die dazugehörigen Peaks in der Zustandsdichte liegen bei der idealen Oberfläche kurz oberhalb der Fermienergie und dispergieren an der Stufenkante zu tieferen Energien, was zu einem neu auftretenden Peak nahe der Fermikante im Photoemissionsspektrum führt. Die zu diesen Spektren gehörigen Zustandsdichten sind in den Abbildungen 5.16 und 5.17 dargestellt. Rechts ist der Index entlang der Kristall-x-Achse von $-2 \dots 2$ angegeben, der für den Fall der selenterminierten Stufe in Abbildung 5.15 skizziert ist. Dabei sind die Elementarzellen $-2 \dots 0$ zur oberen Stufenebene gehörig, die Elementarzellen -1 und -2 zur unteren Stufenebene. Bei der anderen Stufenkante, siehe Abbildung 5.17, gehören die Elementarzellen an den x-Orten $0 \dots 2$ zur oberen Stufenebene, die -1 und -2 zur unteren. Die mit 0 gekennzeichneten Kurven, die in den beiden Abbildungen gestrichelt sind, stellen jeweils die Kantenelementarzelle mit den *dangling bonds* dar.

Die Photoemissionsspektren enthalten die Anteile aus den fünf Elementarzellenstapeln,

5.2. SPEKTREN VON TiSe_2 CLUSTERN

die jeweils unter den fünf hier beschriebenen Oberflächenzellen liegen. Die Tiefe des Kristallcluster beträgt dabei 3 bzw. 4 Ebenen TiSe_2 je nach Stufenseite.

5.2.4 Tieftemperaturphase

Abbildung 5.18 zeigt die Photemissionsspektren eines $10 * 10 * 4$ TiSe_2 Clusters der Tieftemperaturphase, d.h. mit ausgeprägter CDW. Es ist der summierte Photostrom der inneren $2 * 2 * 4$ Elementarzellen aufgetragen. Dazu ist in derselben Abbildung zum besseren Vergleich mit den gestrichelten Linien der Photostrom derselben Elementarzellen desselben Clusters jedoch ohne Ladungsdichtewelle eingezeichnet. Wie bei den experimentellen Messungen von Anderson[14] zeigt sich auch hier nahe der Fermienergie eine deutliche Änderung des Photostroms. Die Photoströme des Tieftemperaturclusters sind in diesem Bereich stärker, insbesondere bei einer Photonenenergie von 21eV. Für diese Tieftemperaturrechnung wurde $k_B T = 2.6\text{meV}$ verwendet.

5.2. SPEKTREN VON TiSe_2 CLUSTERN

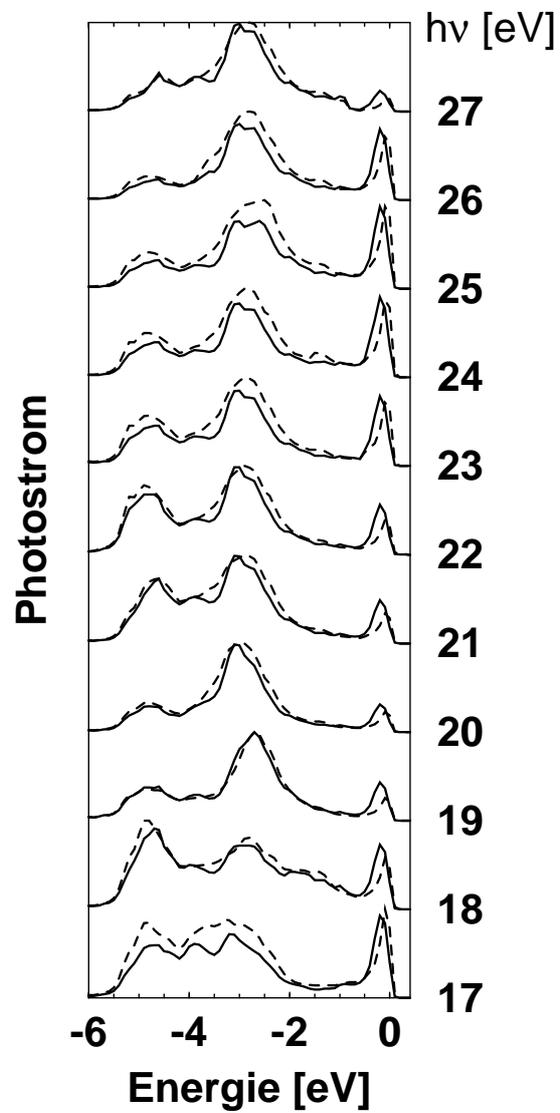


Abbildung 5.18: Photoemissionsspektren der 4 verschiedenen Elementarzellen eines $10 * 10 * 4$ TiSe_2 Clusters mit CDW (durchgezogene Linien) und ohne CDW (gestrichelte Linien).

Kapitel 6

Tunnelmikroskopie

Die *Rastertunnelmikroskopie*, im Englischen *scanning tunneling microscopy* (STM), ist eines der neueren experimentellen Verfahren zur Analyse von Oberflächenstrukturen. Es ist die erste direkte Methode, mit der dreidimensionale Strukturen auf atomarer Skala im Ortsraum analysiert werden können. Insbesondere können mit der Rastertunnelmikroskopie auch nichtperiodische Systeme untersucht werden. Dies ist die Motivation dieses Kapitels, Rastertunnelmikroskopiebilder theoretisch mit Hilfe der im Ortsraum aufgelösten Greenschen Funktion des Kapitels 3 zu berechnen.

Beim STM-Experiment wird im Vakuum eine feine metallische Spitze, die im Idealfall einatomig ist, in Nähe der Oberfläche der Probe entlanggeführt. Dabei wird zwischen der Probe und der Spitze eine Spannung angelegt und der Strom gemessen, der durch das Tunneln von Elektronen durch die Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe entsteht. Diese Potentialverteilung ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

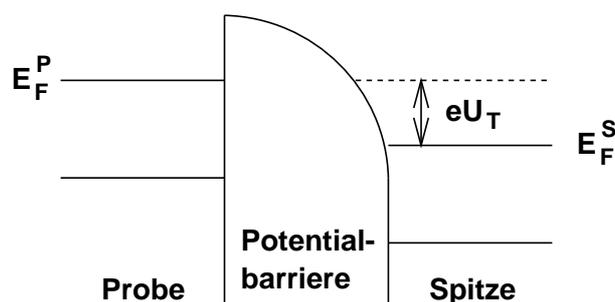


Abbildung 6.1: Die Lage der Potentiale und der Potentialbarriere beim STM, Spitze und Probe sind hier aus demselben Material gewählt. U_T - angelegte Tunnelspannung, E_F^S - Fermienergie der Spitze, E_F^P - Fermienergie der Probe.

Die typischen Abstände zwischen Spitze und Probe liegen im Bereich weniger Å. Im experimentellen Bereich ist das Herstellen von einatomigen Spitzen schon fast ein eigenes Arbeitsgebiet geworden. Nicht so perfekte Spitzen bestehen aus einem Cluster, dem wenige Atome angehören. Die angelegte Spannung, die sogenannte Tunnelspannung U_T , liegt im Bereich weniger Volt. Je nach Vorzeichen der Spannung werden besetzte oder unbesetzte Zustände gemessen. Es wird bei der Rastertunnelmikroskopie zwischen zwei verschiedenen Formen unterschieden.

6.1. STM-BILDER

- Im *constant-current mode* wird beim Abfahren der Probenoberfläche in der xy -Ebene der Abstand Spitze—Probe immer so nachgeregelt, daß der gemessene Tunnelstrom I_T konstant bleibt. Es wird dann der Abstand Spitze-Probe aufgetragen. Ein so erzeugtes Bild entspricht dann einer Profildarstellung der Fläche der konstanten lokalen Zustandsdichte an der Fermienergie E_F .
- Im *constant-distance mode* wird beim Abfahren der Probenoberfläche der Abstand von der Spitze zur Probe konstant gehalten. Der gemessene Strom I_T wird dann gegen die xy -Ebene aufgetragen. Konstanter Abstand ist hier so zu verstehen, daß der initiale Abstand zwischen Spitze und Probe festgehalten wird. Treten zum Beispiel Inseln, Versetzungen oder Stufen auf der Oberfläche auf, so ändert sich dieser Abstand, die absolute Höhe der Spitze gegen die *Solloberfläche* hingegen bleibt konstant. STM-Bilder des *constant-distance mode* zeigen die Zustandsdichte an der Probenoberfläche.

Ziel dieses Kapitels ist es, *großflächige* STM-Bilder, genauer Oberflächenzustandsdichten zu berechnen, unter der Randbedingung, daß die zugrunde liegende Oberfläche beliebig modelliert werden kann. Mit *großflächig* sind hier Oberflächen von bis zu $100 * 100 \text{Å}^2$ gemeint. Insbesondere ist auch in diesem Abschnitt Periodizität im jeweils betrachteten System nicht notwendig. Es wird hier auf die Theorie zur Berechnung von Tunnelströmen von Bardeen[32] und Tersoff und Hamann[33] zurückgegriffen.

6.1 STM-Bilder

Für kleine Spannungen U_T haben Tersoff und Hamann die Theorie zur Berechnung des Tunnelstromes bzw. der Oberflächenzustandsdichte für reale Oberflächen und Spitzen ausgeführt. Es werden in diesem Abschnitt Berechnungen für den *constant-distance mode* durchgeführt. Für den Tunnelstrom gilt in erster Ordnung

$$I_T = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U_T \sum_{\mu, \nu} |T_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) . \quad (6.1)$$

Dabei ist $T_{\mu\nu}$ das *Tunnelmatrixelement* zwischen dem Probenzustand ψ_μ und dem Spitzenzustand ψ_ν ohne angelegte Tunnelspannung und E_F die Fermienergie des gesamten Systems. Bardeen [32] hat gezeigt, daß diese Elemente folgendermaßen berechnet werden können

$$T_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega_S} d^2\vec{S} \cdot (\psi_\mu^\dagger \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^\dagger) . \quad (6.2)$$

Das Integrationsgebiet Ω_S des Oberflächenintegrals kann jede beliebige Oberfläche sein, die vollständig in der Vakuumregion zwischen Spitze und Probe liegt und diese trennt. Das Berechnen dieser $T_{\mu\nu}$ ist sehr komplex und wird hier nicht weiter verfolgt.

6.1. STM-BILDER

Es wird im weiteren eine perfekte Punktspitze angenommen, und die Wellenfunktion der Spitze wird lokalisiert gewählt, wie es bei der Basis des in dieser Arbeit für TiSe₂ gewählten Hilbertraums der Fall ist. Damit ergibt sich für den Ort \vec{r}_0 der Probe die Näherung

$$I_T \approx \frac{\hbar^2}{2m} e^2 U_T \sum_{\mu} |\psi_{\mu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) . \quad (6.3)$$

Dabei ist $\delta(E_{\nu} - E_F)$ nichts anderes, als die lokale Zustandsdichte an der Fermienergie unterhalb der Spitze.

Statt dieser hier verwendeten Näherung für die Tunnelmatrixelemente $T_{\mu\nu}$ gibt es noch andere Möglichkeiten. Eine genauere Berechnung dieser Elemente mit Hilfe von Greensfunktionen wird von Doyen, Drakova und Scheffler[34] verwendet. Jedoch verwenden diese Rechnungen ein Halbraummodell und stellen so entsprechende Anforderungen an die Periodizität des Systems. Genau auf diese Voraussetzungen an das System wird bei den Clusterrechnungen dieser Arbeit verzichtet. Lukas, Morawitz und Mitarbeiter[36] verwenden eine Streumatrixmethode, mit der dann aufbauend auf Gleichung 6.1 der Tunnelstrom bestimmt wird.

Damit ergibt sich mit Gleichung 3.22 auf Seite 17 für die Oberflächenzustandsdichte bzw. den Tunnelstrom $I_T(\vec{r})$

$$I_T(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} e^2 U_T n(E_F, \vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} e^2 U_T \sum_{\alpha_i, \vec{R}_i} N_{\alpha_i}(E_F, \vec{R}_i) |\psi_{\alpha_i}(\vec{r} - \vec{R}_i)|^2 . \quad (6.4)$$

Diese Größe wird in zwei Schritten berechnet:

1. Zunächst werden mit der *Fenstertechnik*, beschrieben in Abschnitt 3.4, die notwendigen Matrixelemente der Greenschen Funktion für die gesamte Oberfläche berechnet.
2. Mit Hilfe der Wellenfunktionen $\psi_{\alpha_i}(\vec{r} - \vec{R}_i)$, die aus Clementi-Roetti Daten¹ bestimmt werden, wird nach Gleichung 6.4 die Oberflächenzustandsdichte bei gegebenem Abstand z_0 zur Oberfläche berechnet.

Die Abbildung 6.2 zeigt die berechnete Oberflächenzustandsdichte, also ein STM-Bild im *constant-distance mode*, eines Ausschnittes² eines idealen $24 * 24 * 2$ TiSe₂ Clusters. Im Prinzip müßte für die Berechnung der gesamten Oberfläche des Clusters für jede der 576 Elementarzellen das Rekursionsverfahren auf ein entsprechendes Fenster angewendet werden. Zerlegt man das gesamte Cluster jedoch in die Fenster, es wurden hier Fenster der Größe $8 * 8 * 2$ verwendet, so sind viele dieser Fenster in ihrer Konfiguration identisch. Damit kann die Anzahl der Fenster reduziert werden, da bei der Fenstertechnik

¹vgl. Anhang A.2

²Es wurde der gesamte Cluster berechnet, jedoch zur besseren Darstellung nur ein Ausschnitt abgebildet.

6.1. STM-BILDER

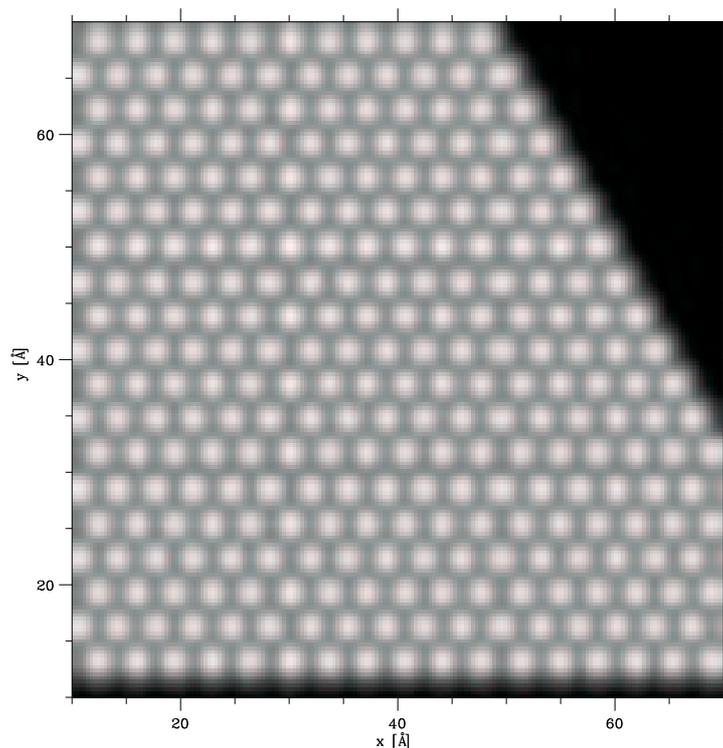


Abbildung 6.2: Ausschnitt der Oberflächenzustandsdichte bei $z_0 = 0.6\text{\AA}$ eines idealen $24 * 24 * 2$ TiSe_2 Clusters. Die Graustufenskala ist so gewählt, daß Zonen hoher Dichte heller sind; am unteren Rand und oben rechts ist der Cluster durch Vakuum begrenzt.

gleiche Konfigurationen des Fensterclusters zu gleichen Ergebnissen in der Greenschen Funktion führen. So reicht es für eine ideale beliebig große Oberfläche aus, die Elemente der Greenschen Funktion der mittleren Elementarzelle des Fensters zu berechnen. In dem $24*24*2$ Cluster gibt es 324 solcher *idealen* Elementarzellen. Auch an den Rändern treten einige Konfigurationen mehrfach auf. Dieses Ausnutzen der Geometrie beschleunigt die Berechnungen der Greenschen Funktion unter Verwendung der Fenstertechnik stark.

6.1.1 Oberflächenzustandsdichte und CDW

Nach derselben Methode kann auch ein Cluster der Tieftemperaturphase des TiSe_2 berechnet werden. Die Abbildung 6.3 zeigt eine komplexere Struktur. Es handelt sich um ein $21 * 21 * 2$ TiSe_2 Cluster der Hochtemperaturphase, dessen mittlerer $10 * 10 * 2$ Teilcluster in die Tieftemperaturphase versetzt worden ist. Die Abbildung zeigt die Oberflächenzustandsdichte an der Fermienergie bei einem Abstand von 0.6\AA über der obersten Se-

6.1. STM-BILDER

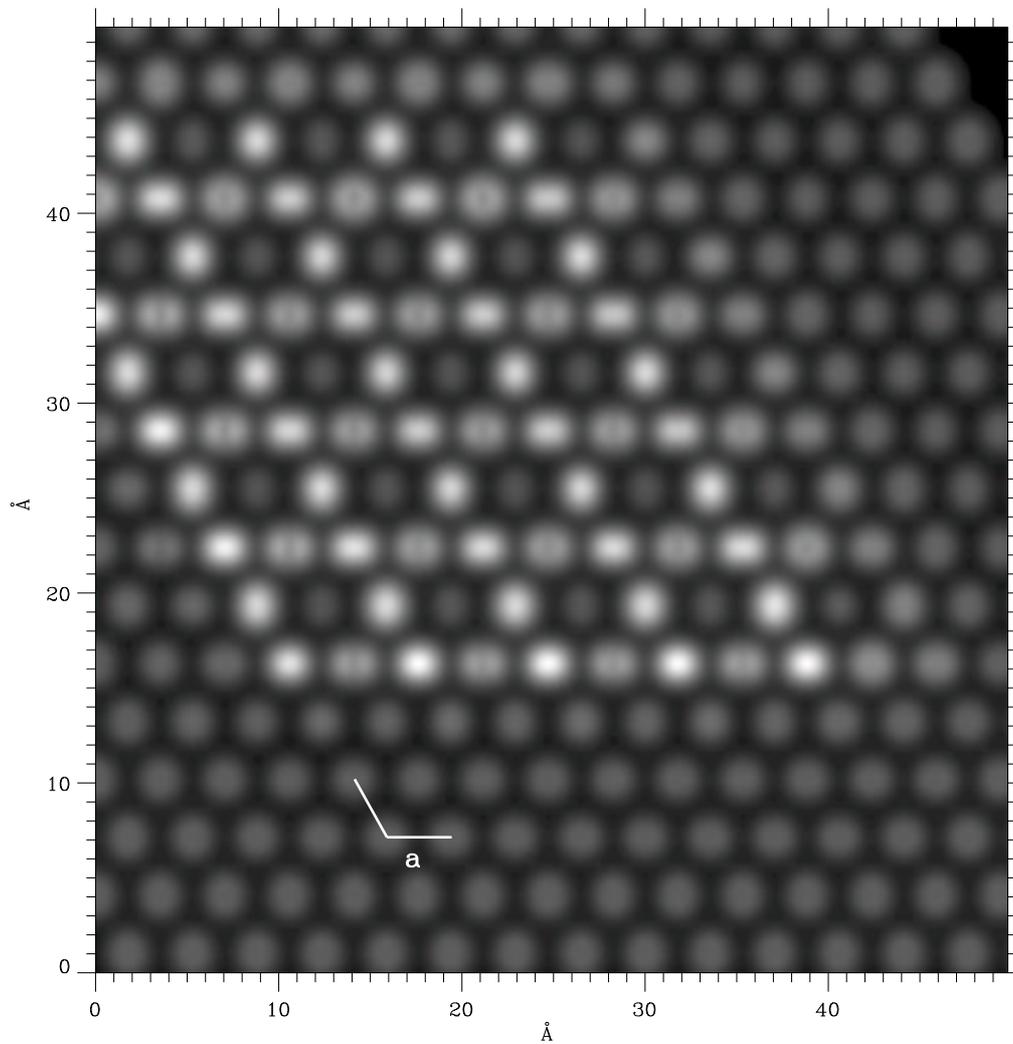


Abbildung 6.3: Oberflächenzustandsdichte eines $21 \times 21 \times 2$ -TiSe₂ Clusters in den ein $10 \times 10 \times 2$ Teilcluster mit CDW eingesetzt ist. Die Graustufenskala ist so gewählt, daß Zonen hoher Dichte heller sind.

6.2. ZUSTANDSDICHTEN EINER STM-PROBE

lenebene. In dem $10 * 10 * 2$ Teilcluster ist eine Ladungsdichtewelle vorhanden. Dabei wurde der Hamiltonoperator in Analogie zu den Gleichungen 4.42 und 4.44 definiert. Für das Phasengemisch wurde eine Einstufennäherung verwendet, d.h. der Wechsel zwischen Bereichen der Hoch- bzw. Tieftemperaturphase im Cluster wird durch eine Θ -Funktion beschrieben. Der CDW-Anteil wird also nur dann hinzugefügt, wenn beide Orbitale i und j zu Elementarzellen der Tieftemperaturphase gehören. Die $2a * 2a$ Oberflächenüberstruktur in der Tieftemperaturphase ist in Abbildung 6.3 gut zu sehen. Der Bereich der Tieftemperaturphase entspricht den experimentellen STM-Bildern von Slough et al.[15] und Garnaes et al.[16]. In Abbildung 6.3 ist auch die Verschiebung der Atome durch den strukturellen Phasenübergang im Bereich des Tieftemperaturclusters berücksichtigt, allerdings sind die Auslenkungen ($\approx 0.4\%a$ für Selen) sehr gering.

6.2 Zustandsdichten einer STM-Probe

Ziel dieses Abschnittes ist es, das Verhalten der Zustandsdichte einer STM-Probe mit Spitze in Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung zu untersuchen, und insbesondere die Anwendung des Rekursionsverfahrens aufzuzeigen. Es wird dabei eine Spitze aus TiSe_2 auf einer TiSe_2 Probe berechnet. Das gesamte System eines solchen Experiments kann durch zwei Teilsysteme, die Spitze und die Probe sowie deren Wechselwirkung untereinander beschrieben werden. Dabei werden die Einflüsse der sonstigen Meßapparatur und der Umwelt³ vernachlässigt. Die hier verwendete Spitze besteht setzt sich aus mehreren Atomen zusammen⁴. Der Hamiltonoperator des gesamten Systems setzt sich folgendermaßen zusammen

$$\widehat{H}^G = \widehat{H}^{Probe} + \widehat{H}^{Spitze}(U_T) + \widehat{H}^{WW} . \quad (6.5)$$

Es wird dieselbe Basis wie in den vorherigen Kapiteln für TiSe_2 verwendet. Die Berechnung der *ungestörten* Anteile von \widehat{H}^G ist die gleiche. Die Abhängigkeit von $\widehat{H}^{Spitze}(U_T)$ von der angelegten Tunnelspannung U_T ergibt sich zu

$$\underline{H}^{Spitze}(U_T) = \underline{H}^{Spitze}(0) + U_T \underline{S} , \quad (6.6)$$

wobei $\underline{H}^{Spitze}(0)$ wie bei einem ungestörten Cluster berechnet wird. Der Hamiltonoperator \widehat{H}^{WW} ergibt sich hier in guter Näherung aus dem Hamiltonoperator für ein reines TiSe_2 Cluster durch die $\frac{d_{ij}^{(0)2}}{d_{ij}}$ Näherung der verwendeten Matrixelemente, die in Gleichung 4.43 schon eingeführt wurde. Die veränderten Abstände zwischen Spitze und Probe im Vergleich zum idealen Kristall werden so berücksichtigt. Abbildung 6.1 stellt die Potentialverteilung an der Spitze schematisch dar. Da bei den Rechnungen sowohl die Probe

³Es wird Vakuum angenommen.

⁴Die Spitze wird hier nicht durch eine einzige s-Wellenfunktion genähert, wie man es sonst oft in der Literatur findet.

6.2. ZUSTANDSDICHTEN EINER STM-PROBE

Abbildung 6.5 zeigt die Zustandsdichte der Elementarzelle unterhalb der STM-Spitze bei Tunnelspannungen U_T zwischen 0.0 V und 2.6 V. Besonders oberhalb von 2eV sind starke Dispersionen der Zustandsdichtepicks zu erkennen. Auch der Peak leicht oberhalb der Tunnelspannung ist leicht dispersiv. Die bei $E = 0\text{eV}$ beginnende senkrechte Linie zeigt die Fermienergie der Probe; die schräg nach oben-rechts verlaufende Linie skizziert die Lage der Fermienergie der Spitze mit zunehmender Tunnelspannung.

Durch Analyse der nach einzelnen Orbitalen aufgelösten lokalen Zustandsdichte können die bereits erwähnten starken Dispersionen einzelnen Orbitalen zugeordnet werden. Der Einfluß der Tunnelspannung ist auf die Titanorbitale d_{yz} und d_{xz} besonders stark, wie in Abbildung 6.6 dargestellt. Die nur in der Ebene liegenden Orbitale d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ werden kaum beeinflusst, da deren Zustandsdichte fast keine Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung zeigt. Es gibt in der betrachteten Elementarzelle zwei Selenatome, von denen eines der simulierten STM-Spitze nahe liegt. Dieses ist in der Darstellung der nach Orbitalen aufgelösten lokalen Zustandsdichte mit Se_- benannt. Diese Zustandsdichten der Selenorbitale zeigt Abbildung 6.7. Auch beim Selen ist ein Einfluß der Tunnelspannung auf die Zustandsdichte vor allem bei dem p_z Orbital nahe der STM-Spitze festzustellen. Insbesondere der Peak bei -3eV bildet sich mit zunehmender Tunnelspannung stärker aus. In den hier verwendeten Energieskalen ist $E_F = 0\text{eV}$.

6.2. ZUSTANDSDICHTEN EINER STM-PROBE

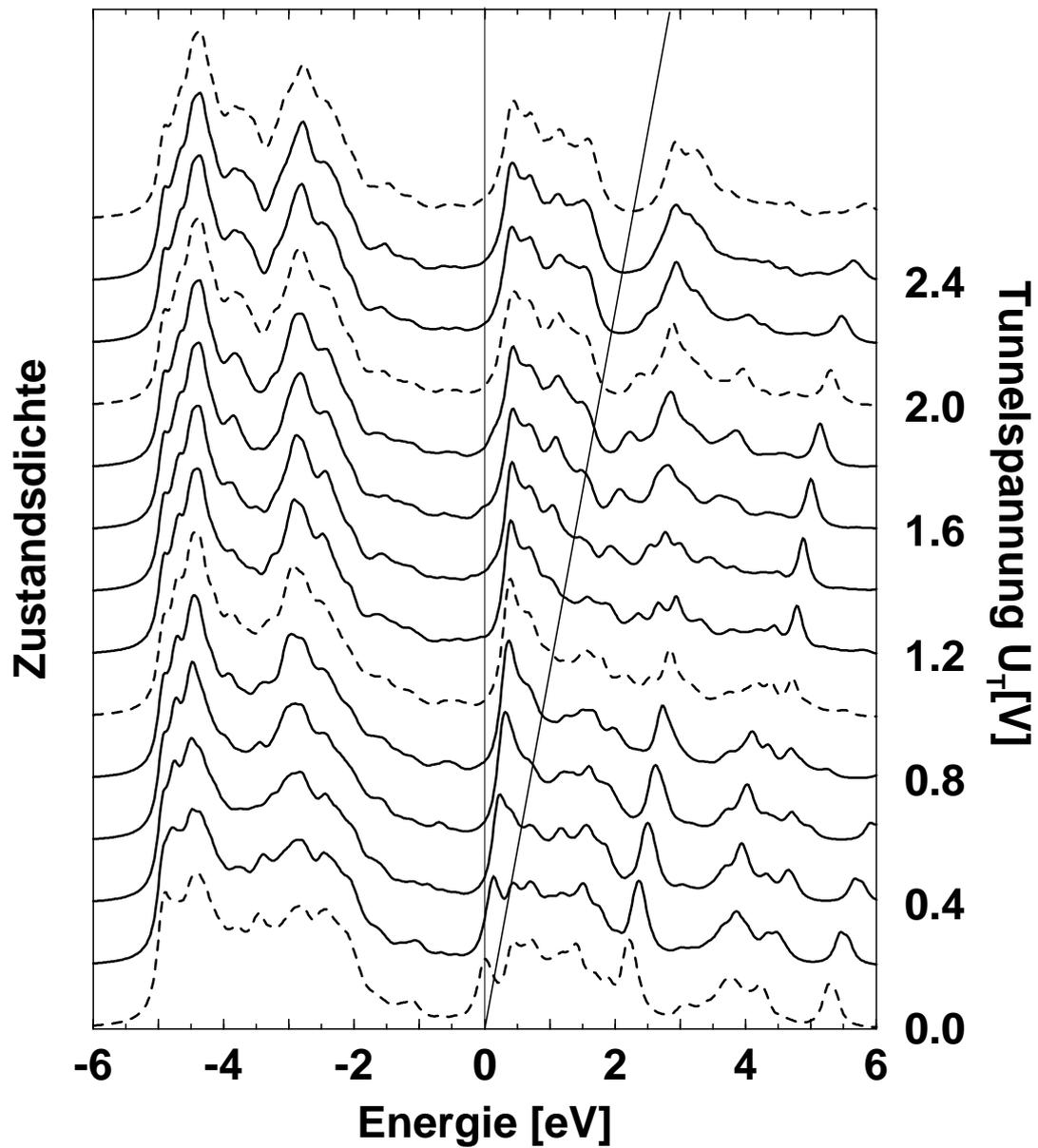


Abbildung 6.5: Zustandsdichte unterhalb der simulierten STM-Spitze bei verschiedenen Tunnelspannungen.

6.2. ZUSTANDSDICHTEN EINER STM-PROBE

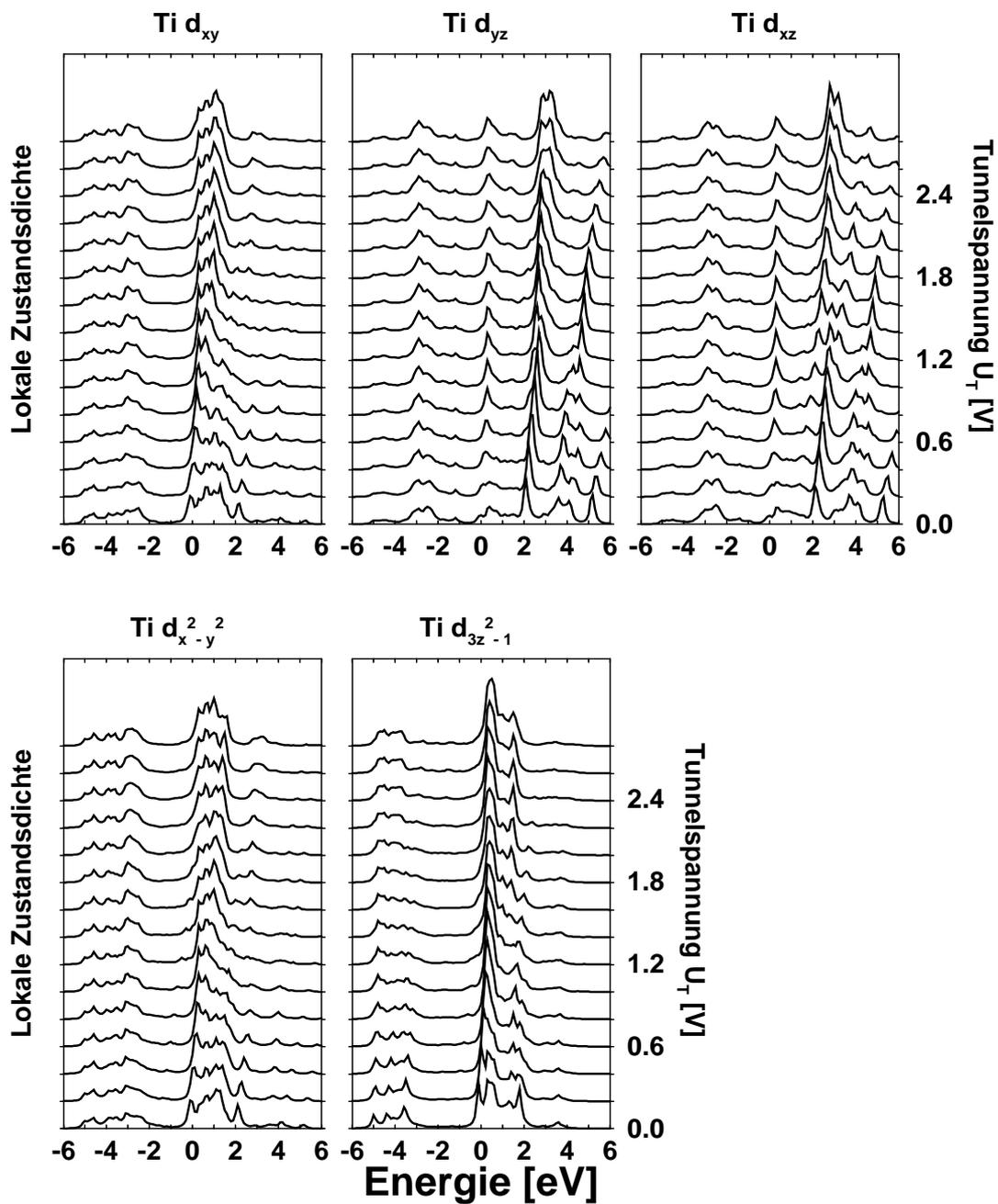


Abbildung 6.6: Orbitalaufgelöste Zustandsdichten unterhalb der simulierten STM-Spitze bei verschiedenen Tunnelspannungen für die Titanorbitale.

6.2. ZUSTANDSDICHTEN EINER STM-PROBE

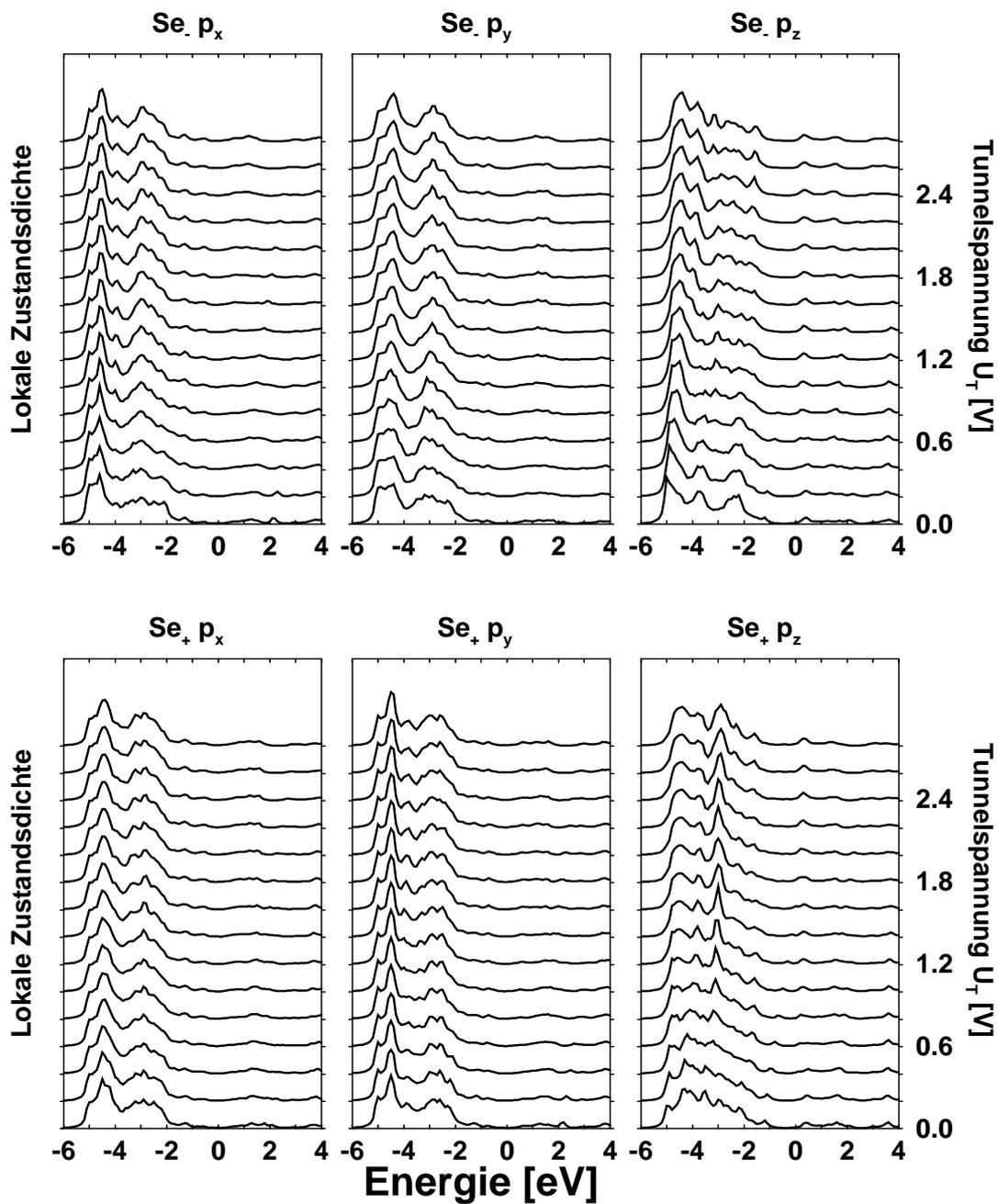


Abbildung 6.7: Orbitalaufgelöste Zustandsdichten unterhalb der simulierten STM-Spitze bei verschiedenen Tunnelspannungen für die Selenorbitale.

Kapitel 7

Numerik

Bei der Implementation der Algorithmen lagen die Schwerpunkte auf der Optimierung der Verfahren und der numerischen Stabilität der Programme. Die wesentlichen Programme sind im folgenden näher erläutert.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Clusterrechnungen sind auf Clusterebene trivial parallelisierbar; die Anwendung des Rekursionsverfahrens aus Kapitel 3 für verschiedene Cluster oder Elemente eines Clusters erfordert keine Prozesskommunikation. Bei der Erstellung der Software wurde darauf geachtet, daß möglichst **keine** systemspezifischen Eigenschaften einzelner Rechnersysteme in den Programmen verwendet wurden. Die Programme sind in FORTRAN 77 und Ansi-C geschrieben. Für das zentrale Code- und Datenmanagement ist jedoch ein modernes Unixsystem notwendig.¹ Im numerischen Bereich benötigt die Software keine weiteren Bibliotheken, es kann für einige Matrixoperationen die IMSL² genutzt werden, alternativ sind Ersatzcodes in der Software enthalten. Die Entscheidung, ob die IMSL genutzt werden soll, ist eine reine Frage der Performance, ob die IMSL auf dem Zielsystem schneller ist als die enthaltenen Ersatzcodes. Auf die Ergebnisse hat dies keinen Einfluß.

Die wesentlichen Programme, die für diese Arbeit geschrieben und verwendet wurden sind:

- SETALL ist das Programm zur Tridiagonalisierung einer Matrix. Es enthält auch die Codes zum Aufstellen der Überlapp- und Hamiltonmatrix für TiSe₂.
- DOS führt die Kettenbruchentwicklung mit Hilfe der Ausgabe von SETALL durch und berechnet so Zustandsdichtekurven.
- MATCH.RUN berechnet die Endzustände für die Photoemission. Dieses Programm stammt ursprünglich von J.Henk und wurde von A.Bödicker erweitert und in die Berechnungsformen dieser Arbeit eingebaut.
- PEM berechnet Photoemissionsspektren mit Hilfe der Ausgabe von SETALL und MATCH.RUN.

¹Hier wurde Solaris 2.x verwendet; auch andere Unixsysteme erfüllen die Voraussetzungen. Es ist dann ein Anpassen an die jeweiligen Systemspezifika notwendig.

²IMSL - Integrated Mathematical and Statistical Library; das ist eine kommerzielle Programmbibliothek.

7.1. ALLGEMEINE STRATEGIEN

- STMMAKE und STMCALC erzeugen Ortsdarstellungen von Elektronendichten. Die Verwendung von zwei Programmen ist historisch bedingt.

Zu diesen Hauptprogrammen kommen noch diverse kleinere Programme und Skripte, die darauf ausgelegt sind, das Verwalten der doch sehr umfangreichen Datenmengen zu automatisieren. Sie sind hier nicht näher ausgeführt, sondern dem Programmpaket zu entnehmen und für die Nutzung der oben erwähnten Programme nicht notwendig.

Im folgenden werden folgende Abkürzungen verwendet

FPO Fließkommaoperationen

INTOP Ganzzahloperationen

7.1 Allgemeine Strategien

Die zum Teil sehr kompakte formale Darstellung der Formeln in den vorherigen Kapiteln führt bei einer direkten Implementation zu Programmen mit extremen Rechenzeitanforderungen, die in der geforderten Form nicht zur Verfügung stehen.

Die effizienteste Methode ist eine algorithmische Behandlung des Problems in der Form, daß die Berechnungsvorschriften so implementiert werden, daß die Anzahl der auszuführenden Operationen minimiert wird. Hierbei ist aber darauf zu achten, daß der Aufwand für die Minimierung nicht den Rechenzeitgewinn überschreitet. Es ist also zunächst eine Analyse zu machen, welcher Programmteil wie lange dauert. Es gibt Teile, die extrem gut zu optimieren sind, die jedoch selbst in der ungünstigen Form z.B. nur 1% der Laufzeit benötigen. Selbst wenn diese Teile mit viel Arbeit um den Faktor 10 schneller werden, so ist die Auswirkung auf die gesamte Programmlaufzeit minimal, hingegen ist eine Optimierung um einige 10% bei einem anderen Teil des Programmes eventuell wesentlich effektiver.

Die Analyse des Laufzeitverhaltens geschieht üblicherweise mit dem sogenannten *Profiler* des Compilersystems. Es werden hier bewußt keine Compileroptionen oder Aufrufe für Compiler, Entwicklungsumgebung oder Profiler gegeben, da sich diese sehr schnell ändern. Als Beispiel sei erwähnt, daß im Laufe dieser Arbeit auf den Workstations des Instituts für Theoretische Physik die FORTRAN 77 Compilerversion bei 1.3 anging und heute bei 4.0 ist, die nächste Version ist schon angekündigt. Insgesamt wurden 8 Versionen verwendet. Die Unterschiede waren meist nicht sehr groß. Ähnliches gilt auch für die Compiler auf den Vektorrechnern der Firma Cray. Es ist daher bei weiterer Verwendung der für diese Arbeit entwickelten Programme zu empfehlen, die *aktuelle* Dokumentation der jeweiligen Entwicklungs- und Compilerumgebung des verwendeten Betriebssystems in bezug auf Optimierungsmöglichkeiten genauer zu lesen.

7.1. ALLGEMEINE STRATEGIEN

Inzwischen gehören leistungsfähige Workstations zur normalen Ausstattung. Parallel dazu werden Höchstleistungsrechner, z.B. Vektorrechner in zentralen Rechenzentren genutzt. Diese beiden Rechnertypen unterscheiden sich in ihrer Architektur grundlegend: Workstations sind meist sogenannte *Skalarrechner*, Höchstleistungsrechner haben oft Vektoreigenschaften. Dazu kommt in beiden Bereichen die Möglichkeit der Mehrprozessormaschinen.

Die Verteilung der Laufzeit auf einzelne Programmteile kann extrem von der verwendeten Architektur abhängen. Daher sollten Laufzeitanalysen auch auf allen geplanten Produktionssystemen stattfinden.

So ist es durchaus normal, daß eine Workstation (hier UltraSparc 1/140) in einigen Code-teilen schneller ist, als ein Vektorrechner (hier CRAY Y-MP J932 20-8192). Dieses Phänomen tritt hier vor allem im Programm SETALL bei der Konstruktion des Clusters auf.

Im Zusammenhang mit der Optimierung sei auch auf folgendes hingewiesen, die höchsten Optimierungsmöglichkeiten liefern nicht unbedingt den schnellsten Code und, was noch viel wesentlicher ist:

Je nach Wahl der Compileroptionen kann es zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Ursachen für letzteres sind :

1. Bei Rechnungen nahe der Rechengenauigkeit, z.B. Summationen, kann die Reihenfolge der Summation entscheidend sein, so gilt z.B. in einer normalen 4-Byte Fließkommadarstellung³ die Relation $1 = 1 + 10^{-10}$ **exakt**⁴. Durch Auswählen der Optimierung kann dem Compiler erlaubt werden, Summationsreihenfolgen zu vertauschen.
2. Durch automatisches Umstellen der Schleifenreihenfolge durch den Compiler kann es zu interessanten Nebeneffekten kommen. Dies ist insbesondere bei der Verwendung implizierter Deklarationen (in FORTRAN) und nicht sichergestellter Initialisierung von Variablen der Fall.
3. Compilerfehler. Sie sind selten und wurden im Verlauf der Arbeit schnell festgestellt. Sie lassen sich bei komplexen Programmen durch Vergleich der Ergebnisse von verschiedenen Rechnertypen feststellen.

Im Zusammenhang mit Sprachunterschieden zwischen verschiedenen Rechnertypen sei auf eine verwendete Spezialität der Firma SUN hingewiesen, die im Abschnitt 7.2.1 näher erläutert wird. Dort kann die Entwicklungsumgebung auch für FORTRAN-Programme automatisch den C-Preprozessor verwenden.

³Nach IEEE Standard 1003.9-1992

⁴Dies wird in Standardwerken zur numerischen Mathematik, z.B. Schwarz, *Numerische Mathematik*[37] näher erklärt.

7.2 Programme

7.2.1 Rekursionsverfahren

Das Programm SETALL besteht im wesentlichen aus zwei Teilen.

1. Das sogenannte *Setup* erzeugt die Matrizen und die Basis für den eigentlichen Rekursionslauf. Dieser Teil ist stark vom betrachteten System abhängig, da sowohl das Material wie die Geometrie des Clusters hier codiert sind. Es wird in diesem Programmteil zunächst die Clustergeometrie definiert und damit die Basis des verwendeten Hilbertraumes. Mit diesen Informationen wird dann mit Hilfe der Funktionen UEBERLAPP und TRANS die Überlapp- und die Hamiltonmatrix erzeugt. Diese beiden Funktionen berechnen zu gegebenen Orbitalen (Basiselementen) die jeweiligen Matrixelemente. Hier werden auch die eventuell verschiedenen Abstände, so wie sie z.B. bei den Rechnungen zur CDW vorkommen, berücksichtigt. Die aktuelle Fassung ist für Schichtkristalle mit einer 1T-CdJ₂ Struktur geschrieben. Die Berechnung der Matrixelemente an sich mit Hilfe der Parameter, die in dieser Arbeit jeweils angegeben sind, erfolgt mit den Slater-Koster-Formeln.
2. Die Berechnung der Rekursionskoeffizienten erfolgt mit dem Unterprogramm RESOLVENTE. Dieses benötigt als Eingabe lediglich die Matrizen, die Basis und das zu berechnende Element der Greenschen Funktion.

Aufgrund seiner Struktur kann der *Rekursionscode* leicht aus diesem Programm extrahiert werden und für andere Anwendungen genutzt werden. Um andere Materialien neben TiSe₂ zu berechnen, oder bei Verwendung einer anderen Basis, ist lediglich der erste Teil anzupassen.

Das Programm SETALL an sich ist in reinem FORTRAN 77 geschrieben. Bei der Implementation der Rekursionsmethode traten Probleme mit dem Durchreichen der Dimension der Matrizen in alle Unterrountinen auf. Diese Probleme sind zum Teil durch die Sprachstruktur von FORTRAN 77 gegeben, zum anderen stammen sie aus der Implementation der verwendeten Compiler. Als Lösung wurde der C-Preprozessor *cpp* zur Hilfe genommen. Damit wird in den Programmen der Befehlssatz des C-Preprozessors verwendet. Das Softwareentwicklungssystem der Firma SUN für das Betriebssystem Solaris 2.x unterstützt diese Möglichkeit ohne Erweiterungen. Der C-Preprozessor wird automatisch vor dem FORTRAN-Compiler aktiviert, wenn der Quellcodename auf „F“ endet. Auf anderen Systemen muß dieses manuell ausgeführt werden.

Der Rekursionscode erreicht auf einem MP-Rechner (CRAY Y-MP J932) bei 4 zur Verfügung stehenden CPU's üblicherweise einen Parallelisierungsgrad von ca. 80%, wobei das Berechnen der Matrizen vom Compiler kaum parallelisiert wird. Es wurde **keine**

7.2. PROGRAMME

manuelle Optimierung zur Parallelisierung vorgenommen, sondern lediglich der Cray-FORTRAN Compiler mit der *aggressive Autotasking* Option aufgerufen.⁵

In Kapitel 3.1 werden auf Seite 13 die Rekursionsbeziehungen in den Gleichungen 3.10 bis 3.12 angegeben. Es treten dort zwei Grenzfälle auf, $l = 0$ und $l = n - 1$, wobei n die Systemgröße sei. Da Vergleiche die Vektorisierung sowie Parallelisierung beeinträchtigen, wird in dem Programm hier einfach eine Summe von Nullen erzeugt, wobei sichergestellt wird, daß die Elemente außerhalb der Systemgröße 0 sind. Abgesehen von den Einflüssen der Optimierung ist die Ausführung der *Nullsummen* auf vielen System schneller, als in jedem Schritt die Entscheidung zu treffen, ob eine Ausnahme vorliegt. Auf den für die Rechnungen in dieser Arbeit verwendeten Systemen ist die Version mit der *Nullsumme* immer schneller.

In diesem Programm müssen oft zu einer Elementarzelle die Nachbarn bestimmt werden. Die Implementation in dieser Arbeit verwendet dafür keine Abstandsberechnung, sondern ein Referenzfeld, welches zu einem *Gitterort* durch Indexoperationen die Nachbarn ermittelt. Dieses ganzzahlige Referenzfeld wird beim Aufbau des Clusters im ersten Programmteil dynamisch mitgebaut. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß das entstehende logische Gitter invariant gegen Auslenkungen der Atome in Kristallen von ihren ideal Positionen ist. Auch ist es hiermit sehr einfach Fehlstellen, zusätzliche Atome oder Fremdatome in das Cluster einzubauen. Damit vereinfacht sich auch das Einbauen von Tieftemperaturdomänen in einen Cluster bzw. das Aufsetzen von Inseln auf die Clusteroberfläche.

7.2.2 Photoemission

Das Programm PEM berechnet Photoemissionsspektren für normale Emission (ΓA) nach den in Kapitel 5 angegebenen Formeln. Zunächst müssen mit SETALL alle benötigten Elemente der Greenschen Funktion berechnet werden. Des weiteren sind mit PEM die Endzustandswellenfunktionen (Endzustände) zu berechnen. Liegen diese Daten vor, wird mit PEM in einem Durchlauf ein EDC-Photoemissionsspektrum zu einer gegebenen Photonenenergie $\hbar\omega$ berechnet. Dabei werden zunächst alle benötigten Integrale der Übergangsmatrixelemente M_μ als Tabelle im Hauptspeicher angelegt. Anschließend werden die Summationen in „ μ, ν “, wie in Gleichung 5.11 auf Seite 45 dargestellt, durchgeführt. Der Grund für diese Reihenfolge der Berechnung ist die Laufzeitoptimierung des Programms. Das Bestimmen der Übergangsmatrixelemente M_μ dauert relativ lange. Wird zur Berechnung dieser Übergangsmatrixelemente die Näherung aus Gleichung 5.10 verwendet, so sind die \tilde{M}_μ nicht mehr vom Ort des Anfangszustandes im Cluster abhängig,

⁵Näheres dazu ist in der Online-Dokumentation der Cray und im *CF77 Optimization Guide, publication SG-3773* zu finden.

7.2. PROGRAMME

sondern nur vom Orbitaltyp. Damit sinkt die Anzahl der *verschiedenen* auftretenden Elemente M_μ , so daß eine Optimierung hier eine Beschleunigung in Abhängigkeit der Anzahl der verwendeten Schichten bringt. Bei 4 Schichten wird die Berechnung etwa um 40 mal schneller.

Exemplarisch für die Optimierung der Laufzeit durch Reduktion der benötigten FPO ist hier die Tabellierung der Ortskoordinaten der Atome ausgeführt. Diese werden zu Beginn des Laufes für ein Photoemissionsspektrum **einmal** berechnet. Es gilt $(\vec{R})_m = P_1(\vec{a}_1)_m + P_2(\vec{a}_2)_m + P_3(\vec{a}_3)_m + (\vec{\tau}_X)_m$. Dabei bezeichnet m die Komponente (x, y, z) , die \vec{a}_i und $\vec{\tau}_X$ die Gittervektoren bzw. Atompositionsvektoren (vgl. Kapitel 2) und P_i die ganzzahligen Kristallorte im Gitter.

Dies bringt in Abhängigkeit der gewünschten Energieauflösung eine Beschleunigung, denn die Berechnung des \vec{R}_m erfordert 18 FPO, beim Auslesen der jeweiligen Feldvariablen fallen jedoch nur 5 INTOP an. Je nach verwendeter Architektur bedeutet dies eine Beschleunigung um den Faktor 3 bis 8 an dieser Programmstelle. Der Gesamteffekt dieser Beschleunigung liegt hier allerdings nur bei ca 2%, jedoch ist dieses Beispiel übersichtlich.

Ähnliche Optimierungen lassen sich bei der Berechnung der \tilde{M}_μ vornehmen, die dann noch einmal einen Faktor 2 gebracht haben.

7.2.3 STM

Die Trennung in zwei Programme ist historisch bedingt. Das Programm STMMAKE erzeugt aus den Rekursionsdaten von SETALL zu einer vorgegebenen Energie die lokalen Zustandsdichten auf dem gewünschten Gitter. STMALC berechnet anschließend mit Hilfe dieser Daten und der Wellenfunktionen die Oberflächenelektronendichte, d.h. ein ideales STM-Image. Diese Programme sind numerisch nicht besonders aufwendig, so kann eine Workstation⁶ innerhalb weniger Minuten ein Image einer $100 * 100 \text{Å}$ oder größeren Oberfläche bei einer Auflösung von $\Delta x = \Delta y = 0.01 \text{Å}$ berechnen. Der komplizierte Teil ist bei komplexen Oberflächen das Referenzieren der jeweils richtigen Zustandsdichtedaten. Die hier zu optimierende Größe ist nicht die Rechenzeit, sondern die Minimierung des I/O-Bedarfs, also das Einlesen der Rekursionsdaten in das Programm.

⁶Hier wird eine SparcStation 10-512 verwendet.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Berechnung der elektronischen Struktur von Schichtkristalloberflächen im Ortsraum. Exemplarisch für diese Stoffgruppe wurden TiSe_2 und TiTe_2 behandelt. Die Betrachtung von sogenannten Clustern, insbesondere von TiSe_2 , stand dabei im Mittelpunkt der Berechnungen.

Wenn man beliebige Systeme berechnen möchte und Periodizität nicht vorausgesetzt werden kann, ist es nicht möglich, die Systemgröße durch Ausnutzen der Periodizität zu reduzieren. Unter dieser Randbedingung ist das *Rekursionsverfahren* von Haydock in dieser Arbeit zur Anwendung gekommen, da damit Elemente der Greenschen Funktion des jeweils betrachteten Systems berechnet werden können.

Mit Hilfe dieses Verfahrens werden orts- und orbital aufgelöste **Zustandsdichten** für TiSe_2 und TiTe_2 behandelt.

Jedoch hat dieses Verfahren bei Systemen mit nichtorthogonalem Basissatz Einschränkungen in der Systemgröße, da Matrizen mit der Dimension der Systemgröße benötigt werden. Um trotzdem große Systeme bearbeiten zu können, wird in dieser Arbeit für Cluster die **Fenster-technik** eingeführt. Mit diesem Algorithmus sind nun auch Festkörpercluster mit mehreren tausend Atomen behandelbar.

Theorie und Experiment an Titandiselenid zeigen bei tiefen Temperaturen einen strukturellen Phasenübergang und damit verbunden die Ausprägung einer Ladungsdichtewelle. Verwendet man nur die Änderungen im Kristallgitter durch den Phasenübergang für die Definition eines Hamiltonoperators der Tieftemperaturphase, so sind daraus resultierende Änderungen in der Zustandsdichte minimal und die Effekte für darauf aufbauende Rechnungen, z.B. Photoemissionsspektren, decken sich nicht mit dem Experiment. Daher wird in dieser Arbeit die Amplitude der elektronischen CDW abgeschätzt. Diese so gewonnene quantitative Darstellung der Ladungsdichtewelle wird in den Hamiltonoperator eingebaut und damit die Zustandsdichte eines TiSe_2 Clusters der Tieftemperaturphase berechnet.

In dieser Arbeit werden **Photoemissionsspektren an TiSe_2 Clustern** für normale Emission berechnet. Dazu sind die Anfangszustände des Clusters und die Elemente der Greenschen Funktion des zu diesem Cluster gehörigen Hamiltonoperators in die Photoemissionstheorie des Einteilchenbildes eingebaut worden. Mit dem hier eingeführten Algorithmus können nun Photoemissionsspektren von beliebig modulierten Oberflächen

8.1. AUSBLICK

berechnet werden. Exemplarisch zeigt diese Arbeit Spektren von TiSe_2 Oberflächen mit Inseln bzw. Stufenkanten. Die Einflüsse der *dangling bonds* der strukturierten Oberfläche sind dabei deutlich zu sehen.

Im Zusammenhang mit der bereits näher betrachteten Ladungsdichtewelle des TiSe_2 werden **Photoemissionsspektren** eines Clusters der **Tieftemperaturphase** bestimmt. Diese zeigen nahe der Fermikante den von Anderson[14] im Experiment bereits beobachteten Unterschied. Bei der Tieftemperaturphase ist der Peak nahe der Fermikante wesentlich ausgeprägter.

Des Weiteren werden in dieser Arbeit Rechnungen zum Rastertunnelmikroskop durchgeführt. Mit Hilfe der orts- und orbital aufgelösten Zustandsdichten des TiSe_2 werden hier **Oberflächenelektronendichten** von großen Clustern berechnet. Um diese Rechnungen durchführen zu können, wird mit Hilfe der Fenstertechnik ein entsprechender Algorithmus entwickelt, um beliebige Clusterformen zu bearbeiten. Beispielfhaft werden damit die Oberflächenelektronendichten eines idealen TiSe_2 Clusters sowie eines Clusters der Hochtemperaturphase, in den eine Domäne der Tieftemperaturphase eingebaut wurde, berechnet.

Für ein STM-System mit einem TiSe_2 Cluster als Spitze und als Probe werden die orbitalaufgelösten lokalen Zustandsdichten der Probe unterhalb der Spitze in Abhängigkeit der angelegten Tunnelspannung berechnet. Es zeigen sich Dispersionen einiger Zustandsdichtepeaks in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

8.1 Ausblick

Die nächsten Schritte sind im Verlauf der Arbeit schon angedeutet worden. So kommen bei der Photoemission noch keine Clusterendzustände zur Anwendung, es werden Endzustände eines Halbraummodells verwendet. Die Erweiterung des in dieser Arbeit gegebenen Verfahrens zur Berechnung von Photoströmen auf Endzustände des Clusters, die Berücksichtigung der Abschirmung der Photonen beim Eintreten in das Cluster und die Behandlung von Vielteilcheneffekten stehen an.

Bei der Behandlung der CDW in Clustern ist der thermodynamische Zusammenhang zwischen Domänengröße und Auftreten derselben sowie der Temperatur zu suchen. Damit sollten dann mit den in dieser Arbeit eingeführten Methoden z.B. Photoemissionsspektren für Temperaturserien berechenbar werden.

Anhang A

Anhang

A.1 Parameter

In dieser Arbeit werden die Tight-Binding Parameter für TiSe_2 von E. Pehlke[1] (Tabelle 2.10, Seite 46) verwendet. In jener Arbeit werden mehrere Parametersätze aufgeführt, hier wird der sogenannte *neue* Satz verwendet, der in den Tabellen A.1 und A.2 steht. Die Notation, die in diesen beiden Tabellen verwendet wird, wird in Tabelle A.3 erläutert. Darin stehen auch die Parameterwerte für die Wechselwirkung über die van der Waals-Lücke, die auch als Parameter in $pp\sigma$ und $pp\pi$ geschrieben sind, auch wenn dies keine solchen Bindungen sind. Diese Parametersätze wurden durch Anpassen der Bandstruktur an experimentelle Ergebnisse gewonnen. Es sind Parameter einer Volumenrechnung, die in sehr guter Näherung auch für die Oberfläche verwendet werden können, da TiSe_2 nur eine sehr schwache Bindung zwischen den einzelnen Schichtebenen hat und so starke *zweidimensionale* Eigenschaften zeigt.

Des Weiteren werden Rechnungen mit TiTe_2 durchgeführt. Hierbei werden ebenfalls Parameter eines Tight-Binding Fits verwendet. Als Grundlage für diesen Fit, der von A.Bödicker[30] vorgenommen wurde, diente eine mit der augmented-plane-wave Methode von Myron[38] berechnete Bandstruktur. Diese ETBM Parameter sind in den Tabellen A.4 und A.5 angegeben. Für die dort verwendete Notation gilt die Erläuterung aus Tabelle A.3 analog, statt *Se* ist dort nun *Te* einzusetzen.

Tabelle A.1: TiSe_2 Kristallfeldintegrale

Titan-d	Energie [eV]
$\langle 3z^2 - 1 \widehat{H} 3z^2 - 1 \rangle$	-13,9
$\langle xz \widehat{H} xz \rangle, \langle yz \widehat{H} yz \rangle$	-12,4
$\langle xz \widehat{H} xy \rangle, \langle yz \widehat{H} x^2 - y^2 \rangle$	0,52
$\langle x^2 - y^2 \widehat{H} x^2 - y^2 \rangle, \langle xy \widehat{H} xy \rangle$	-13,8
Selen-p	Energie [eV]
$\langle x \widehat{H} x \rangle, \langle y \widehat{H} y \rangle$	-16,46
$\langle z \widehat{H} z \rangle$	-16,4

A.1. PARAMETER

Tabelle A.2: ETBM Parameter der Überlapp- und Transferintegrale des TiSe_2

	Überlappintegrale	Transferintegrale [eV]
Ti-Ti		
$(dd\sigma)$	0,013	-0,50
$(dd\pi)$	-0,02	0,25
$(dd\delta)$	0,002	-0,05
Ti-Se		
$(pd\sigma)$	0,136	-3,151
$(pd\pi)$	-0,084	2,3
Se-Se E		
$(pp\sigma)$	-0,11	2,49
$(pp\pi)$	0,031	-0,55
Se-Se W		
$(pp\sigma)$	-0,0925	2,16
$(pp\pi)$	0,0258	-0,485
Se-Se T		
$(pp\sigma)$	-0,0925	2,16
$(pp\pi)$	0,0258	-0,46

Tabelle A.3: Bindungstypen im TiSe_2

$(dd\sigma), (dd\pi), (dd\delta)$	Ti-Ti	für die nächsten Nachbarn in einer Titanlage
$(pd\sigma), (pd\pi)$	Ti-Se	für die nächsten Ti-Se Nachbarn
$(pp\sigma), (pp\pi)$	Se-Se E	für die nächsten Nachbarn in einer Selenlage
$(pp\sigma), (pp\pi)$	Se-Se W	für die nächsten Nachbarn über die van der Waals-Lücke
$(pp\sigma), (pp\pi)$	Se-Se T	für die nächsten Nachbarn über eine Titanlage

A.1. PARAMETER

Tabelle A.4: TiTe₂ Kristallfeldintegrale

Titan-d	Energie [eV]
$\langle 3z^2 - 1 \widehat{H} 3z^2 - 1 \rangle$	-12,95
$\langle xz \widehat{H} xz \rangle, \langle yz \widehat{H} yz \rangle$	-10,9
$\langle xz \widehat{H} xy \rangle, \langle yz \widehat{H} x^2 - y^2 \rangle$	0,5056
$\langle x^2 - y^2 \widehat{H} x^2 - y^2 \rangle, \langle xy \widehat{H} xy \rangle$	-11,5
Tellur-p	Energie [eV]
$\langle x \widehat{H} x \rangle, \langle y \widehat{H} y \rangle$	-15,05
$\langle z \widehat{H} z \rangle$	-15,18

Tabelle A.5: ETBM Parameter der Überlapp- und Transferintegrale des TiTe₂

	Überlappintegrale	Transferintegrale [eV]
Ti-Ti		
(<i>dd</i> σ)	0,00659	-0,70
(<i>dd</i> π)	-0,00280	0,14165
(<i>dd</i> δ)	0,00119	-0,03
Ti-Te		
(<i>pd</i> σ)	0,14319	-1,4
(<i>pd</i> π)	-0,11	2.69946
Te-Te E		
(<i>pp</i> σ)	-0,15	3.09090
(<i>pp</i> π)	0,03162	-0,55
Te-Te W		
(<i>pp</i> σ)	-0,100	2,424
(<i>pp</i> π)	0,0211	-0,45
Te-Te T		
(<i>pp</i> σ)	-0,11	2,222
(<i>pp</i> π)	0,02006	-0,5

A.2 Wellenfunktionen

Für die Berechnung der Oberflächenelektronendichten (STM-Bilder) werden Wellenfunktionen des Kristalls in Ortsraumdarstellung explizit benötigt. Diese wurden mit der Roothaan-Hartree-Fock Methode nach E. Clementi und C. Roetti[39] aus folgenden Formeln bestimmt

$$\phi_{i\lambda\alpha}(\vec{r}) = R_{i\lambda}(r) Y_{\lambda\alpha}(\vartheta, \phi) \quad (\text{A.1})$$

$$R_{i\lambda}(r) = \sum_p C_p^{i\lambda} N_p^{i\lambda} e^{-\zeta_p^{i\lambda} r} r^{n_p^{i\lambda}-1} \quad (\text{A.2})$$

$$N_p^{i\lambda} = \frac{1}{\sqrt{(2n_p)!}} (2\zeta_p^{i\lambda})^{n_p+\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.3})$$

$\phi_{i\lambda\alpha}(\vec{r})$ beschreibt dabei die Wellenfunktion eines Orbitals einer speziellen Atomsorte am Ort \vec{r} . Die $Y_{\lambda\alpha}(\vartheta, \phi)$ sind die Kugelflächenfunktionen, λ entspricht der Hauptquantenzahl l und α ist die Entartung in Abhängigkeit der Darstellung λ .

Bei der numerischen Berechnung der Wellenfunktionen des TiSe_2 werden die Werte der Tabellen A.6 und A.7 verwendet. In diesen Tabellen sind für ζ_p zwei Werte angegeben, ζ_p^{atom} sind die Originalwerte von Clementi und Roetti[39], die für atomares Titan bzw. Selen bestimmt wurden. Die ζ_p sind für einen TiSe_2 -Kristall modifiziert worden, in der Form, daß die Orbitale zur Simulation des Kristalls gestaucht worden sind.

Tabelle A.6: Koeffizienten der Titan-3d Wellenfunktionen

p	n_p	ζ_p^{atom}	C_p	ζ_p
1	3	2,17900	0,52678	2,42111
2	3	9,54575	0,02539	10,60639
3	3	4,81759	0,17639	5,35288
4	3	3,67072	0,21326	4,07858
5	3	1,23154	0,21819	1,36838

A.3 Ergänzungen

A.3.1 Operatorumformungen zu 4.1

In Kapitel 4.1 wird beim Übergang von Gleichung 4.23 nach 4.25 eine komplexe algebraische Umformung durchgeführt, die hier näher ausgeführt wird.

A.3. ERGÄNZUNGEN

Tabelle A.7: Koeffizienten der Selen-3p Wellenfunktionen

p	n_p	ζ_p^{atom}	C_p	ζ_p
1	2	14,75700	0,08386	15,53368
2	2	23,48300	0,00743	24,71895
3	3	14,16660	0,02171	14,91221
4	3	8,69278	-0,07972	9,15029
5	3	5,83188	-0,22666	6,13882
6	4	4,54856	0,04165	4,78796
7	4	2,59061	0,54173	2,72696
8	4	1,63458	0,36695	1,72061
9	4	1,25528	0,18340	1,32135

Für die Operatoren b_k (Bosonen) gelten die Relationen

$$b_k b_{k'} = b_{k'} b_k \quad \text{und} \quad [b_k, b_{k'}^\dagger]_- = \delta_{kk'} . \quad (\text{A.4})$$

Es gilt mit F auf Gleichung 4.20

$$\begin{aligned} [F, (b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2})]_- &= \Delta_q [b_{-q}^\dagger - b_q, b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2}]_- \\ &= \Delta_q (b_{-q}^\dagger b_k^\dagger b_k - b_k^\dagger b_k b_{-q}^\dagger - b_q b_k^\dagger b_k + b_k^\dagger b_k b_q) \\ &= \Delta_q (-b_k^\dagger \delta_{k,-q} - b_k \delta_{k,q}) \end{aligned}$$

A.3.2 Nebenrechnung zum Aufspalten in die Phononenmoden

In Kapitel 4.1 wird im Zusammenhang mit dem störungserzeugenden Operator \hat{U} auf Seite 31 eine Zerlegung in die drei Phononenmoden der äquivalenten L -Punkte gemacht. Die Behauptung $\hat{U}_3 = \hat{U}_q \hat{U}_{q'} \hat{U}_{q''}$ wird hier bewiesen. Aufbauend auf die Gleichungen 4.16 und folgende wird jetzt die Annahme gemacht, daß nur die sechs c_k für $k = \pm q, \pm q', \pm q''$ von Null verschieden sind. Damit ergibt sich für die v_j statt Gleichung 4.18

$$v_j = \sum_{k=q,q',q''} c_k e^{(-i \vec{k} \vec{R}_j)} .$$

A.3. ERGÄNZUNGEN

Durch Einsetzen erhält man

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_3 &= \exp \left(- \sum_j \sum_{k'=q,q',q''} c_{k'} e^{(-ik'R_j)} \sum_k \left(\frac{M\omega(k)}{2\hbar N} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ b_k e^{ikR_j} - b_{-k}^\dagger e^{-ikR_j} \right\} \right) \\
 &= \prod_{k'=q,q',q''} \exp \left(- \sum_j c_{k'} e^{(-ik'R_j)} \sum_k \left(\frac{M\omega(k)}{2\hbar N} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ b_k e^{ikR_j} - b_{-k}^\dagger e^{-ikR_j} \right\} \right) \\
 &= \prod_{k'=q,q',q''} \hat{U}_{k'} .
 \end{aligned}$$

A.3.3 Integrationen

In Kapitel 4.2 wird folgendes Integral verwendet

$$I_{\Omega\Omega'} = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} d^2k d^2k' \frac{1}{|k - k'|} = 16\pi^2 k_0^3 .$$

Wobei Ω bzw. Ω' Kugeln mit dem Radius k_0 bezeichnen. Im folgenden wird dieses Integral näher ausgeführt. Es werde ohne Beschränkung der Allgemeinheit ein k_f fest und auf der z-Achse gewählt. Damit ergibt sich durch Umwandlung des doppelten Oberflächenintegrals in ein Volumenintegral

$$I_{\Omega\Omega'} = 4\pi k_0^2 \int_{\Omega} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}_f|} \delta(|\vec{k}| - k_0) d^3k .$$

Es werden nun folgende elliptische Koordinaten eingeführt

$$\begin{aligned}
 \xi &= \frac{1}{k_0} (|\vec{k}| + |\vec{k} - \vec{k}_f|) \\
 \eta &= \frac{1}{k_0} (|\vec{k}| - |\vec{k} - \vec{k}_f|) \\
 \Phi &= \phi .
 \end{aligned}$$

Für das Volumenelement und die umgekehrte Transformation gilt dann

$$\begin{aligned}
 dV &= \left(\frac{k_0}{2} \right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\Phi \\
 |\vec{k}| &= \frac{k_0}{2} (\xi + \eta) \\
 |\vec{k} - \vec{k}_f| &= \frac{k_0}{2} (\xi - \eta) .
 \end{aligned}$$

A.3. ERGÄNZUNGEN

Und damit ergibt sich

$$\begin{aligned} I_{\Omega\Omega'} &= 4\pi k_0^2 \int_1^\infty \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} \left(\frac{k_0}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) \frac{2}{k_0} \frac{1}{(\xi - \eta)} \delta\left(\frac{k_0}{2}(\xi + \eta) - k_0\right) d\xi d\eta d\Phi \\ &= 4\pi^2 k_0^3 \int_1^\infty \int_{-1}^{+1} (\xi + \eta) \delta(\xi + \eta - 2) d\xi d\eta \\ &= 4\pi^2 k_0^3 \int_1^3 (\xi - \xi + 2) d\xi \\ &= 16\pi^2 k_0^3 . \end{aligned}$$

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schichtenmodell des TiSe_2 .	6
2.2	Die Elementarzelle in der Ebene	6
2.3	TiSe_2 bzw. TiTe_2 Ausschnitt und die 1. Brillouinzone mit den hochsymmetrischen Punkten	7
2.4	Theoretische TiSe_2 Bandstruktur	8
2.5	Theoretische TiTe_2 Bandstruktur	9
3.1	Orbitalaufgelöste lokale Zustandsdichte einer TiSe_2 -Oberflächenelementarzelle	18
3.2	Orbitalaufgelöste lokale Zustandsdichte einer TiTe_2 -Oberflächenelementarzelle	18
3.3	Zustandsdichten entlang der x-Achse von der Mitte bis zum Rand eines TiSe_2 -Clusters.	21
3.4	Zustandsdichten der Elementarzelle (0,0) für verschiedene Abstände zu einer LT-Elementarzelle.	21
3.5	Zustandsdichten der Elementarzelle (0,0) (links) und (0,1) (rechts) für verschiedene Abstände zu einem 2×2 LT-Block.	23
4.1	Zustandsdichten innerhalb einer 2×2 Überstruktur	38
5.1	Schematische Skizze des Photoemissionsexperiments	40
5.2	Energetische Zusammenhänge beim Photoemissionsexperiment	41
5.3	Photoemissionsspektren in ΓA an TiSe_2 , Theorie und Experiment	47
5.4	Orbitalaufgelöste Zustandsdichte einer TiSe_2 Oberfläche	48
5.5	Photoemissionsspektren einer TiSe_2 Oberfläche in ΓA bei 3-facher pz-pz Wechselwirkung.	48
5.6	Photoemissionsspektren an TiSe_2 mit exakten und genäherten Übergangsmatrixelementen	49
5.7	Photoemissionsspektren einer mit Inseln (25%) bedeckten Oberfläche	51
5.8	Photoemissionsspektren einer mit Inseln (12,5%) bedeckten Oberfläche	51
5.9	Skizze der geometrischen Anordnung der Inseln zu Abb. 5.7.	51
5.10	Lokale orbitalaufgelöste Zustandsdichten der Elementarzellen der Insel	52
5.11	Photoemissionsspektren einer mit Inseln (6,25%) bedeckten Oberfläche	53
5.12	Mittlere Zustandsdichte einer 2×2 TiSe_2 Insel	53
5.13	Photoemissionsspektren an einer selenterminierten Stufe	55
5.14	Photoemissionsspektren an einer titanterminierten Stufe	55
5.15	Skizze der Geometrie einer Stufenkante	55
5.16	Lokale Zustandsdichten einer selenterminierten Stufenkante	56

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

5.17	Lokale Zustandsdichten einer titanterminierten Stufenkante	56
5.18	Photoemissionsspektren eines TiSe_2 Clusters mit CDW	58
6.1	Potentialverteilung beim STM	59
6.2	Oberflächenzustandsdichte eines idealen TiSe_2 Clusters	62
6.3	Oberflächenzustandsdichte eines TiSe_2 Clusters mit einer Domäne mit CDW	63
6.4	Geometrieskizze des TiSe_2 Systems Probe-Spitze.	65
6.5	Zustandsdichte unterhalb der simulierten STM-Spitze bei verschiedenen Tunnelspannungen.	67
6.6	Orbitalaufgelöste Zustandsdichten unterhalb der simulierten STM-Spitze bei verschiedenen Tunnelspannungen für die Titanorbitale.	68
6.7	Orbitalaufgelöste Zustandsdichten unterhalb der simulierten STM-Spitze bei verschiedenen Tunnelspannungen für die Selenorbitale.	69

Tabellenverzeichnis

4.1	Parameterwerte zur Abschätzung der CDW	37
A.1	TiSe ₂ Kristallfeldintegrale	78
A.2	ETBM Parameter der Überlapp- und Transferintegrale des TiSe ₂	79
A.3	Bindungstypen im TiSe ₂	79
A.4	TiTe ₂ Kristallfeldintegrale	80
A.5	ETBM Parameter der Überlapp- und Transferintegrale des TiTe ₂	80
A.6	Koeffizienten der Titan-3d Wellenfunktionen	81
A.7	Koeffizienten der Selen-3p Wellenfunktionen	82

Literaturverzeichnis

- [1] E. Pehlke; *Theorie der Photoemission: Berechnung und Interpretation von Spektren am Beispiel des Schichtkristalls TiSe₂*, Dissertation, Kiel (1988)
- [2] J.C. Slater, G.F. Koster; *Simplified LCAO method for the periodic potential problem*, Phys. Rev. **94**, 6, S.1498-1524 (1954)
- [3] A. Zunger, A.J. Freeman; *Band structure and lattice instability of TiSe₂*, Phys. Rev. B **17**, 4, S.1839-1842 (1978)
- [4] R. Haydock; *The inverse of a linear operator*, J. Phys. A **7**, 17, S.2120-2124 (1974)
- [5] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly; *Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands*, J. Phys. C **5**, S.2845-2858 (1972)
- [6] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly; *Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands: II*, J. Phys. C **8**, S.2591-2605 (1975)
- [7] R. Haydock; *The recursive solution of the Schroedinger Equation*, Sol. State Phys. **35**, S.215-294 (1980)
- [8] R. Haydock; *The recursive solution of Schroedinger's Equation*, Springer Verlag, Solid-State Sciences 58, S.8-20 (1985)
- [9] G. Fischer; *Lineare Algebra*, Vieweg Studium, Grundkurs Mathematik, Vieweg, Braunschweig (1986)
- [10] H. Koppe; persönliche Mitteilung, Kiel (1992)
- [11] H.S. Wall; *Analytic theory of continued fractions*, Chelsea Publishing Company Bronx, New York (1948/1973)
- [12] S. Obata; *Cluster recursion method for solving the LCAO equations in condensed matter*, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1, (1990), S.65-76
- [13] O. Anderson, G. Karschnick, R. Manzke, M. Skibowski; *The phase transition in the electronic structure of 1T-TiSe₂*, Sol. State Commun. **53**, 4, S.339-342 (1985)

LITERATURVERZEICHNIS

- [14] O. Anderson; *Bandstrukturen, Phasentransformationen und Adsorbateffekte der 1T-Übergangsmetallchalkogenide in winkelaufgelöster Photoemission*, Dissertation, Kiel (1986)
- [15] C.G. Slough et al.; *Scanning tunneling microscopy of 1T-TiSe₂ and 1T-TiS₂ at 77 and 4.2 K*, Phys. Rev. B rap. comm. **37**, 11, S.6571-6574 (1988)
- [16] J. Garnaes, S.A.C. Gould, P.K. Hansma and R.V. Coleman; *Atomic force microscopy of charge density waves and atoms on 1T-TaSe₂, 1T-TaS₂, 1T-TiSe₂, and 2H-NbSe₂*, J. Vac. Sci/ Technol. **B 9**(2), S.1032-1035, (1991)
- [17] F.J. DiSalvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak; *Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe₂*, Phys. Rev. B **14**, 10, S.4321-4328 (1976)
- [18] R.L. Withers, J.A. Wilson; *An examination of the formation and characteristics of charge-density waves in inorganic materials with special reference to the two- and one-dimensional transition metal chalcogenides*, J. Phys. C **19**, S.4809-4845 (1986)
- [19] K. Motizuki, N. Suzuki, Y. Yoshida, Y. Takaoka; *Role of elektron-lattice interaction in lattice dynamics and lattice instability of 1T-TiSe₂*, Sol. Stat. Comm. **40** S.995 (1981)
- [20] K. Motizuki, Y. Yoshida, Y. Takaoka; *Lattice instability of 1T-TiSe₂*, Physica **105B**, S.357-360 (1981)
- [21] N. Suzuki, A. Yamamoto, K. Motizuki; *Elektron-Lattice interaction and the CDW state of 1T-TiSe₂* Sol. Stat. Comm. **49**, S.1039ff (1984)
- [22] N. Suzuki, A. Yamamoto, K. Motizuki; *Microscopic theory of the CDW state of 1T-TiSe₂*, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 12, S.4668-4679 (1985)
- [23] K. Motizuki (Ed.); *Structural phase transitions in layered transition metal compounds*, D. Reidel Publishing Company, Holland (1986)
- [24] S.-K. Chan and V. Heine; *Spin density wave and Phonon mode from nesting Fermi surfaces*, J. Phys. F **3**, S.795-809, (1973)
- [25] J.M. Ziman; *Elektrons and Phonons*, Oxford University Press, London (1960)
- [26] G.D. Mahan; *Many-Particle Physics*, Plenum Press, New York (1981)

LITERATURVERZEICHNIS

- [27] W.L. McMillan; *Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors*, Phys. Rev. **167**, S.331-344, (1968)
- [28] J. Henk; *Theoretische Analyse von Photoemissionsspektren am Beispiel der (110)-Oberfläche von Galliumarsenid*, Dissertation, Kiel (1991)
- [29] D. Samuelson; *Berechnung der dynamischen Abschirmung an Oberflächen von Schichtsystemen und ihre Bedeutung für die Photoemission*, Dissertation, Kiel (1993)
- [30] A. Bödicker; *Vielteilcheneffekte und Photoemissionstheorie am Beispiel des Schichtkristalls $TiTe_2$* , Dissertation, Kiel (1996)
- [31] A. Bödicker and W.Schattke; *Nonlocal pseudopotentials in complex band-structure and photoemission calculations*, Phys. Rev. B **55**, S.5045-5050 (1997)
- [32] J.Bardeen; *Tunneling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett. **6**, S.57-59 (1961)
- [33] J. Tersoff and D.R. Hamann; *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31**, S.805-813 (1985)
- [34] G. Doyen, D. Drakova and M. Scheffler; *Green-function theory of scanning tunneling microscopy: Tunnel current and current density for clean metal surfaces*, Phys. Rev. B **47**, S.9778-9790 (1993)
- [35] J.B. Pendry, A.B. Prêtre and B.C.H. Krutzen; *Theory of the scanning tunnelling microscope*, J. Phys. Cond. Mat. **3**, S.4313-4321 (1991)
- [36] A.A. Lukas, H. Morawitz et.al.; *Scattering-theoretic approach to elastic one-elektron tunneling through localized barriers: Application to scanning tunnelling microscopy*, Phys. Rev. B **37**, S.10708-10720 (1988)
- [37] H.R. Schwarz; *Numerische Mathematik*, Teubner, Stuttgart (1986)
- [38] H.W.Myron et.al.; *Titanium ditelluride: Band structure, photoemission, and electrical and magnetic properties*. Phys. Rev. B **29**, S.6797ff (1984)
- [39] E. Clementi and C. Roetti; *Atomic data and nuclear data tables* Vol. 14, S.177ff (1974)

Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle besonders Herrn Prof. Dr. W. Schattke für die ständige Diskussionsbereitschaft, die vielen Anregungen und die vorbildliche Betreuung der Arbeit.

Für das Überlassen von Programmen bzw. Programmteilen möchte ich mich bei Dr. A. Bödicker sowie den Dipl.-Phys. A. Becher, J.-V. Peetz und C.-H. Solterbeck bedanken.

Außerdem waren die vielen Diskussionsrunden mit den Angehörigen des Instituts für theoretische Physik sehr anregend. Namentlich erwähnen möchte ich in diesem Rahmen Dr. A. Bödicker und Dr. D. Lukas.

Lebenslauf

Roland Kaltefleiter

wohnhaft in 24214 Tüttendorf, Liekdalsredder 1,

geboren am 20. April 1966 in Köln

Deutsche Staatsangehörigkeit

ledig

1972-1975	Besuch der Grundschule in Stommeln bei Köln
1975-1976	Besuch der Grundschule in Gettorf
1976-1985	Besuch der Humboldt-Schule in Kiel
Juni 1985	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
Juli 1985 - September 1986	Grundwehrdienst
Oktober 1986 - November 1991	10 Semester Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität in Kiel
Dezember 1988	Diplom-Vorprüfung in Physik
Februar 1990	Diplom-Vorprüfung in Mathematik
Dezember 1991	Hauptdiplom in Physik Diplomarbeit bei Prof.Dr.W.Schattke mit dem Thema: <i>Clusterrechnungen zur Zustandsdichte für die Hoch- und Tieftemperaturphase des $TiSe_2$</i>
1992 - 1997	Anfertigung der Dissertation bei Prof.Dr.W.Schattke mit dem Thema: <i>Ortsraumrechnungen zur elektronischen Struktur von Schichtkristalloberflächen</i>
1992 - 1997	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik
seit Dezember 1992	Geschäftsführer der NetUSE Kommunikationstechnologie GmbH in Kiel

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, neben den in der Dissertation angegebenen Hilfsmitteln keine weiteren für die Anfertigung meiner Arbeit verwendet zu haben.

Diese Arbeit hat noch nicht an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen.

Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen.