



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7325

***ab-initio*-Berechnung der
elektronischen Struktur
und Gitterdynamik von
Nanodrähten**

T. Gnielka

Institut für Festkörperphysik

Juli 2007

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7325

ab-initio-Berechnung der
elektronischen Struktur
und Gitterdynamik von Nanodrähten

Thomas Gnielka

Institut für Festkörperphysik

Von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073251

ab-initio-Berechnung der
elektronischen Struktur
und Gitterdynamik von
Nanodrähten

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

VON DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK DER
UNIVERSITÄT (TH) KARLSRUHE

GENEHMIGTE

DISSERTATION

VON

DIPL.-PHYS. THOMAS GNIELKA
AUS KATTOWITZ

Tag der mündlichen Prüfung: 04.05.2007
Referent: Prof. Dr. H. von Löhneysen
Korreferent: Prof. Dr. P. Wölffe

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur und die Gitterdynamik von freien und auf Substraten deponierten Platin- und Aluminium-Nanodrähten mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wurde hierbei auf strukturbedingte Anomalien in den Phononendispersionen sowie auf den Zusammenhang zwischen diesen Anomalien und der energetisch stabilen Geometrie gelegt. Beobachtete Instabilitäten und Kohn-Anomalien in der Phononendispersion liefern nach einer Analyse der Eigenvektoren Hinweise auf energetisch günstigere Geometrien eines Systems. Instabilitäten in transversalen Phononen, die bei den freien Nanodrähten bei kleinen Atomabständen auftreten, wurden als ein Hinweis auf die Zickzack-Struktur gedeutet. Die bei großen Atomabständen beobachteten Instabilitäten in den longitudinalen Phononen deuten dagegen auf eine Dimerisierung hin. Diese Vermutungen konnten durch weitere Rechnungen bestätigt werden.

Um den Einfluss eines Substrates auf die Stabilität der Nanodrähte zu untersuchen, wurden Berechnungen mit modellhaftem Charakter für ein Aluminium- und ein Platin-Substrat durchgeführt. Untersucht wurden Pt-Nanodrähte auf dem Pt- und dem Al-Substrat, sowie Al-Nanodrähte auf dem Pt-Substrat. Die geraden Nanodrähte wurden in allen Fällen durch das Substrat stabilisiert. Dies zeigt, dass es wichtig ist, das Substrat zu berücksichtigen.

In einem an der Universität von Twente von der Gruppe von Prof. B. Poelsema durchgeführten Experiment ist es gelungen, gerade Pt-Nanodrähte auf der Germanium(001)-Oberfläche herzustellen. Die Pt-Nanodrähte sind hierbei dimerisiert, wobei die Ursache hierfür unklar blieb. Durch mehrere DFT-Berechnungen konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass diese Dimerisierung nicht durch einen Peierlsübergang verursacht wird, sondern durch die deutlich unterschiedlichen Gitterkonstanten der Ge(001)-Oberfläche und des freien Pt-Nanodrahtes. Eine weitere von der experimentellen Seite offene Frage, die nach der genauen Struktur der so genannten β -Terrassen, konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *ab-initio*-Berechnungen wurden mit der Pseudopotentialmethode durchgeführt. Für das Austausch-Korrelationspotential wurde die Lokale-Dichte-Näherung (LDA) verwendet.

Ab initio calculation of the electronic band structure and phonon dispersion of nanowires.

Abstract

The bandstructure and the phonon dispersion of free standing platinum and aluminum nanowires and nanowires on different substrates have been investigated within the framework of density functional theory. The main focus was on anomalies in the phonon dispersions. Calculated Kohn anomalies and instabilities give us after an analysis of their eigenvectors valuable information for the construction of the stable geometry of the system. Instabilities in the transversal phonons at small lattice constants were interpreted favoring the zigzag structure. On the other hand instabilities in the longitudinal phonons at large lattice constants indicate dimerization. Total energy calculations confirm these findings.

In order to investigate the substrate influence on the stability of the nanowires, several calculations with two model substrates were performed. The model substrates were made up of three layers of Pt or three layers of Al. In all cases the straight and not dimerized nanowires were stabilized by the substrate. This shows the importance of the substrate for determining the stable structure.

Finally several calculations were performed for Pt nanowires on the Ge(001) surface. The group of Prof. Poelsema at the University of Twente succeeded in producing large arrays of Pt nanowires on the Ge(001) surface. The nanowires are dimerized. The driving force for this dimerization was not clear. DFT calculations show that the dimerization is not driven by a Peierls transition but is a consequence of the mismatch between the lattice constant of Ge and Pt. Another open question regarding the structure of the so called β -terraces could not be solved.

All calculations presented in this thesis have been performed using the density functional theory within the local density approximation (LDA) and the pseudopotential method.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
I	Grundlagen	11
2	Dichtefunktionaltheorie	13
2.1	Schrödinger-Gleichung und adiabatische Näherung	13
2.2	Hellmann-Feynman-Theorem	16
2.3	Die Theoreme von Hohenberg und Kohn	17
2.3.1	Der Grundzustand	17
2.3.2	Elektronendichte	18
2.3.3	Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem	19
2.3.4	Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem	21
2.3.5	Levy-Suchformel	22
2.4	Kohn-Sham-Gleichungen	24
2.5	Lokale-Dichte-Näherung	26
2.6	Pseudopotentiale	27
2.7	Impulsraumformalismus	29
2.8	Gemischte Basis	31
2.9	Teilweise besetzte Zustände	31
2.9.1	Tetraeder-Methode	32
2.9.2	Verschmierungsmethode	32
2.10	Nichtperiodische Systeme	33
3	Gitterdynamik	35
3.1	Harmonische Näherung	35
3.2	Berechnung der Kraftkonstanten	37

4	Eindimensionale, metallische Systeme	39
4.1	Peierlsübergang	39
4.2	KCP	45
4.3	Pt-Nanodrähte auf Ge(001)-Oberfläche	47
5	Methodik	51
5.1	Angewandte Programme	51
5.2	Fehlerbetrachtung und Konvergenztests	53
II	Ergebnisse	61
6	Freie Nanodrähte	63
6.1	Platin-Nanodrähte	65
6.1.1	Einatomiger, gerader Pt-Nanodraht	65
6.1.2	Zickzack-Struktur	69
6.1.3	Gestreckter Nanodraht	73
6.1.4	Vergleich und Interpretation der Ergebnisse	75
6.2	Aluminium-Nanodrähte	79
6.2.1	Einatomiger, gerader Al-Nanodraht	79
6.2.2	Zickzack-Struktur	80
7	Nanodrähte auf metallischen Substraten	87
7.1	Pt-Nanodraht auf einer einlagigen Pt-Schicht	88
7.2	Pt-Nanodraht auf einer dreilagigen Pt-Schicht	94
7.3	Al-Nanodraht auf einer dreilagigen Pt-Schicht	99
7.4	Pt-Nanodraht auf einer dreilagigen Al-Schicht	100
8	Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche	101
8.1	Reine Ge(001)-Oberfläche	101
8.2	β -Terrassen	106
8.3	Pt-Nanodrähte auf Ge(001)	112
9	Zusammenfassung und Ausblick	115
A	Untersuchte Strukturen der Ge-Oberfläche	119
B	Untersuchte Modelle der β-Terrassen	123

INHALTSVERZEICHNIS

5

Literaturverzeichnis

127

Kapitel 1

Einleitung

Bereits in der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts wurden die Grundlagen für die theoretische Beschreibung der uns im alltäglichen Leben umgebenden Materialien gelegt. Aus der Sicht der Festkörperphysik bestehen diese Materialien aus einer Ansammlung von Atomkernen und mit ihnen wechselwirkenden Elektronen. Die zum Verständnis notwendige nichtrelativistische Quantenphysik lag bereits vor. Der Hamiltonoperator für einen Festkörper ist schnell aufgeschrieben. Die Lösung dieser Gleichung hat sich allerdings als un-
gemein schwierig ergeben, was zu einer intensiven Forschung auf diesem Gebiet geführt hat. In der Zwischenzeit steht dem Festkörperphysiker und theoretischen Chemiker eine Vielzahl an verschiedenen Methoden und Näherungsverfahren, wie Molekular-Theorie, Greensche Funktionen oder auch Monte-Carlo-Simulationen, zur Verfügung. In vielen Fällen ist man an den Eigenschaften des Grundzustands des zu untersuchenden Systems interessiert. Hierzu hat sich vor allem die Dichtefunktionaltheorie nach Kohn und Sham bewährt. Sie wird erfolgreich bei Festkörpern, Oberflächen, Molekülen sowie eindimensionalen Systemen, die den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen, angewandt.

Nanodrähte und Nanoröhren ermöglichen uns als quasi-eindimensionale Systeme das Studium vieler interessanter physikalischer Phänomene. Instabilitäten in der metallischen Phase (Peierls-Übergang), magnetische Eigenschaften sowie das Verhalten als Luttingerflüssigkeit seien hier erwähnt. Das unterschiedliche Verhalten eines Nanodrahtes bzw. Nanorohres und eines 'gewöhnlichen' Materials beruht auf zwei Unterschieden. Zum einen ist ein Nanodraht, wie der Name schon sagt, eine Nanostruktur, so dass Quanteneffekte eine noch wichtigere Rolle spielen als dies für einen Kristall ohnehin schon der Fall ist.

Zum zweiten spielt auch die reduzierte Dimension eine entscheidende Rolle.

Das Interesse für die Erforschung der metallischen Nanodrähte begann in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts rapide zu steigen. Mit der Entwicklung des STM (Scanning Tunneling Microscope) und des AFM (Atomic Force Microscope) wurden zwei Werkzeuge geschaffen, mit denen es zum ersten Mal möglich war, Leitfähigkeit und Kräfte auf atomarer Skala zu untersuchen [GM87][DZP90]. Ein weiterer Meilenstein war die Entwicklung der MCBJ (Mechanically Controllable Break Junction)-Technik. Hierbei werden lithographisch hergestellte, metallische Spitzen durch kontrolliertes Biegen des Trägermaterials auseinander gebrochen. Durch Nachlassen der mechanischen Spannung auf dem Träger können die Spitzen wieder in Kontakt gebracht werden. Durch diese Technik ist es möglich, zwischen den Spitzen kurze, wenige Atome lange Nanodrähte herzustellen, welche den Durchmesser nur eines Atoms aufweisen [MRJ92].

Die Eigenschaften der metallischen Nanodrähte werden zunehmend auch mit *ab-initio*-Berechnungen untersucht. Wenig Beachtung wurde jedoch bisher den Phononendispersionen der Nanodrähte geschenkt. Dies ist verwunderlich, da Kohn-Anomalien in der Phononendispersion bei eindimensionalen metallischen Systemen sehr aufschlussreich für die Untersuchung der Stabilität der Nanodrähte sind. Wie Rudolf Peierls bereits 1955 erkannte, sind diese Systeme bei $T = 0$ nicht stabil. Durch die Elektron-Phonon-Kopplung wird hierbei die Frequenz der Phononen renormiert. Die größte Änderung findet dabei bei einem Vektor $q = 2k_F$ statt, wobei k_F der Vektor ist, an dem die Fermienergie durch ein elektronisches Band geschnitten wird. Zudem sind in den Phononendispersionen auch Instabilitäten möglich, die nicht durch einen Peierlsübergang verursacht werden. Die gemeinsame Analyse der elektronischen Struktur und der Gitterdynamik ist somit von großem Interesse.

Im Rahmen dieser Dissertation wird die elektronische Struktur und Gitterdynamik von Platin- und Aluminium-Nanodrähten untersucht. Der Schwerpunkt wird auf Instabilitäten und strukturbedingte Anomalien in der Phononendispersion gelegt, wobei dem Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur, diesen Instabilitäten bzw. Anomalien sowie den energetisch günstigeren Geometrien besondere Beachtung gewidmet wird. Platin und Aluminium wurden als Vertreter zweier unterschiedlicher Klassen von Metallen gewählt. In Aluminium können sich die Valenzelektronen fast frei bewegen, in Platin spielen dagegen auch die stark lokalisierten d-Elektronen eine wichtige Rolle.

Es stellt sich somit die Frage, ob diese Unterschiede Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften ihrer Nanodrähte haben. Diesem Aspekt wird in Kapitel 6, in welchem freie Aluminium- und Platin-Nanodrähte untersucht werden, Rechnung getragen.

In der Experimentellen Physik spielt die Herstellung von Nanostrukturen auf Substraten eine wichtige Rolle. Um den Einfluss eines Substrats auf die Eigenschaften der Nanodrähte, insbesondere ihre Stabilität, zu untersuchen, wurden DFT-Berechnungen für zwei unterschiedliche Modell-Substrate durchgeführt. Die Ergebnisse diese Rechnungen werden im Kapitel 7 präsentiert.

Schließlich werden Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche untersucht. Dieses System konnte kürzlich an der Universität von Twente realisiert werden. Somit bestand die Möglichkeit, die Ergebnisse der DFT-Berechnungen mit experimentellen Daten zu vergleichen. Wie im Kapitel 8 gezeigt wird, sind die durchgeführten DFT-Untersuchungen für das Verständnis dieses Systems hilfreich. Dadurch entstand zwischen der Gruppe von Prof. B. Poelsema und unserer Gruppe eine intensive Zusammenarbeit.

Teil I

Grundlagen

Kapitel 2

Dichtefunktionaltheorie

2.1 Schrödinger-Gleichung und adiabatische Näherung

Die theoretische Beschreibung eines Festkörpers kann nur im Rahmen der Quantentheorie erfolgen. Den Ausgangspunkt hierbei bildet die Schrödinger-Gleichung [Sch98]. Für die folgende Betrachtung ist ihre zeitunabhängige Version ausreichend.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Der Hamilton-Operator ergibt sich als Summe der kinetischen Energie aller im Festkörper erhaltenen Teilchen und ihrer Wechselwirkungsenergie. Ob man dabei einen Festkörper als ein Vielteilchensystem bestehend aus Atomkernen und Elektronen (All-Elektronen-Näherung) oder aus Ionen und Valenzelektronen [Mad72] ansieht, sei hierbei noch offen:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{ion} + \hat{H}_{el-ion}. \quad (2.2)$$

Hierbei schreibt man für den Elektronen-Anteil

$$\hat{H}_{el} = \sum_k \frac{\hat{p}_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{kk'}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'_k|} \quad (2.3)$$

und für den Anteil der Atomkerne bzw. Ionen

$$\hat{H}_{ion} = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ii'}' V_{ion}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}'_i). \quad (2.4)$$

\hat{p}_k und \hat{P}_i sind die Impulsoperatoren der Elektronen bzw. Atomkerne, m und M_i ihre Massen. Für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird das Coulombsche Gesetz angenommen. Die explizite Form der Wechselwirkung unter den Atomkernen sei noch offen. Der Ion-Elektron-Anteil wird auch durch das Coulombsche Gesetz beschrieben:

$$\hat{H}_{el-ion} = \sum_{k,i} v_{el-ion}(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i) = - \sum_{k,i} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|}. \quad (2.5)$$

Die Wellenfunktion Ψ ist eine Funktion der Orts- und Spinkoordinaten aller Atomkerne und aller Elektronen:

$$\Psi = \Psi(\{\mathbf{r}_k, s_k, \mathbf{R}_i, S_i\}) = \Psi(\{\mathbf{x}_k, \mathbf{X}_i\}). \quad (2.6)$$

Wobei $\mathbf{x}_k = (\mathbf{r}_k, s_k)$ und $\mathbf{X}_i = (\mathbf{R}_i, S_i)$ ist. Der Erwartungswert einer Observablen wird durch das Integral

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\mathbf{x}}{\int \Psi^* \Psi d\mathbf{x}} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.7)$$

gegeben.

Die Lösungen Ψ_n der Schrödinger-Gleichung zu den Eigenwerten E_n bilden eine vollständige Basis des Hilbertraums und können orthonormiert werden, so dass

$$\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{n,m} \quad (2.8)$$

gilt.

Es ist erwähnenswert festzustellen, dass die Schrödinger-Gleichung 2.1 aus einem Variationsprinzip für die Energie folgt [PY89]. Sucht man das Extremum der Energie $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ mit der Nebenbedingung, dass die Wellenfunktion normiert ist $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, so erhält man die Gleichung:

$$\delta \left[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle \right] = 0. \quad (2.9)$$

Diese ist äquivalent zu der Schrödinger-Gleichung 2.1. Der Eigenwert E spielt die Rolle eines Lagrangemultiplikators.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Gleichungen bilden die Grundlage für die quantenmechanische Behandlung eines Festkörpers. Eine strenge Lösung der Schrödinger-Gleichung ist jedoch ohne weitere Näherungen nicht möglich.

2.1. SCHRÖDINGER-GLEICHUNG UND ADIABATISCHE NÄHERUNG 15

Durch die adiabatische Näherung [BO27] kann man die Vielteilchenwellenfunktion des Elektronensystems von der des Kernsystems entkoppeln. Sie beruht auf der Beobachtung, dass die Masse der Atomkerne ca. drei Größenordnungen größer als die der Elektronen ist. Während die Atomkerne einer Änderung der Elektronenstruktur nur langsam folgen, stellen sich die Elektronen auf die Lage der Atomkerne adiabatisch ein. Man kann also für die Elektronen eine Schrödinger-Gleichung aufstellen, bei der die Lage der Atomkerne festgehalten wird und diese als Parameter in die Gleichung eingehen.

$$\left(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{el-ion}\right) \psi(\{\mathbf{r}_k; \mathbf{R}_i\}) = E_{el} \psi(\{\mathbf{r}_k; \mathbf{R}_i\}) \quad (2.10)$$

Das Gesamtsystem wird mit dem Produktansatz

$$\Psi = \sum_n \psi_n(\{\mathbf{r}_k; \mathbf{R}_i\}) \phi_n(\{\mathbf{R}_i\}) \quad (2.11)$$

behandelt. Das Gesamtsystem wird somit nach den Eigenfunktionen der oberen Gleichung entwickelt, wobei die Entwicklungskoeffizienten Funktionen der Kernkoordinaten sind. Durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung 2.1 erhält man:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= E\Psi = E \sum_n \psi_n \phi_n \\ &= \sum_n \left(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{ion} + \hat{H}_{el-ion} \right) \psi_n \phi_n \\ &= \sum_n \psi_n \left(\hat{H}_{ion} + E_{el,n} \right) \phi_n - \sum_{n,i} \frac{\hbar^2}{2M_i} (\phi_n \Delta_i \psi_n + 2\nabla_i \phi_n \cdot \nabla_i \psi_n) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Nach Multiplikation mit ψ_m^* und Integration über die Koordinaten der Elektronen erhält man:

$$\left(\hat{H}_{ion} + E_{el,m} - E \right) \phi_m = \sum_n \hat{\Lambda}_{mn} \phi_n \quad (2.13)$$

mit dem Operator

$$\hat{\Lambda}_{mn} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \left(\int \psi_m^* \Delta_i \psi_n dr + \int 2\psi_m^* \nabla_i \psi_n dr \nabla_i \right). \quad (2.14)$$

Die Gleichung 2.13 gilt exakt. Der Operator $\hat{\Lambda}_{nm}$ koppelt das Elektronensystem mit dem Kernsystem und wird in der adiabatischen Näherung vernachlässigt. Man erhält ein System ungekoppelter Gleichungen

$$\left(\hat{H}_{ion} + E_{el,m} \right) \phi_{mv} = E_{m,\nu} \phi_{mv} \quad (2.15)$$

für jeden Zustand der Elektronen mit der Quantenzahl m . Die Bewegung der Atomkerne wird durch die potentielle Energie $E_{el,m}(\{R_i\})$ der Elektronen bestimmt. Die Wellenfunktion des Systems reduziert sich dadurch zum einfachen Produkt $\Psi_{m\nu} = \phi_{m\nu}\psi_m$, so dass zu jedem Zustand der Elektronen mit der Quantenzahl m Zustände der Kerne mit den Quantenzahlen ν gehören.

Die Vernachlässigung des Operator $\hat{\Lambda}$ ist für den Fall, dass

$$|\langle \psi_{m\nu} | \Lambda_{mn} | \psi_{m\nu} \rangle| \ll |E_{m\nu} - E_{n\nu'}| \quad (2.16)$$

gilt, berechtigt. Dabei ist $m \neq n$ und ν, ν' sind beliebige Quantenzahlen. Eine hinreichende Bedingung hierfür ist, dass die Schwingungsfrequenzen der Kerne klein gegenüber den Energiedifferenzen der Elektronenzustände sind [Daw74]

$$\hbar\omega \ll |E_m - E_n| \quad (2.17)$$

Weiterhin werden in der adiabatischen Näherung die Atomkerne, ihrer größeren Masse wegen, als klassische Teilchen am Ort \mathbf{R}_i behandelt. Ihr Beitrag zur Gesamtenergie wird durch das Coloumbsche Gesetz gegeben

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.18)$$

2.2 Hellmann-Feynman-Theorem

Für die weitere Behandlung der Atomkerne spielt das Hellmann-Feynman-Theorem [PK98][Fey39] eine wichtige Rolle, welches eine zentrale Aussage über die Abhängigkeit der Energie von einem Parameter des Hamiltonoperators macht. Sei λ ein Parameter des Hamiltonoperators H_λ und Ψ_λ die Lösungen der, der Schrödinger-Gleichung äquivalenten, Variationsgleichung 2.9. Für die Ableitung der Energie

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \quad (2.19)$$

erhält man

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_{\lambda'} | H_\lambda | \Psi_{\lambda'} \rangle + \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle. \quad (2.20)$$

Dabei verschwindet das erste Glied durch das Variations-Prinzip und man erhält das Hellmann-Feynman-Theorem

$$\frac{E_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle. \quad (2.21)$$

Das Hellmann-Feynman-Theorem kann nun bei der Behandlung der Atomkerne angewendet werden. In der adiabatischen Näherung geht die Lage der Atomkerne \mathbf{R}_i nur als Parameter in den Hamiltonoperator ein. Setzt man das Coulombsche Gesetz für die Ion-Ion-Wechselwirkung ein

$$V_{ion}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.22)$$

so erhält man für die Kraft auf den Atomkern i

$$-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_i} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{Z_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3} + \sum'_j \frac{Z_i Z_j (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^3} \quad (2.23)$$

das klassische Ergebnis der Elektrostatik. Dieses Ergebnis ist als Feynman's elektrostatistisches Theorem bekannt [Fey39].

Die Gleichung 2.23 bildet die Grundlage für auf der DFT basierende Molekular-Dynamik-Simulationen. Weiterhin kann sie zur Bestimmung der Ruhelagen der Atomkerne, die durch die Minima der Energie gegeben sind, benutzt werden.

2.3 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn

Mit Hilfe der adiabatischen Näherung konnte das Elektronensystem von dem Kernsystem entkoppelt werden. Da die Atomkerne bzw. Ionen als klassische Teilchen behandelt werden, muss für die gegebene Anordnung der Ionen die Schrödinger-Gleichung des Elektronensystems gelöst werden. Dies ist immer noch ein schwieriges Unterfangen und wird in den nächsten Abschnitten behandelt.

2.3.1 Der Grundzustand

Für den Beweis der Hohenberg-Kohn-Theoreme soll die Minimum-Eigenschaft des Grundzustandes rekapituliert werden. Im Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, dass die Schrödinger-Gleichung äquivalent zu der Variationsgleichung 2.9 ist. Jede Lösung der Schrödinger-Gleichung ist ein Extremum dieser Variationsgleichung. Insbesondere ist der Grundzustand Ψ_0 der Zustand mit der minimalen Energie. Somit gilt für einen beliebigen Zustand Ψ :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{x}}{\int \Psi^* \Psi d\mathbf{x}} \geq E_0 = E[\Psi_0] \quad (2.24)$$

Dies kann folgendermaßen gezeigt werden. Der Zustand Ψ wird nach den Eigenzuständen Ψ_k von \hat{H} entwickelt:

$$\Psi = \sum_k C_k \Psi_k \quad (2.25)$$

Damit folgt für seine Energie

$$E[\Psi] = \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2}. \quad (2.26)$$

Wegen $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ ist $E[\Psi]$ immer größer oder gleich E_0 . Die Gleichheit folgt nur für den Fall wenn $\Psi = C_0 \Psi_0$ unter der Einschränkung eines nichtentarteten Grundzustandes.

2.3.2 Elektronendichte

Die Elektronendichte spielt eine zentrale Rolle in der Dichtefunktionaltheorie. Sie gibt die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit in dem gegebenen Zustand an. Sie ergibt sich als Erwartungswert des Dichteoperators $\hat{\rho}(\mathbf{r})$

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (2.27)$$

Im Zustand $|\psi\rangle$ erhält man

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle & (2.28) \\ &= \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \psi \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \int \dots \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_e} \\ &= N_e \int \dots \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e} \\ &= N_e \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e}. \end{aligned}$$

Im vorletzten Schritt wurde die Eigenschaft verwendet, dass die Vielteilchenwellenfunktion der Elektronen bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen antisymmetrisch ist

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = -\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_{N_e}). \quad (2.29)$$

Wie man leicht sieht, ist das Integral über die Elektronendichte gleich der Anzahl der Elektronen N_e

$$\begin{aligned} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 &= N_e \int \cdots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_e} \\ &= N_e \end{aligned} \quad (2.30)$$

Mit Hilfe der Elektronendichte 2.28 können externe Potentiale elegant behandelt werden. Externe Potentiale wirken auf alle Elektronen in gleicher Weise. Ihre Operatoren sind einfache Summen über alle Elektronen. Sie gehören zur so genannte Klasse von Einteilchen-Operatoren.

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i). \quad (2.31)$$

Ein Beispiel hierfür ist die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen.

$$\hat{V}_{el-ion} = \sum_{k,i} v_{el-ion}(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i) = - \sum_k \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|}. \quad (2.32)$$

Für den Erwartungswert des Potentials \hat{V}_{ext} im Zustand Ψ ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle &= \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{N_e} \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{N_e} \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}^3 \right| \Psi \right\rangle \\ &= \int V_{ext}(\mathbf{r}) \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle d\mathbf{r}^3 \\ &= \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \end{aligned} \quad (2.33)$$

2.3.3 Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem

In ihrer Arbeit [HK64] bewiesen die Autoren das später nach ihren Namen benannte Hohenberg-Kohn-Theorem. Hierbei gilt die Einschränkung, dass der Grundzustand des Elektronensystems nicht entartet ist. Dies soll auch in diesem Abschnitt der Fall sein.

Betrachtet man ein Elektronensystem in einem externen Potential $v(\mathbf{r})$, so bestimmt dieses Potential und die Zahl N der Elektronen die Eigenschaften

des Elektronensystems vollständig. Insbesondere ergibt sich die Wellenfunktion des Grundzustandes aus der Minimierung des Energiefunktional 2.9. Weitere Größen im Grundzustand, wie die Elektronendichte, können damit berechnet werden.

Das Hohenberg-Kohn-Theorem besagt dagegen, dass die Elektronendichte des Grundzustandes $\rho(\mathbf{r})$ das externe Potential $v(\mathbf{r})$ bis auf eine additive Konstante eindeutig bestimmt. Da die Elektronendichte auch die Zahl der Elektronen festsetzt, bestimmt sie somit die Vielteilchenwellenfunktion und alle anderen Eigenschaften des Elektronensystems. Alle physikalische Größen können also aus der Elektronendichte gefolgert werden. Im allgemeinen werden es Funktionale der Elektronendichte sein.

Das Hohenberg-Kohn-Theorem wird durch Widerspruch bewiesen. Dass die Elektronendichte die Zahl der Elektronen festsetzt, wurde bereits in der Gleichung 2.30 gezeigt. Nun seien v_1 und v_2 zwei Potentiale, welche - im Gegensatz zum Hohenberg-Kohn-Theorem - die gleiche Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ im Grundzustand zufolge haben. \hat{H}_1 und \hat{H}_2 seien die zu den Potentialen zugehörige Hamiltonoperatoren und Ψ_1 und Ψ_2 die Wellenfunktionen der Grundzustände. Ist $\Psi_1 = \Psi_2$ so folgt aus der Differenz der Hamilton-Gleichungen

$$(H_1 - H_2) \Psi_1 = (v_1 - v_2) \Psi_1 = \Delta E \Psi_1 \quad (2.34)$$

und daraus

$$v_1 - v_2 = \text{const.} \quad (2.35)$$

Sind Ψ_1 und Ψ_2 verschieden, führen aber zu gleicher Elektronendichte, folgt für die Energie E_1 des Grundzustands zum Hamiltonoperator H_1

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int \rho(\mathbf{r}) (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) d\mathbf{r}^3 \end{aligned} \quad (2.36)$$

da Ψ_1 die Energie für den Hamiltonoperator H_1 minimiert. Analog gilt für die Energie E_2 des Grundzustands zum Hamiltonoperator H_2

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle &= \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int \rho(\mathbf{r}) (v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})) d\mathbf{r}^3. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Durch Addition beider Gleichungen erhält man den Widerspruch

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (2.38)$$

Damit folgt, dass im nicht entarteten Fall die externen Potentiale sich nur durch eine Konstante unterscheiden können. Diese Konstante hat natürlich auf das Elektronensystem keinen beobachtbaren Einfluss.

2.3.4 Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem

Im letzte Abschnitt wurde gezeigt, dass die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ das externe Potential $v(\mathbf{r})$ und somit auch alle anderen Eigenschaften des Elektronensystems, darunter auch die Energie, eindeutig bestimmt. Die Energie ist ein Funktional der Elektronendichte.

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{el-ion}[\rho] + V_{el-el}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (2.39)$$

mit

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{el-el}[\rho]. \quad (2.40)$$

Hierbei ist $T[\rho]$ das Funktional der kinetischen Energie. Weiterhin wurde angenommen, dass das externe Potential durch die Elektron-Ion-Wechselwirkung gegeben ist. Das Funktional $F_{HK}[\rho]$ ist für alle Elektronensysteme identisch.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem sagt aus, dass die Elektronendichte des Grundzustandes das Energiefunktional minimiert. Ist ρ die Elektronendichte des Grundzustandes und $\tilde{\rho}$ eine beliebige Elektronendichte mit $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{el}$, so gilt

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (2.41)$$

Jedes $\tilde{\rho}$ bestimmt ein eigenes Potential \tilde{v} und eine eigene Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$. Bildet man den Energieerwartungswert in dem Zustand $\tilde{\Psi}$ für den Hamiltonoperator \hat{H} des Elektronensystems, dann erhält man

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho]. \quad (2.42)$$

Hierbei soll der Index v am Energiefunktional E_v erinnern, dass dieses Funktional mit den zum ρ gehörenden externen Potential, zu bilden ist.

Damit ist es möglich ein Variationsprinzip für den Grundzustand, der auf der Elektronendichte basiert, aufzustellen. Mit der Nebenbedingung $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{el}$ erhält man die Gleichung

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_{el} \right] \right\} = 0. \quad (2.43)$$

Hierbei ist der Lagrangemultiplikator μ das chemische Potential. Die dazugehörigen Euler-Lagrange-Gleichungen lauten

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.44)$$

Die Gleichungen 2.43 und 2.44 stellen eine enorme Vereinfachung gegenüber der Schrödinger-Gleichung dar. Während ein makroskopisches System $\approx 10^{23}$ Elektronen hat und somit die Vielteilchenwellenfunktion auch soviel Variablen, hat die Elektronendichte immer nur drei unabhängige Variablen. Weiterhin ist das Funktional F_{HK} unabhängig von v also universell für alle Elektronensysteme gleich. Für tatsächliche Berechnungen ist jedoch das hier dargestellte Variationsprinzip in dieser Form nicht anwendbar, da eben dieses universelles Funktional F_{HK} nicht in seiner expliziten Form bekannt ist. Einen Ausweg bilden die Kohn-Sham-Gleichungen, die im Abschnitt 2.4 behandelt werden.

2.3.5 Levy-Suchformel

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme wurden in den letzten Abschnitten für den Fall eines nicht entarteten Grundzustands bewiesen. Eine weitere wichtige Einschränkung muss auch für die Elektronendichten gemacht werden. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme gelten nur, wenn man so genannte v -repräsentative Elektronendichten betrachtet. Eine Elektronendichte ist v -repräsentativ, wenn sie aus einer antisymmetrischen Vielteilchenwellenfunktion folgt, die den Grundzustand eines Hamiltonoperators mit einem beliebigen externen Potential $v(\mathbf{r})$ bildet. Es gibt jedoch keine allgemein gültigen Regeln um zu entscheiden, ob eine Elektronendichte v -repräsentativ ist oder nicht.

Beide Einschränkungen werden bei der Levy-Suchformel (Levy constrained search formula) behoben [Lev82]. Statt dessen betrachtet man n -repräsentative Elektronendichten. Eine Elektronendichte ist n -repräsentativ, wenn sie aus einer antisymmetrischen N -Teilchen Wellenfunktion folgt. Dies ist genau dann der Fall, falls

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad \int \left| \nabla \rho(\mathbf{r})^{1/2} \right|^2 d\mathbf{r} < \infty \quad (2.45)$$

gilt. [Gil75]

Das Energiefunktional wird in der Levy-Suchformel wie folgt definiert.

$$E[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.46)$$

wobei das Minimum über alle n -repräsentativen Wellenfunktionen zu bilden ist, welche die Elektronendichte ρ ergeben. Da die Wellenfunktion des Grundzustandes Ψ_0 den Energieerwartungswert minimiert und die dazugehörige Elektronendichte ρ_0 natürlich n -repräsentativ ist, erhält man die Energie des Grundzustandes mit folgender Minimum-Suche

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\
 &= \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
 &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \right\} \\
 &= \min_{\rho} E[\rho].
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

Schreibt man den Hamiltonoperator aus, so erhält man

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{el-el} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \right\} \\
 &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \\
 &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Die Variation der Energie bei konstanter Elektronenzahl N_{el} ergibt

$$\delta \left\{ F[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} = 0. \tag{2.49}$$

Die dazugehörigen Euler-Lagrange-Gleichungen lautet

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} + v(\mathbf{r}) = \mu. \tag{2.50}$$

Diese Gleichungen bilden die Levy-Suchformel. $F[\rho]$ ist wieder ein universelles Funktional, dessen explizite Form nicht bekannt ist, so dass praktische, auf diesen Formeln basierende Berechnungen schwierig sind. Sie zeigen jedoch, dass die Energie ein Funktional der Elektronendichte ist und dass die Energie des Grundzustandes dieses Funktional minimiert. Dies gilt auch im Fall eines entarteten Grundzustand. Weiterhin können nun alle n -repräsentative Elektronendichten betrachtet werden. Dies erleichtert das Vorgehen, da die Kriterien für die Eigenschaft der n -Repräsentativität bekannt sind.

2.4 Kohn-Sham-Gleichungen

Die Variations-Gleichungen 2.50 bilden die Grundlage für praktische Berechnungen im Rahmen der DFT. Als ein großes Problem wurde die Unkenntnis des universellen Funktionals $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ bereits genannt. Während z.B. das Thomas-Fermi-Modell Näherungen für $T[\rho]$ und $V_{ee}[\rho]$ benutzt, führen Kohn und Sham [KS65] ein fiktives, nicht wechselwirkendes Referenzsystem ein, so dass die kinetische Energie einfach berechnet werden kann.

Betrachtet man ein nicht wechselwirkendes Elektronensystem mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H}_s = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.51)$$

so wird dieses System durch die Wellenfunktion

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_{el}!}} \det [\psi_1 \dots \psi_{N_{el}}] \quad (2.52)$$

gelöst. Hierbei sind ψ_i die N_{el} energetisch niedrigsten Lösungen der zugehörigen Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.53)$$

Die kinetische Energie ergibt sich zu

$$T_s[\rho] = \left\langle \Psi_s \left| \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_s \right\rangle = \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle. \quad (2.54)$$

Das universelle Funktional $F[\rho]$ reduziert sich zu $T_s[\rho]$ und die Euler-Lagrange-Gleichungen lauten

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_s(\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.55)$$

Für ein wechselwirkendes Elektronensystem definierten nun Kohn und Sham das Austausch-Korrelationspotential E_{xc} so, dass man

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.56)$$

erhält. Damit ist

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.57)$$

mit der klassischen Selbstenergie J einer Ladungsdichte ρ

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.58)$$

Durch diese Definition erhält man die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.59)$$

mit dem effektivem Potential

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.60)$$

und dem Austausch-Korrelations-Potential

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.61)$$

Die Gleichung 2.59 hat die gleiche Form wie die Gleichung 2.55 für ein nicht wechselwirkendes Elektronensystem mit dem Potential $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$. Man kann also bei gegebenem $v_{eff}(\mathbf{r})$ eine Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ finden, welche die Gleichung 2.59 erfüllt, in dem man die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.62)$$

löst und

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_{el}} \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.63)$$

setzt. Die kinetische Energie dieses Referenz-Systems wird mit der Gleichung 2.54 berechnet.

Die Gleichungen 2.60 bis 2.63 können nun selbstkonsistent gelöst werden. Bei einer gegebenen Dichte kann das effektive Potential bestimmt werden. Damit können die Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen gelöst werden und die Elektronendichte neu berechnet werden.

Durch diese einfache Umschreibung der Terme kann man die kinetische Energie einfach behandeln. Diese Energie ist jedoch nicht exakt die kinetischen Energie des tatsächlichen Systems sondern die kinetische Energie des

Atom	$T[\rho] - T_s[\rho](eV)$
H ⁻	0.8
He	1.0
Li ⁺	1.1
Be ²⁺	1.1
Li	1.7
Be	2.0

Tabelle 2.1: Fehler in der kinetischen Energie nach [AP84].

Referenz-Systems. Der Unterschied, der sich in der Praxis als relativ klein erwiesen hat (siehe Tabelle 2.1), wird in das Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} inkooperiert. Dieses Austausch-Korrelation-Funktional ist nun der einzige unbekannte Term. Es wurden dafür mehrere Näherungen entwickelt. Dies wird im Kapitel 2.5 weiter erläutert. Ein Nachteil soll noch erwähnt werden. In der ursprünglichen Formulierung von Hohenberg und Kohn war die Elektronendichte die wichtige Größe. Diese hat nur drei Variablen als Parameter. Durch die Wiedereinführung von Einteilchen-Wellenfunktionen wurde natürlich dieser enorme Vorteil fallen gelassen. Nichtsdestotrotz basieren fast alle praktischen Rechnungen in der DFT auf dem Kohn-Sham-Formalismus.

2.5 Lokale-Dichte-Näherung

Um den Kohn-Sham-Formalismus für praktische Berechnungen anwenden zu können, muss das Austausch-Korrelations-Funktional, wie es im letzten Abschnitt definiert wurde, angenähert werden. Eine wichtige Näherung stellt die Lokale-Dichte-Näherung (LDA) dar. Diese geht auf einen Vorschlag von Kohn und Sham in ihrer Originalarbeit [KS65] zurück. Die Idee ist hierbei den Raum in kleine Einheiten $v_i(\mathbf{r})$ aufzuteilen, in denen die Elektronendichte konstant angenommen werden kann. Jedes dieser Teilvolumina trägt einen Teil zum Austausch-Korrelations-Funktional bei, der abhängig von der Elektronendichte ist. Diese Abhängigkeit kann man in der Form $\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho)$ schreiben, wobei der Faktor $\epsilon_{xc}(\rho)$ von der Elektronendichte abhängt. Damit ergibt sich für das Austausch-Korrelations-Funktional im Limes $v_i \rightarrow 0$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}. \quad (2.64)$$

Mögliche Korrelationen zwischen den einzelnen Teilvolumina werden hierbei vernachlässigt. Dadurch ist in der Lokalen-Dichte-Näherung das Austausch-Korrelations-Funktional ein lokales Funktional. Das Austausch-Korrelations-Potential 2.61 ergibt sich somit zu

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (2.65)$$

Das Funktional $\epsilon_{xc}(\rho)$ wird meistens mit Hilfe von Monte-Carlo-Berechnungen von homogenen Elektronengasen parametrisiert:

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho] |_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad (2.66)$$

Durch diese Konstruktion des Austausch-Korrelation-Funktional ist die Lokale-Dichte-Näherung exakt für homogene Elektronendichten und sehr gut, wenn die Elektronendichte sich nur langsam ändert, wie z.B. bei den Metallen der ersten Hauptgruppe, deren Elektronen sich fast frei bewegen. Der Erfolg der Lokalen-Dichte-Näherung auch bei anderen Systemen beruht darauf, dass sie einige wichtige formale Eigenschaften erfüllt. Darauf soll aber im Rahmen dieser kurzen Einführung nicht weiter eingegangen werden (siehe [PK98] und [PY89]).

Eine weitere wichtige Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional bildet die General Gradient Approximation (GGA). Hierbei wird nicht nur die Elektronendichte am Ort \mathbf{r} sondern auch ihre Änderung durch - wie der Name schon sagt - ihren Gradient berücksichtigt. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur zu Test- und Vergleichszwecken benutzt.

2.6 Pseudopotentiale

Im Kapitel 2.1 über die Schrödinger-Gleichung wurde offen gelassen, ob man ein Vielteilchensystem als eine Ansammlung von Atomkernen und Elektronen oder Ionen und Valenzelektronen, ansieht. In der Tat kann der numerische Aufwand bei z.B. DFT-Rechnung deutlich reduziert werden, wenn man die Elektronen in zwei Gruppen einteilt: Valenzelektronen und Rumpfelektronen. Diese Einteilung beruht auf der Beobachtung, dass für die chemische Bindung die inneren Elektronen (Rumpfelektronen) keinen signifikanten Beitrag leisten. Die Eigenschaften der Bindung werden fast ausschließlich von den äußeren

Elektronen (Valenzelektronen) bestimmt. Dies gilt im besonderem Maße für Metalle und Halbleiter.

Für das Konzept der Pseudopotentiale ist noch eine weitere Beobachtung wichtig. Die Rumpfelektronen sind in der Nähe der Atomkerne stark lokalisiert und werden von einer Änderung in der Konfiguration der Valenzelektronen kaum beeinflusst. Dadurch ist es erst möglich, die Rumpfelektronen mit den Atomkernen zu einem Ion zusammenzufassen (“frozen core“) und ein effektives Potential, das Pseudopotential, zu konstruieren, welches für alle¹ Systeme gültig ist.

Die Pseudopotentiale, die bereits 1934 von Enrico Fermi [Fer34] vorgeschlagen wurden, können den numerischen Aufwand noch mehr verringern. In der Realität weisen die Wellenfunktionen der Valenzelektronen in der Atomkernnähe viele Oszillationen auf. Dies ist eine Folge der Orthogonalität zwischen diesen Wellenfunktionen und den Wellenfunktionen der Rumpfelektronen. Bei praktischen Berechnungen werden diese Wellenfunktionen nun nach vollständigen Basisfunktionen entwickelt. In der Regel sind es die ebenen Wellen. Für die korrekte Darstellung der stark oszillierenden Wellenfunktionen wird eine große Anzahl von ebenen Wellen benötigt. Dies wirkt sich negativ auf die Rechenzeit und auf die benötigte Speichergröße aus. Dieses Problem wird durch die Pseudopotentiale gelöst, in dem man das Pseudopotential eines Ionrumpfes nur außerhalb eines gewählten Radius gleich dem tatsächlichen Potential wählt. Innerhalb desselben kann ein Pseudopotential gewählt werden, das deutlich glatter als das tatsächliche Potential ist. Dadurch werden auch die Pseudowellenfunktionen der Valenzelektronen glatter und es werden weniger ebene Wellen für eine gewünschte Genauigkeit bei der Entwicklung gebraucht.

Die Pseudopotentiale werden in vier Schritten konstruiert [Jen99][NCM98]. Als erstes wird typischerweise eine Rechnung des betrachteten Atoms mit hoher Genauigkeit durchgeführt. Dabei werden alle Elektronen berücksichtigt. Die Wellenfunktion der Valenzelektronen $\psi(\mathbf{r})$ wird nun durch Pseudowellenfunktionen $\psi^{PS}(\mathbf{r})$ ersetzt. Diese sind außerhalb eines bestimmten Radius r_c mit den tatsächlichen Wellenfunktionen identisch.

$$\psi^{PS}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad \forall r > r_c \quad (2.67)$$

Innerhalb des Radius, in der Kernnähe, sind sie jedoch glatter, in der Regel

¹In der Praxis sollte man eher “für viele“ schreiben. Man spricht von der Übertragbarkeit von Pseudopotentialen.

knotenfrei. Die Kerne und Rumpfelektronen werden nun durch Pseudopotentiale ersetzt, so dass die Lösung der Schrödinger-Gleichung die Pseudowellenfunktionen der Valenzelektronen ergibt. Eine weitere Bedingung an die Pseudopotentiale dient der Normerhaltung. So muss

$$\int_0^r |\psi^{PS}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' = \int_0^r |\psi(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' \quad \forall r > r_c \quad (2.68)$$

gelten, damit wird die Anzahl der Valenzelektronen in beiden Fällen gleich sein und die Transferierbarkeit der Pseudopotentiale vereinfacht.

Meistens werden die Pseudopotentiale nach den Drehimpulsen aufgespalten. Dies vereinfacht die Berechnungen.

2.7 Impulsraumformalismus

Die Kohn-Sham-Gleichungen machen es möglich ab-initio-Berechnungen durchzuführen. Die Gleichungen 2.60 bis 2.63 können selbstkonsistent gelöst werden. Ein Festkörper besteht jedoch größenordnungsmäßig aus 10^{23} Ionen und Elektronen, so dass ebenso viele Wellenfunktionen zu finden sind. Dies ist natürlich nicht möglich. Man kann jedoch die Periodizität eines Festkörpers ausnutzen und die Berechnungen im Impulsraum durchführen.

Nach dem Blochtheorem [AM76][PTA⁺92] kann in einem periodischem Potential eine Wellenfunktion als ein Produkt aus einer Funktion f_i mit der Periodizität des Festkörpers und einer ebenen Welle, beschrieben werden

$$\psi_i = f_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.69)$$

Die periodische Funktion f_i kann nun nach ebenen Wellen entwickelt werden.

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.70)$$

Hierbei kommen nur die Gittervektoren \mathbf{G} des reziproken Gitters als Wellenvektoren vor. Damit ergibt sich für jede elektronische Wellenfunktion

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.71)$$

Setzt man dies in die Gleichung 2.62 so erhalten die Kohn-Sham-Gleichungen die einfache Form:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_J(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'}. \quad (2.72)$$

Hierbei wurden die Potentiale und der kinetische Operator fouriertransformiert.

Für praktische Berechnungen muss noch die Anzahl der K-Punkte und der ebenen Wellen \mathbf{G} beschränkt werden. An sich ist die Anzahl der erlaubten K-Punkte proportional dem Volumen des Festkörpers. Dies ergibt sich aus der Forderung nach periodischen Randbedingungen. An jedem der K-Punkte wird eine endliche Anzahl von Zuständen besetzt. Da bei den Berechnungen von einem unendlichen Kristall ausgegangen wird, ist auch die Zahl dieser K-Punkte unendlich. Die im \mathbf{k} -Raum sehr dicht benachbarten Zustände unterscheiden sich jedoch kaum, so dass man sich auf eine bestimmte Zahl der K-Punkte N_k beschränken kann. Wie groß diese Zahl ist, hängt vom System ab und von der gewollten Genauigkeit der Rechnung und muss durch Konvergenztests ermittelt werden. In der Regel reichen wenige K-Punkte für Isolatoren und Halbleiter aus. Für Metalle werden deutlich mehr K-Punkte benötigt, da in diesem Fall es wichtig ist, die Fermifläche gut zu sampeln.

Auch die Zahl der ebenen Wellen, die eine vollständige Basis bilden, ist erstmal unendlich. Die ebenen Wellen mit großen \mathbf{G} -Vektoren tragen jedoch wenig bei. Sie sind nur für stark variierende Wellenfunktionen wichtig. Durch die Einführung von Pseudopotentialen kann man die Anzahl der benötigten ebenen Wellen stark verkleinern. Meistens wird diese Zahl durch eine “cut-off“ Energie reguliert. Es werden bei der Entwicklung nur ebene Wellen betrachtet, deren kinetische Energie kleiner als diese “cut-off“ Energie ist.

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.73)$$

Ihr genauer Wert muss ebenfalls durch Konvergenztests bestimmt werden.

Die Gleichung 2.72 ist eine Matrix-Eigenwertgleichung. Diese wird durch Diagonalisierung gelöst, wozu effiziente Algorithmen existieren.

2.8 Gemischte Basis

Die ebenen Wellen bilden eine vollständige Basis. Für tatsächlichen Rechnungen wurde im letzten Kapitel bereits erläutert, dass ihre Anzahl durch eine “cut-off“ Energie beschränkt wird. Da die ebenen Wellen nicht lokalisiert sind, eignen sie sich besonders bei der Berechnung von Eigenschaften von Metallen, deren Elektronen sich fast frei bewegen z.B. Aluminium. Andererseits braucht man, um Metalle, die auch stark lokalisierte Elektronen aufweisen, korrekt zu beschreiben, eine große Zahl von ebenen Wellen. Dies ist für den Speicherplatzbedarf und die Rechenzeit sehr ungünstig.

Möglich wäre es, die Wellenfunktionen der Elektronen nach den lokalisierten Wannier Funktionen [AM76] zu entwickeln. Diese sind jedoch wiederum ungünstig, die langsam variierenden Anteile, zu beschreiben.

Bei dem Konzept der Gemischten Basis werden die ebenen Wellen beibehalten und durch lokalisierte Funktionen ergänzt. Dies können etwa Gaussfunktionen oder die atomaren Pseudowellenfunktionen sein. Dadurch ist jedoch die Basis nicht mehr orthogonal, wodurch bei dem Eigenwertproblem Überlappmatrizen $S_{\alpha\beta}$ berücksichtigt werden müssen (siehe [HB99]).

$$\sum_{\beta} \left(\hat{H}_{\alpha\beta} - \epsilon_i S_{\alpha\beta} \right) c_{i,\beta} = 0 \quad (2.74)$$

2.9 Teilweise besetzte Zustände

Die Band-Energie eines Systems pro Einheitszelle wird durch das Integral über alle besetzten Zustände berechnet

$$E = \sum_n \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) d\mathbf{k}. \quad (2.75)$$

Bei einer diskreten Anzahl von K-Punkten geht dieses Integral in eine Summe über. Die Energie konvergiert langsam mit steigender Anzahl der K-Punkte. Die Ursache hierfür ist, dass die Besetzungszahl eines Zustandes an der Fermikante von 1 auf 0 springt. Bei Isolatoren und Halbleitern, die nur vollständig besetzte oder leere Bänder aufweisen, erreicht man noch mit relativ kleiner Anzahl von K-Punkten eine hohe Genauigkeit. Bei Metallen, die ein teilweises besetztes Band aufweisen, muss die Fermifläche gut gesampelt werden. Hierzu braucht man eine große Anzahl von K-Punkten. Diese Probleme können gelöst

werden, indem man die Stufenfunktion $\Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)$ durch eine glatte Funktion $f(\{\epsilon_{n\mathbf{k}}\})$ ersetzt und auch nicht physikalische Besetzungszahlen zwischen 0 und 1 erlaubt. Man erhält für die Energie

$$E = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}} f(\{\epsilon_{n\mathbf{k}}\}). \quad (2.76)$$

2.9.1 Tetraeder-Methode

Die einfachste Methode besteht darin die Energie $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ linear zwischen den K-Punkten zu interpolieren. Man spricht von der Tetraeder-Methode. Diese Methode wurde von Peter E. Blöchel und anderen verfeinert [JA84][BJA94]. Man führte Gewichtungsfaktoren für jeden K-Punkt und jedes Band ein. Dadurch wurde ein bei der ursprünglichen Tetraeder-Methode gegebener Fehler, beseitigt. Man spricht in diesem Fall von der Tetraeder-Methode mit Blöchelkorrekturen.

2.9.2 Verschmierungsmethode

Man kann die Stufenfunktion durch eine beliebige glatte Funktion ersetzen, etwa die Fermi-Dirac Funktion

$$f\left(\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}} + 1} \quad (2.77)$$

oder die Funktion

$$f\left(\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left[\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right]\right) \quad (2.78)$$

mit dem Gaußschen Fehlerintegral

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (2.79)$$

benutzen. Der Parameter σ wird auch als

$$\sigma = k_B T \quad (2.80)$$

geschrieben. Dadurch kann σ , zumindest im Fall der Fermifunktion, als freie Energie der Elektronen bei der Temperatur T , interpretiert werden. Im Fall der Gaußschen Verschmierung ist die physikalische Interpretation der Temperatur nicht klar.

2.10 Nichtperiodische Systeme

Für die Kohn-Sham-Gleichungen im Impulsraum war entscheidend, dass man von einem Kristallgitter ausging und somit periodische Bedingungen hatte. Systeme wie Moleküle, Oberflächen und Nanodrähte sind jedoch nicht, oder zumindest nicht in allen drei Raumdimensionen, periodisch. Will man diese Systeme trotzdem mit Programmpaketen, die auf dem Impulsformalismus beruhen, behandeln, so muss diese Periodizität wieder eingeführt werden. Dies wird durch so genannte Superzellen erreicht. Hierbei werden diese Systeme in allen drei Raumrichtungen periodisch wiederholt. Zwischen den Teilsystemen

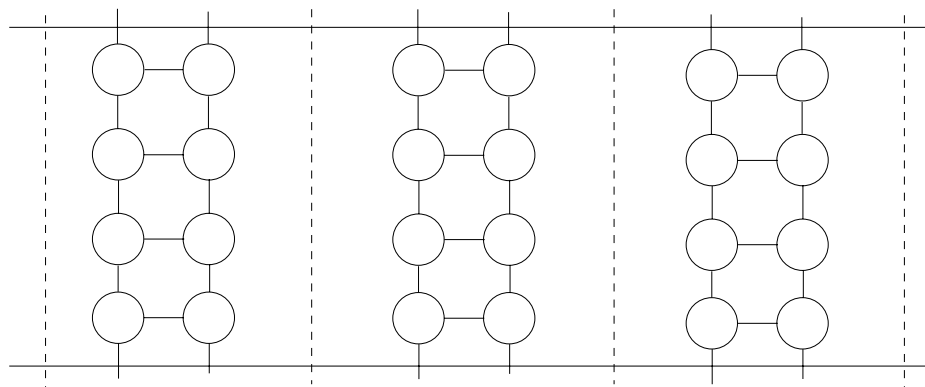


Abbildung 2.1: Beispiel für eine Superzelle im Falle einer Oberfläche.

muss ein hinreichend großer Abstand bestehen. Dieser soll sicherstellen, dass zwischen den Systemen keine Wechselwirkung stattfindet. Wie groß dieser Abstand sein muss, hängt von dem zu untersuchenden System ab und wird durch Konvergenztests ermittelt.

Kapitel 3

Gitterdynamik

3.1 Harmonische Näherung

Im Rahmen der adiabatischen Näherung kann der Grundzustand des Elektronensystems mit Hilfe des Kohn-Sham-Formalismus für eine gegebene Ionenkonfiguration berechnet werden. Die Energie des Gesamtsystems ergibt sich aus der Energie des Elektronensystems und des Ionensystems. Für den letzten Beitrag kann die klassische Coulomb-Energie

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \sum_{ij}' \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (3.1)$$

angenommen werden. Die Ionenkonfiguration $\{\mathbf{R}_0\}$ mit der niedrigsten Gesamtenergie kann mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems bestimmt werden.

Die Ionen ruhen jedoch nicht an diesen, so bestimmten Orten, sondern führen kleine Schwingungen um diese durch. Bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelztemperatur, kann man für die Beschreibung dieser Schwingungen, die harmonische Näherung anwenden. Hierbei wird die Energie um die Ionenkonfiguration $\{\mathbf{R}_0\}$ mit der niedrigsten Energie bis zum Term zweiter Ordnung Taylor entwickelt [AM76][Mad72]. Ist $s_{n\alpha i}$ die Auslenkung des Atoms α in der Einheitszelle n aus der Ruhelage, wobei der Index i die drei Raumrichtungen x,y,z durchläuft, so erhält man

$$\begin{aligned} E(\{\mathbf{R}_0 + \delta\mathbf{R}\}) &= E(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_{n\alpha i} \partial \mathbf{R}_{n'\alpha' i'}} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} \quad (3.2) \\ &= E(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'}. \end{aligned}$$

Der Term erster Ordnung verschwindet, da die Ruhelagen \mathbf{R}_0 die Energie minimieren.

Die Komponenten der symmetrischen Matrix $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ werden atomare Kraftkonstanten genannt. Sie geben die Kraftkomponente in Richtung i auf das Atom α in der Einheitszelle n an, wenn das Atom α' in der Zelle n' in die Richtung i' um eine Längeneinheit verschoben wird. Die Bewegungsgleichung für die Auslenkungen aus den Ruhelagen lautet

$$M_\alpha \ddot{s}_{n\alpha i} = -\frac{\partial E}{\partial s_{n\alpha i}} = -\sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n'\alpha' i'}. \quad (3.3)$$

Mit einem Ansatz für ebene Wellen

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} c_{\alpha i} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n - \omega t)} \quad (3.4)$$

erhält man

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} \left[\sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n' - n) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})} \right] c_{\alpha' i'} \quad (3.5)$$

Hierbei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass die Kraftkonstanten nicht einzeln von den Zellen n und n' abhängen können, sondern nur von ihrer Differenz $n - n'$. Dies folgt aus der Translationssymmetrie des Gitters.

Die Matrix Φ mit dem Vorfaktor $1/\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}$ fasst man zu der Matrix \mathbf{D} zusammen. Weiterhin kann die Summation über n' in eine Summation über $n' - n$ umgewandelt werden. Damit erhält man schließlich

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} \mathbf{D}_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) c_{\alpha' i'} \quad (3.6)$$

mit

$$\mathbf{D}_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) = \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}. \quad (3.7)$$

Die Matrix $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ nennt man die dynamische Matrix. Die Gleichung 3.6 stellt ein Eigenwertproblem dar. Ist N_{ion} die Anzahl der Ionen pro Elementarzelle, so hat man ein System von $3N_{ion}$ Gleichungen, zu welchem auch $3N_{ion}$ Eigenwerte gehören. Diese Eigenwerte sind Funktionen des reziproken Vektors \mathbf{q} :

$$\omega = \omega_j(\mathbf{q}) \quad j = 1 \dots 3N_{ion}. \quad (3.8)$$

Diese Schwingungsfrequenzen sind periodisch im reziproken \mathbf{q} -Raum, genauso, wie es die Eigenwerte (die Energien) $E_n(\mathbf{k})$ für das Elektronensystem im periodischen Gitter, sind [AM76].

3.2 Berechnung der Kraftkonstanten

Mit der Gleichung 3.6 lassen sich die Phononenfrequenzen aus der dynamischen Matrix berechnen. Hierzu ist es notwendig, die atomaren Kraftkonstanten zu bestimmen. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie ist dies auf zwei Arten möglich.

Die Dichtefunktionaltheorie erlaubt es, die Energie eines Kristallgitters für eine gegebene Ionenkonfiguration, zu berechnen. Dadurch ist es möglich, die atomaren Kraftkonstanten direkt aus der Energie durch Verschiebung der Ionen aus ihrer Ruhelage zu bestimmen. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass es mit jedem bestehenden DFT-Paket durchführbar ist und keine weitere Programmierung erfordert. Der große Nachteil besteht jedoch darin, dass diese Berechnung nur im Rahmen von Superzellen durchführbar ist. Durch periodische Bedingungen, die bei DFT-Rechnungen im Impulsraum eingeführt werden, sind nicht alle \mathbf{q} -Vektoren möglich. Stellt man die Randbedingung, dass das Kristallgitter nach N_i ($i = 1, 2, 3$) Elementarzellen sich periodisch wiederholt, so sind nur die \mathbf{q} -Vektoren von der Form

$$\mathbf{q}_i = \frac{n_i}{N_i} \mathbf{G}_i \quad (3.9)$$

zugelassen. Hierbei sind n_i beliebige natürliche Zahlen und \mathbf{G}_i die Basisvektoren des reziproken Gitters. Dadurch sind nur Frequenzen der Phononen mit kommensurablen \mathbf{q} -Vektoren berechenbar und unter Umständen große Superzellen nötig, um die Frequenzen für einen bestimmten \mathbf{q} -Vektor zu berechnen.

Eine weitere Möglichkeit, die Kraftkonstanten zu berechnen, besteht in der Anwendung der Störungstheorie auf die Kohn-Sham-Gleichungen [BGDCG01]. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT). Im Abschnitt 2.2 wurde Feynman's elektrostatistisches Theorem abgeleitet 2.23.

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = - \int d\mathbf{r}^3 \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial E_{el-ion}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial E_{ion-ion}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.10)$$

Damit ergeben sich die zweiten Ableitungen zu

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = \int d\mathbf{r}^3 \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial E_{el-ion}}{\partial \mathbf{R}_I} + \int d\mathbf{r}^3 \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 E_{el-ion}}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} + \frac{\partial^2 E_{ion-ion}}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}. \quad (3.11)$$

Die Ableitungen der Energien E_{el-ion} und $E_{ion-ion}$ können leicht durchgeführt werden. Die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ des Grundzustandes kann mit dem Kohn-Sham-Formalismus ermittelt werden. Die Ableitung der Ladungsdichte nach

den Orten der Ionen $\partial\rho(\mathbf{r})/\mathbf{R}_I$ kann mit der 'linear response'-Theorie behandelt werden. Hierbei werden die Gleichungen 2.60, 2.62 sowie 2.63 linealisiert. Eine Änderung der Ionenposition um $\delta\mathbf{R}_I$ führt in erster Näherung zu einer Änderung einer beliebigen Größe F

$$\delta F = \sum_I \frac{\partial F(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} \delta \mathbf{R}_I \quad (3.12)$$

Mit dem in der Störungstheorie erster Ordnung üblichen Ansatz [Daw74][Sch98]

$$|\phi\rangle = |\phi_{i,0}\rangle + |\delta\phi_i\rangle \quad (3.13)$$

$$v_{eff} = v_{eff,0} + \delta v_{eff} \quad (3.14)$$

$$\epsilon_i = \epsilon_{i,0} + \delta\epsilon_i \quad (3.15)$$

erhält man aus der Gleichung 2.62

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,0} - \epsilon_{i,0}\right)|\delta\phi_i\rangle = \left(\delta\epsilon_i - \delta v_{eff}\right)|\phi_i\rangle, \quad (3.16)$$

aus der Gleichung 2.63

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = \sum_i^{occ} \delta\phi_i(\mathbf{r})^* \phi_{i,0}(\mathbf{r}) + \phi_{i,0}(\mathbf{r})^* \delta\phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

und aus der Gleichung 2.60

$$\delta v_{eff}(\mathbf{r}) = \delta v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'^3 \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{dv_{xc}(\rho)}{d\rho} \delta\rho(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Der Index 0 soll die ungestörten Größen markieren. Die Korrektur zu den Energieeigenwerten ϵ_i der Kohn-Sham-Gleichungen, ergibt sich in erster Ordnung zu

$$\delta\epsilon_i = \langle \phi_{i,0} | \delta v_{eff,0} | \phi_{i,0} \rangle. \quad (3.19)$$

Die Gleichungen 3.16 bis 3.19 bilden ein System von Gleichungen, welcher selbstkonsistent gelöst werden kann.

Für eine genauere Betrachtung der 'linear response'-Theorie im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie sowie ihrer Anwendungen sei hier auf die Arbeiten von S. Baroni et al. [BGT87] [BGDCG01] sowie X. Gonze et al. [Gon95] [Gon97] [GL97] hingewiesen. Eine Verallgemeinerung des DFTP-Formalismus für die Berechnungen von Phononenfrequenzen für den Fall einer gemischten Basis, wird in der Arbeit [HB99] von R. Heid und K.-P. Bohnen gezeigt.

Kapitel 4

Eindimensionale, metallische Systeme

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden strukturbedingte Anomalien in der Phonendispersion von metallischen Nanodrähten und der Zusammenhang zwischen diesen Anomalien und der energetisch stabilen Geometrie. Hierzu wird in den nächsten Abschnitten der Peierlsübergang erläutert und zwei eindimensionale Systeme vorgestellt. Das erste System, KCP (Kaliumtetracyanoplatinat), ist zu einem Schulbuch-Beispiel für eine strukturbedingte Anomalie geworden. Das zweite System, Pt-Nanodrähte auf der Ge(001) Oberfläche, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die Ergebnisse werden im Kapitel 8 präsentiert.

4.1 Peierlsübergang

In seinem Buch aus dem Jahr 1955 [Pei55] zeigt Rudolf Peierls durch einfache Argumente, dass ein metallisches, eindimensionales System, nicht stabil sein kann. Hierzu ist es notwendig, sich an die Methode zur Berechnung der Bandstruktur von Elektronen in einem schwachen, periodischen Potential zu erinnern [AM76]. Das Potential wurde hierbei nach den ebenen Wellen entwickelt. Wegen dessen Periodizität kommen dabei nur ebene Wellen mit den Vektoren des reziproken Gitters als Wellenvektoren vor.

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.1)$$

Das Ergebnis der Rechnung ist bekanntlich die Öffnung einer Energielücke $E_{gap} = 2|U_{\mathbf{K}}|$ am Zonenrand. Man spricht auch von der Öffnung einer Ener-

gielücke durch Bragg-Reflexion.

Dies passiert auch bei einem eindimensionalen Leiter. Der Durchgang eines Bandes durch die Fermienergie sei, der Einfachheit halber, beim Vektor $\frac{1}{4} \frac{2\pi}{a}$. Durch eine Auslenkung jedes zweiten Atoms wird die Einheitszelle verdoppelt, die Brillouin-Zone halbiert. Dadurch findet der Durchgang durch die Fermienergie am Zonenrand statt, an dem sich wieder eine Energielücke öffnet (Abbildung 4.1). Man gewinnt also Energie im Elektronensystem durch eine Verdoppelung der Periodizität. Zwei Tatsachen sind noch wichtig zu erwähnen. Zum einen kostet die Verschiebung der Atome Energie im Ionensystem, die jedoch kleiner als der Gewinn der Energie im Elektronensystem ist. Zum zweiten findet der Peierlsübergang auch dann statt, wenn das Band die Fermienergie an einem dem Gitter inkommensurablen Vektor schneidet. In diesem Fall bilden sich so genannte Dichte-Ladungs-Wellen (CDW).

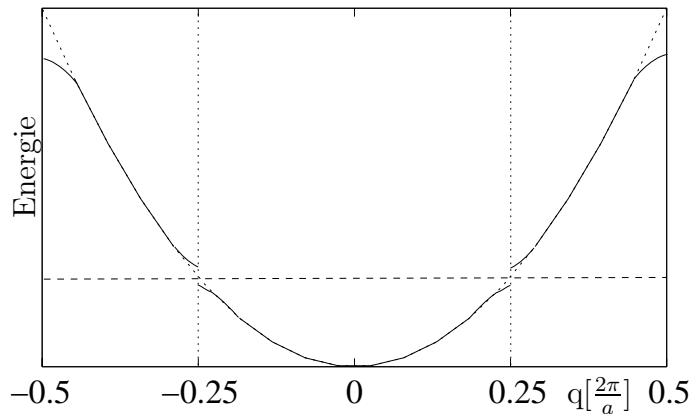


Abbildung 4.1: Öffnung einer Energielücke beim Peierlsübergang.

Dieses einfache Argument kann durch die Behandlung des Problems im Rahmen der 'linear response'-Theorie genauer untersucht werden [AM76][Grü94]. Die Antwort auf ein zeitunabhängiges Potential $\phi(\mathbf{r})$ ergibt sich nach einer Fouriertransformation zu

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}). \quad (4.2)$$

Hierbei ist $\rho^{ind}(\mathbf{q})$ die durch das Potential induzierte Ladungsdichte. $\chi(\mathbf{q})$ ist die Lindhardsche Antwort-Funktion [AM76].

$$\chi(\mathbf{q}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}}{e_{\mathbf{k}} - e_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}}. \quad (4.3)$$

mit den Besetzungszahlen $f_{\mathbf{k}}$. Man sieht, dass die größten Beiträge von Zuständen kommen, die nahezu die gleiche Energie haben und einer davon besetzt, der andere unbesetzt ist. Dies ist in der Umgebung der Fermifläche der Fall. Für $T = 0$ kann dieses Integral für eindimensionale Systeme ausgerechnet

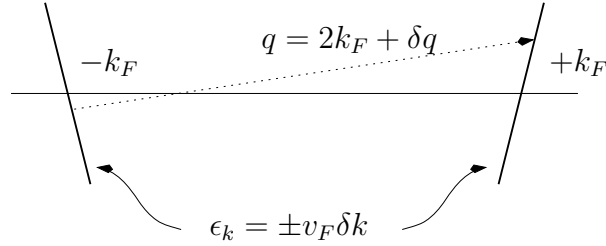


Abbildung 4.2: Die Bandstruktur in der Nähe der Fermifläche. Sie wird in ihrer Umgebung linearisiert.

werden. Die Bandstruktur kann in der Nähe der zwei Fermi Punkte $+k_F$ und $-k_F$, aus denen die Fermifläche im eindimensionalen Fall besteht, durch eine Gerade genähert werden (Abbildung 4.2).

$$\epsilon_k - \epsilon_F = \hbar v_F (k - k_F). \quad (4.4)$$

Damit erhält man für die Antwort Funktion

$$\chi(q) = \frac{-e^2}{\pi \hbar v_F} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| = -e^2 n(\epsilon_F) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right|. \quad (4.5)$$

Diese divergiert bei $q = 2k_F$ (Abbildung 4.3). Die Ursache hierfür ist, wie schon angedeutet, die besondere Topologie der Fermifläche eines eindimensionalen Systems. Die Fermifläche besteht aus zwei parallelen Flächen bei $\pm k_F$. Diese stehen senkrecht zur Längsachse des Systems. Dadurch werden durch den Vektor $q = 2k_F$ die Zustände in den beiden Fermiflächen aufeinander abgebildet. Man spricht vom so genannten 'perfect nesting'.

In der Abbildung 4.3 werden die Lindhard-Antwortfunktionen eines ein-, zwei- und drei-dimensionalen Elektronengases verglichen. Im Unterschied zum eindimensionalen Elektronengas ändert sich $\chi(q)$ in zwei und drei Dimensionen beim Vektor $q = 2k_F$ stetig.

Die Divergenz in der Antwortfunktion deutet auf eine Instabilität des Systems hin. Eine kleine Störung im Potential führt zu einer Verschiebung der Ladung. Für Temperaturen $T > 0$ kann mit Hilfe der 'mean-field'-Theorie eine

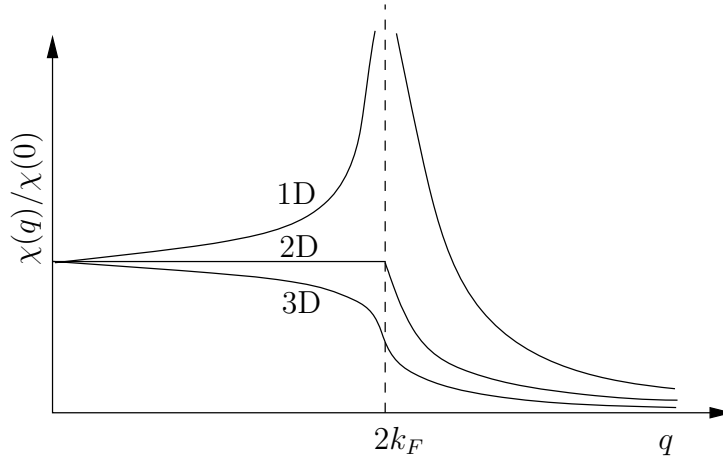


Abbildung 4.3: Die Lindhard-Antwortfunktion für 1D, 2D und 3D Elektronengase bei $T = 0$.

Übergangstemperatur abgeschätzt werden.¹ Die Differenz der Fermifunktionen in Gleichung 4.3 wird zu

$$\frac{1}{\exp(-\epsilon_k/k_B T) + 1} - \frac{1}{\exp(\epsilon_k/k_B T) + 1} = \tanh \frac{\epsilon_k}{2k_B T} \quad (4.6)$$

wobei die Fermienergie als Bezugspunkt gewählt wurde ($\epsilon_k = \epsilon - \epsilon_F$) und nur der Fall $q = 2k_F$ betrachtet wird. Das Integral kann nun mit der linearen Näherung der Banddispersion (Abbildung 4.2) berechnet werden.

$$\chi(q = 2k_F) = -e^2 n(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_0/2k_B T} \frac{\tanh x}{x} dx = -e^2 n(\epsilon_F) \ln \frac{1.14\epsilon_0}{k_B T} \quad (4.7)$$

ϵ_0 ist eine, durch die lineare Näherung der Dispersion notwendige cut-off Energie. Diese wird oft mit der Fermienergie gleich gesetzt.

Das Störpotential $\phi^{ext}(\mathbf{r})$ induziert nun eine Ladungsdichte-Änderung $\rho^{ind}(\mathbf{r})$ welche wiederum zu einem induzierten Potential $\phi^{ind}(\mathbf{r})$ führt. Mit dem Ansatz, dass dieses induzierte Potential proportional zu der induzierten Ladung und unabhängig vom Vektor \mathbf{q} ist

$$\phi^{ind}(\mathbf{r}) = g\rho^{ind}(\mathbf{r}) \quad (4.8)$$

¹Die mean-field-Theorie ist für 1D Systeme nicht geeignet, so dass die so erhaltenen Temperatur nicht korrekt sind, aber das qualitative Verhalten wird dadurch deutlich.

erhält man

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) (\phi^{ext}(\mathbf{q}) + \phi^{ind}(\mathbf{q})). \quad (4.9)$$

Nach der induzierten Ladungsänderung aufgelöst, folgt aus beiden Gleichungen

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \frac{\chi(\mathbf{q}) \phi^{ext}(\mathbf{q})}{1 - g\chi(\mathbf{q})}. \quad (4.10)$$

Die Übergangstemperatur erhält man aus der Nullstelle des Nenners.

$$0 = 1 - g\chi(\mathbf{q}) = 1 + e^2 g n(\epsilon_F) \ln \frac{1.14\epsilon_0}{k_B T}. \quad (4.11)$$

Schließlich erhält man für die mean-field-Übergangstemperatur

$$T_{MF} = \frac{1.14\epsilon_0}{k_B} \exp\left(\frac{-1}{e^2 g n(\epsilon_F)}\right). \quad (4.12)$$

Ein weiterer Aspekt der Peierlsinstabilität soll kurz erläutert werden. Die Elektronen-Phononkopplung führt zu einer Renormierung der Phononfrequenzen des Systems. Dies folgt aus der Bewegungsgleichung für die Normalkoordinaten Q_q der Schwingungen.

$$\hbar^2 \ddot{Q}_q = - \left[[Q_q, \hat{H}], \hat{H} \right] \quad (4.13)$$

Im Rahmen der mean-field-Theorie erhält man [Grü94]

$$Q_q = - \left[\omega_q^2 + \frac{2g^2\omega_q}{M\hbar} \chi(q) \right]. \quad (4.14)$$

Die renormierten Frequenzen sind damit

$$\omega_{ren,q}^2 = \omega_q^2 + \frac{2g^2\omega_q}{\hbar} \chi(q). \quad (4.15)$$

Man sieht, dass die Änderungen der Frequenzen beim Vektor $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ am größten sind. Man spricht von Kohn-Anomalien. Mit der Gleichung 4.7 erhält man für diesen Vektor

$$\omega_{ren,2k_F}^2 = \omega_{2k_F}^2 - \frac{2g^2\omega_{2k_F} n(\epsilon_F)}{\hbar} \ln \frac{1.14\epsilon_0}{k_B T}. \quad (4.16)$$

Mit dieser Gleichung ist es auch möglich, die Übergangstemperatur zu bestimmen. Dies beruht auf der Beobachtung, dass mit fallender Temperatur $\omega_{ren,2k_F}$

immer kleiner wird. Bei der Übergangstemperatur wird die Frequenz gleich 0. Unterhalb der Übergangstemperatur ist $\omega_{2k_F}^2$ negativ, was eine Instabilität bedeutet. Damit ergibt sich für die Übergangstemperatur

$$k_B T_{MF} = 1.14 \epsilon_0 \exp \left(-\frac{\hbar \omega_{2k_F}}{2g^2 n(\epsilon_F) e^2} \right) \quad (4.17)$$

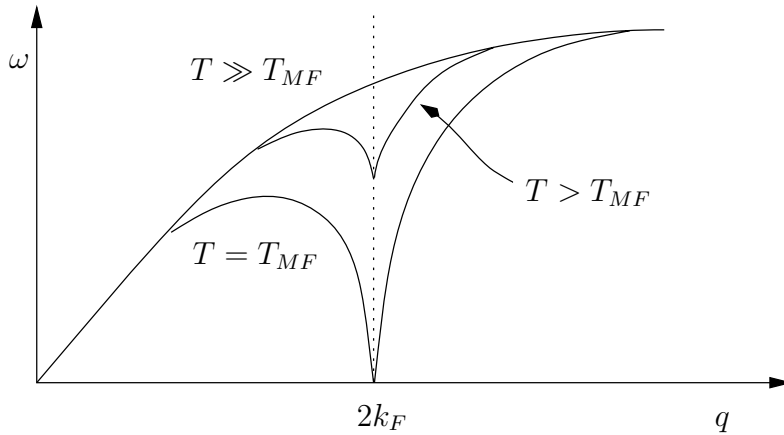


Abbildung 4.4: Kohn-Anomalien eines eindimensionalen Elektronengases bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung 4.4 ist schematisch eine Phononendispersion eines eindimensionalen Systems für verschiedene Temperaturen eingezeichnet. Am Vektor $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ sind die Kohnanomalien eingezeichnet.

Die Kohn-Anomalien erlauben es, in einem eindimensionalen System nach möglichen Instabilitäten, anhand der Phononendispersion, zu suchen. Der große Vorteil dabei ist, dass man sich die Phononendispersion des einfachen, nicht gestörten Systems anschauen muss. Weiterhin geben die Eigenvektoren der Schwingungsmoden (longitudinale/transversale Phononen) zusammen mit den Vektoren, an denen die Kohn-Anomalie auftreten, Hinweise auf die mögliche Struktur des Systems nach dem Peierlsübergang. Würde etwa eine Kohn-Anomalie am Zonenrand in der longitudinalen Phononen auftreten, so würde man eine Dimerisierung entlang des Systems erwarten. Dieser Zusammenhang zwischen den Kohn-Anomalien und den erwarteten stabilen Strukturen soll ein Leitmotiv in dieser Arbeit sein.

4.2 KCP

Eine der ersten untersuchten Verbindungen, welche quasi-eindimensionales Verhalten zeigen, ist Kaliumtetracyanoplatinat² $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$, auch KCP oder Krogmann-Salz genannt. In Abbildung 4.5 ist die Kristallstruktur schematisch gezeigt [Grü94][KH68]. Die ebenen $Pt(CN)_4$ Komplexe ordnen sich so an, dass hierbei gerade Platin-Ketten mit einem Pt-Pt-Abstand von 2.89 \AA entstehen. Der Abstand zwischen den Ketten beträgt 9.87 \AA . Die Kristallstruktur ist tetragonal. Durch den relativ kleinen Abstand zwischen den

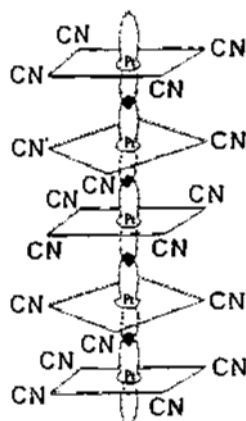


Abbildung 4.5: Kristallstruktur von KCP [Grü94].

Pt-Atomen überlappen die $5d_z$ -Orbitale der Pt-Atome entlang der Ketten. Eine teilweise Oxidation der Pt-Atome durch die Br-Atome führt zu einem teilweise besetzten $5d_z$ Leitungsband.

Das Material erhält durch seine Struktur ein höchst anisotropes Verhalten. Die Leitfähigkeit entlang der Ketten ist um einen Faktor 10^5 größer als die Leitfähigkeit senkrecht dazu [Car85]. Die Anisotropie ist auch in optischen Eigenschaften sichtbar [BSZ75].

Das quasi-eindimensionale Verhalten und die Metalizität bei Raumtemperatur sind notwendige Voraussetzungen für den Peierlsübergang. Dieser wurde auch bei diesem System beobachtet. In der Arbeit von R. Comès et al. [CLLZ73] wurde die Beobachtung einer Überstruktur mit einer Periode des

²Zu den Kaliumtetracyanoplatinaten gehören auch Verbindungen, bei denen das Br-Atom durch ein Cl-Atom ersetzt wird.

sechsfachen Pt-Pt Abstands berichtet. Diese Überstruktur erwartet man bei einem Fermivektor $k_F = \frac{5}{6} \frac{\pi}{a}$, der ebenfalls in dieser Arbeit für KCP abgeschätzt wurde. Interessant, im Zusammenhang mit dieser Dissertation, ist die Beobachtung einer 'riesigen' Kohn-Anomalie in der Phononendispersion [RRP⁺73]. Diese ist in der Abbildung 4.6 dargestellt. Der q-Vektor, an dem

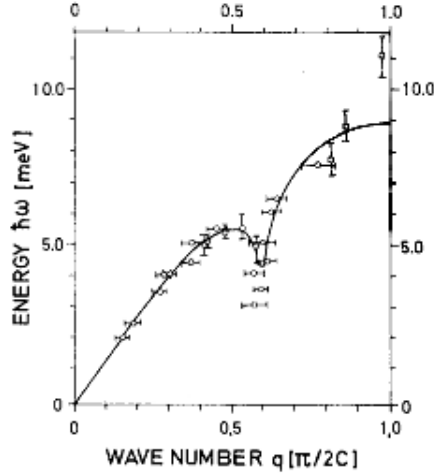


Abbildung 4.6: Dispersion der longitudinalen Phononen von KCP. An die Daten wurde ein Modell freier Elektronen gefittet (durchgezogene Linie). Aus [RRP⁺73].

die Kohn-Anomalie stattfindet, ist im Rahmen der erzielten Genauigkeit mit $q = \frac{2}{3} \frac{\pi}{2a} = 2k_F$ verträglich. Für $2k_F$ ergibt sich ja

$$2k_F = \frac{10}{6} \frac{\pi}{a} = -\frac{2}{6} \frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{a} = -\frac{2}{3} \frac{\pi}{2a} + \frac{2\pi}{a}. \quad (4.18)$$

Der Fermivektor $k_F = \frac{5}{6} \frac{\pi}{a}$, die Kohn-Anomalie bei $q = \frac{2}{3} \frac{\pi}{2a}$ sowie die festgestellte Überstruktur sind miteinander im Einklang. Die beobachtete Überstruktur könnte man also allein aus dem Fermi- und dem q-Vektor vermuten.

KCP ist somit nicht nur ein schönes Beispiel für ein quasi-eindimensionales System, sondern auch ein Beispiel dafür, dass die Kenntnis der Bandstruktur und der Phononendispersion bei der Interpretation einer Instabilität hilft und sogar einen Hinweis auf die stabile Überstruktur liefert.

4.3 Pt-Nanodrähte auf Ge(001)-Oberfläche

Ein weiteres System, das für diese Arbeit relevant ist und hier vorgestellt werden soll, sind Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche. Dieses System wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der DFT untersucht. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 8 vorgestellt.

Der Gruppe von Prof. Bene Poelsema an der Universität von Twente ist es gelungen, praktisch defektfreie Pt-Nanodrähte mit einem Durchmesser eines Atoms auf der Ge(001)-Oberfläche herzustellen [GAZP03][GZP⁺04b][HOPa06]. Hierbei wurde eine Germanium-Probe bei Raumtemperatur mit Platin bedampft. In der Regel wurde das Äquivalent von 25% Monolagen abgelagert. Die Probe wurde danach für 10 Minuten auf 1040 ± 25 K erhitzt.

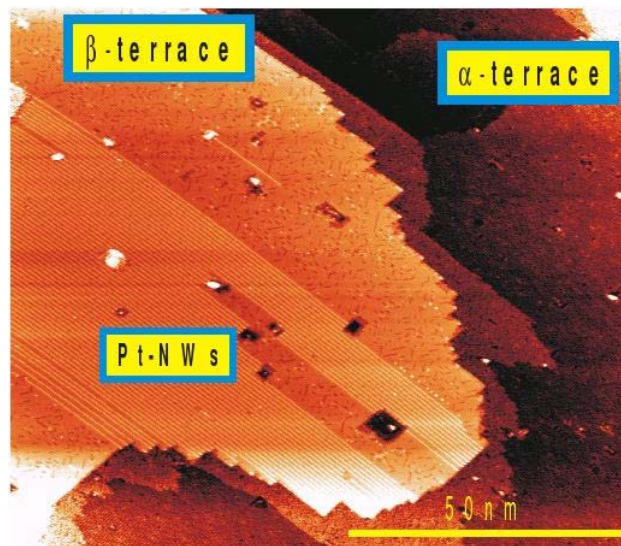


Abbildung 4.7: STM-Bild der mit Pt bedampften Ge(001)-Oberfläche.[Gür04]

STM-Bilder zeigen, dass sich hierbei zwei unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche bilden. Diese werden als α - und β -Terrassen bezeichnet (Abbildung 4.7). Die α -Terrassen zeigen die für die Ge(001)-Oberfläche typischen 2×1 und $c(4 \times 2)$ Rekonstruktionen.³ Die α -Terrassen zeigen im Vergleich zu den β -Terrassen relativ viele Defekte. Es wird angenommen, dass diese Terrassen eine reinere Germanium-Oberfläche mit wenig Platin-Bedeckung ist.

³Auf die Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche wird im Abschnitt 8 genauer eingegangen.

Die β -Terrassen zeichnen sich durch weniger Defekte und insbesondere dadurch aus, dass nur auf ihnen sich die Pt-Nanodrähte bilden. Genaue STM-Untersuchungen deuten auf eine doppelte Periode entlang der auf der Ge(001)-Oberfläche auftretenden Dimer-Reihen hin. Von der Gruppe von Prof. Poelsma wird deswegen ein Modell für die β -Terrassen vorgeschlagen, bei dem in jedem zweitem Dimer ein Germanium-Atom durch ein Platin-Atom ersetzt wird.

Auf diesen β -Terrassen bilden sich die Pt-Nanodrähte. Diese treten in Gruppen aber auch einzeln auf und liegen parallel zu den Dimer-Reihen. Der Abstand zwischen den in Gruppen auftretenden Pt-Nanodrähten beträgt in den meisten Fällen 1.6 nm. Es werden aber auch Abstände von 2.4 nm beobachtet.

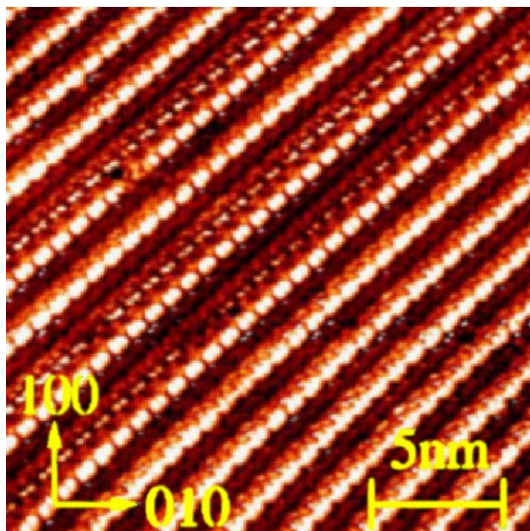


Abbildung 4.8: STM-Bild der Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche. Die hellen Ketten sind die Pt-Nanodrähte. Eine Dimerisierung der Pt-Nanodrähte ist zu sehen. Jeweils zwei Pt-Atome verschmelzen hierbei zu einer hellen Ellipse.[private Mitteilung]

Wie in der Abbildung 4.8 deutlich zu sehen ist, dimerisieren die Pt-Nanodrähte. Durch diese Dimerisierung verschmelzen jeweils zwei Pt-Atome auf dem STM-Bild zu einer hellen Ellipse und sind kaum noch mehr auflösbar. Der mittlere Abstand zwischen den Pt-Atomen beträgt 0.4 nm, die tatsächlichen Abstände sind 0.3 nm bzw. 0.5 nm groß. Besonders interessant hierbei sind

zwei Beobachtungen. Erstens sind die Pt-Nanodrähte praktisch ohne Defekte. Defekte und Begrenzungen in den Drähten sind auf Defekte in der darunter liegenden β -Terrasse zurückzuführen. Man konnte Pt-Nanodrähte bis zu einer Länge von 380 nm herstellen. Zum zweiten sind die Nanodrähte bis zu den hohen Temperaturen von 1040 K stabil. Auch die Dimerisierung und die Abstände zwischen den Platin-Atomen bleiben gleich.

Inzwischen wurden auch Ergebnisse einer weiteren Gruppe an der Universität Würzburg publiziert, welche dieses System experimentell untersucht [SSPC06].

Kapitel 5

Methodik

5.1 Angewandte Programme

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurden mit zwei DFT-Programmpaketen durchgeführt. Die Berechnungen im Abschnitt 6 über die freien Nanodrähte sowie im Abschnitt 7 über Nanodrähte auf metallischen Substraten wurden mit dem im Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart entwickelten MBPP (mixed-basis pseudopotential program)-Paket durchgeführt [Mey98][MEF][HB99]. Die Berechnungen im Abschnitt 8 über Pt-Nanodrähte auf der Germanium(001)-Oberfläche wurden mit dem Programm VASP durchgeführt [KH93] [KF96].

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) ist ein kommerziell vertriebenes Paket, das insbesondere für Molekular-Dynamik-Simulationen entwickelt wurde. Hierbei wird bei jedem MD-Schritt der Grundzustand des Elektronensystems berechnet. Die Berechnungen werden im Impulsraum durchgeführt. Als Basis werden ebene Wellen benutzt. Zur Reduzierung ihrer Anzahl können ultraweiche Vanderbilt-Pseudopotentiale [Van90][KH94] und PAW (projector augmented wave)-Potentiale [Blö94] [KJ99] benutzt werden. Zur Anwendung kommt auch das Konzept der teilweise besetzten Zustände und der Temperaturverschmierung (Abschnitt 2.9), wobei der Benutzer die Wahl zwischen mehreren Funktionen hat. Dies reduziert die Anzahl der notwendigen K-Punkte. Das Austausch-Korrelations-Potential kann durch LDA- und GGA- Potentiale genähert werden.

Für die Relaxation der Ionenrümpfe werden die Kräfte und der Spannungstensor bestimmt, wobei auch hier der Benutzer die Wahl zwischen mehreren

Methoden hat, wie die Relaxation durchgeführt werden soll.

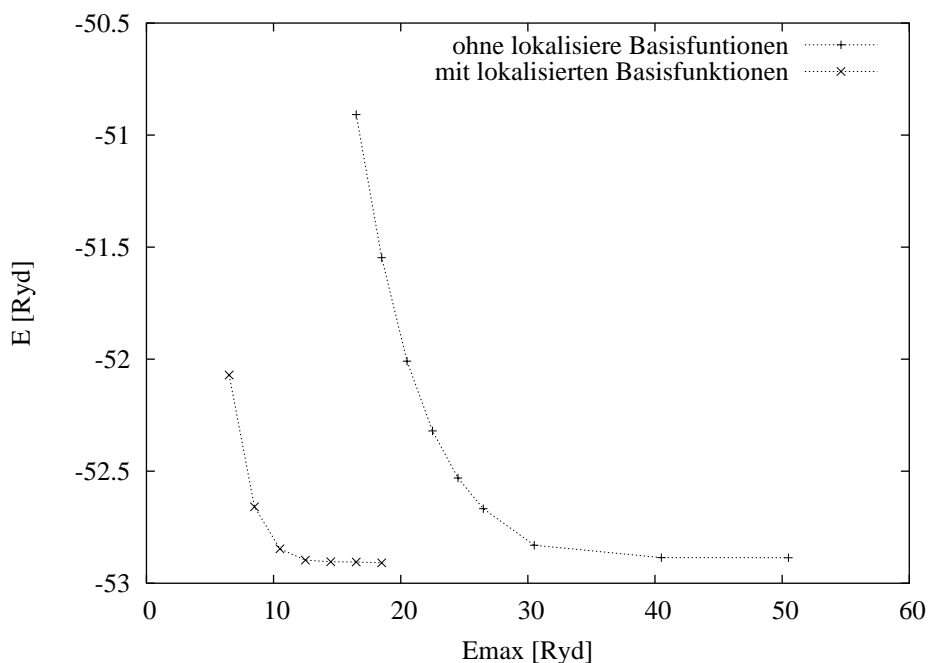


Abbildung 5.1: Konvergenzvergleich des fcc-Gitters mit und ohne Verwendung von lokalisierten Basisfunktionen. ($N_k = 8 \times 8 \times 8$)

Das DFT-Paket MBPP beruht auf ähnlichen Verfahren wie das VASP-Paket. Der Grundzustand der Elektronensystems wird auch im Impulsraum berechnet. Die Konzepte der Pseudopotentiale und der Temperaturverschmierung kommen ebenfalls zur Anwendung. Das Austausch-Korrelations-Potential kann auch hier durch ein LDA- oder GGA-Potential genähert werden. Es gibt ebenfalls Versionen des MBPP-Programms, die eine Relaxation des Ionensystems mit Hilfe der berechneten Kräfte durchführen.

In Unterschied zum VASP- benutzt das MBPP-Paket, wie der Name andeutet, eine gemischte Basis. Zu den ebenen Wellen können lokalisierte Wellenfunktionen ergänzend hinzugenommen werden. Diese können dem Problem angemessen gewählt werden. Durch diese Ergänzung der Basis wird die Anzahl der ebenen Wellen reduziert, die zum Erreichen einer gewünschten Genauigkeit bei der Berechnung notwendig sind. Dies ist insbesondere für Elemente mit stark lokalisierten Elektronen der Fall. In Abbildung 5.1 ist ein Vergleich zwischen einer Rechnung mit ebenen Wellen und mit einer gemischten Basis dargestellt.

Berechnet wurde in diesem Fall die fcc-Struktur eines Platin-Kristallgitters. E_{max} auf der Abszisse bestimmt die Anzahl der in einer Rechnung benutzten ebenen Wellen. Es werden immer nur ebene Wellen benutzt, deren Energie kleiner als E_{max} ist. Wie man sieht, kann die Energie E_{max} um einen Faktor 2 bis 3 kleiner gewählt werden, falls die Basis um lokalisierte Funktionen erweitert wird.

Eine weitere Besonderheit des MBPP-Pakets stellt die Möglichkeit zur Berechnung der Phononendispersion dar. Hierbei wurde das in Abschnitt 3.2 vorgestellte selbstkonsistente Gleichungssystem (Gleichungen 3.16 bis 3.19) implementiert, dies ebenfalls in einer gemischten Basis.

Die benötigten Rechnerressourcen für die Berechnung der Phononendispersion sind jedoch deutlich höher als für die Berechnung des Grundzustands des Elektronensystems. Dies ist auch der Grund für die Benutzung des VASP-Paketes für die Untersuchung der Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche. Eine Berechnung der Phononendispersion mit dem MBPP-Programm war für dieses System nicht möglich. Die Berechnung des Grundzustandes sowie die Relaxation der Ionen wird mit dem VASP-Paket sehr effizient durchgeführt.

Zum Schluss dieses Abschnittes sollen die benutzten Parameter angegeben werden. In beiden Paketen wurde für das Austausch-Korrelations-Potential vorwiegend LDA verwendet, beim VASP in der Ceperley-Alder, beim MBPP in der Hedin-Lundqvist-Form. Die GGA wurde nur zu Testzwecken und Vergleichen benutzt, wobei nur ein Teil der Systeme mit beiden Näherungen untersucht wurde. Bei den Pseudopotentialen handelte es sich um PAW-Potentiale beim VASP-Paket. Beim MBPP-Paket wurden die Pseudopotentiale nach einer Vorschrift von Bachelet, Hamann, Schlüter und Chang [BHS82] erzeugt.

5.2 Fehlerbetrachtung und Konvergenztests

Die Präsentation von Ergebnissen ohne die Angabe der Fehler macht eine genaue Interpretation dieser Ergebnisse schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Eine sorgfältige Fehleranalyse wäre sehr sinnvoll. Dies ist jedoch für DFT-Berechnungen alles andere als trivial. Zum einen liefert jede Berechnung eines gegebenen Systems mit dem gleichen Parametersatz immer die gleichen Ergebnisse. Somit ist die Angabe eines statistischen Fehlers, der sich im Experiment durch die wiederholte Messung eines Systems bzw. durch die Messung eines gleich präparierten Ensembles ergibt, so nicht möglich. Des Weiteren ist die An-

Eigenschaft	LSDA	GGA
E_x	5 %	0.5 %
E_c	100 %	5 %
Bindungslänge	1 % (zu kurz)	1 % (zu lang)
Struktur	favorisiert dichte Packungen	besser als LSDA
Energiebarriere	50 % (zu klein)	30 % (zu klein)

Tabelle 5.1: Typische Fehler für LSDA- und GGA-Näherungen.[PK98]

gabe eines systematischen Fehlers aus einer Analyse der benutzten Verfahren und Parameter, ohne einen Vergleich mit dem Experiment, also eine 'ab-initio' Fehleranalyse ebenso unmöglich.

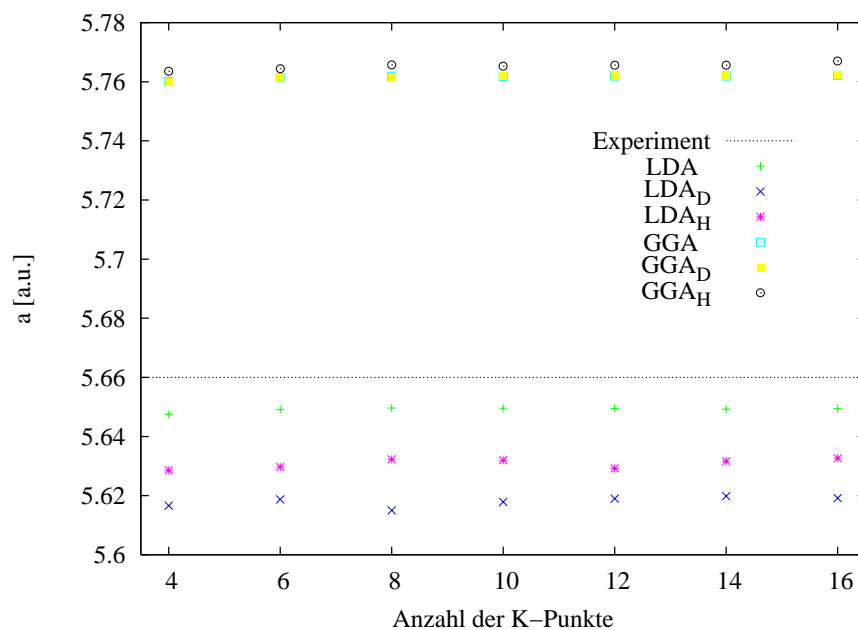


Abbildung 5.2: Vergleich verschiedener Näherungen für das Austausch-Korrelations Potential. Bestimmt wurde die Gitterkonstante für das Germanium Kristall in Abhängigkeit von der Anzahl der K-Punkte.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit dem Experiment ist also unabdingbar. Ebenso sind Untersuchungen des gleichen Systems mit verschiedenen Parametern und ein Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse sehr hilfreich. Die Dich-

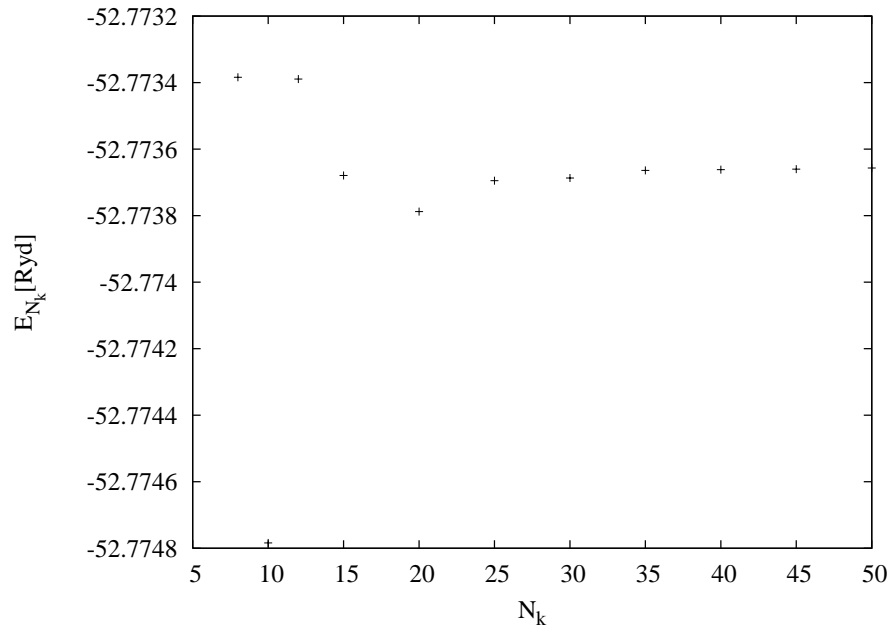


Abbildung 5.3: Konvergenz der Energie in Abhängigkeit der Anzahl der K-Punkte. ($E_{max} = 20$ Ryd)

tefunktionaltheorie wird nun seit über 30 Jahren intensiv benutzt. Während dieser Zeit wurde sehr viel Erfahrung mit den unterschiedlichsten Methoden und Konzepten gesammelt. Aus den Vergleich mit dem experimentellen Daten wurden ihre Schwächen und Stärken erkannt. In der Tabelle 5.1 sind typische Fehler für mehrere Größen in der LSDA¹- und GGA-Näherung für das Austausch-Korrelations-Potential zusammengefasst. Zu erwähnen ist, dass die Fehler für das Austauschpotential E_x und das Korrelationspotential E_c sich bis zum gewissen Grade gegenseitig im Austausch-Korrelations-Potential E_{xc} aufheben.

In Abbildung 5.2 ist die Gitterkonstante für Germanium in Abhängigkeit von der Anzahl der K-Punkte im Impulsraum² dargestellt. Diese wurden mit dem Verfahren nach Monkhorst-Pack [MP76] generiert. N_k gibt die Zahl der K-Punkte pro Raumdimension an, was ein Eingabeparameter bei der Generierung der K-Punkte ist. Bei diesen Berechnungen wurden unterschiedliche Näherun-

¹LSDA (local spin density approximation) ist eine der LDA ähnliche Näherung, bei der jedoch die Spinkomponenten der Elektronen getrennt behandelt werden.

²Vergleiche Abschnitt 2.7.

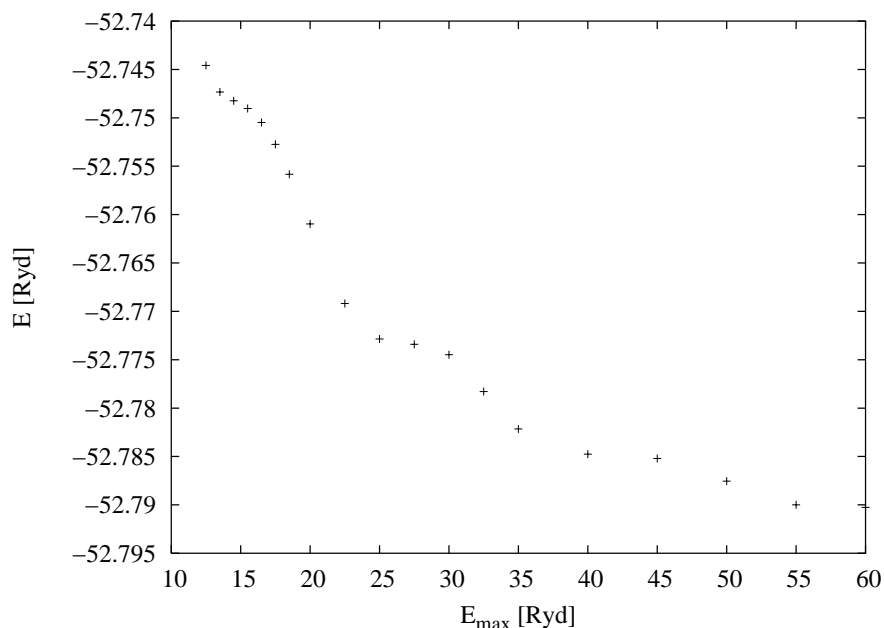


Abbildung 5.4: Konvergenz der Energie in Abhängigkeit der Abschneide-Energie. ($N_k = 25$)

gen für das Austausch-Korrelations-Potential benutzt. Der Trend, dass GGA zu große Gitterkonstanten und LDA zu kleine liefert, ist zu beobachten. Weiterhin zeigt für dieses System die LDA-Näherung die bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Diese Abbildung ist gleichzeitig auch ein Beispiel für einen Konvergenztest. Konvergenztests bilden einen festen Bestandteil bei der Erforschung eines Systems mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie. Untersucht wird dabei der Einfluss eines Parameters des DFT-Programms auf die gewünschte physikalische Größe. Dies wird mit dem Ziel durchgeführt, eine gewünschte Genauigkeit bei der Rechnung zu erhalten, bzw. einen sinnvollen Kompromiss zwischen der Genauigkeit und der Rechenzeit zu finden. Dies soll an den besonders wichtigen Parametern N_k , der Anzahl der K-Punkte, sowie E_{\max} , der Abschneideenergie für die ebenen Wellen, dargestellt werden. Gewählt wurde hierzu als Beispiel die einlagige Platin-Schicht. An diesem System werden manche Eigenschaften besonders gut sichtbar.

Als erstes wird in Abbildung 5.3 die Abhängigkeit der Energie des Systems von der Anzahl der K-Punkte dargestellt. Der Unterschied in der Energie zwi-

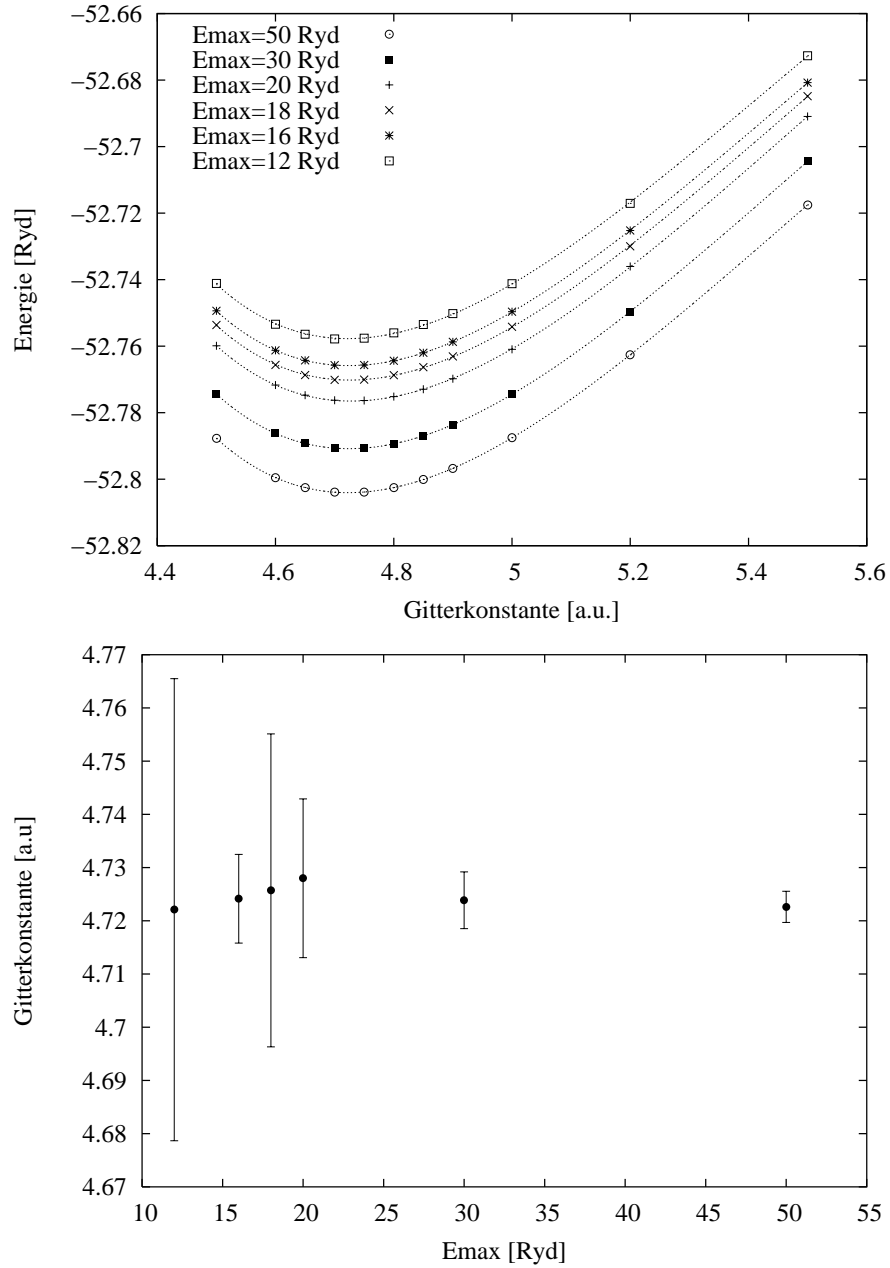


Abbildung 5.5: Bestimmung der Gitterkonstanten in einer einlagigen Platin-Schicht für verschiedene Abschneideenergien. Die Gitterkonstante wird in atomaren Einheiten $1 \text{ a.u.} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ angegeben. Die Fehlerbalken ergeben sich aus einem χ^2 Fit der universellen Bindungsfunktion [RFS81] an die Daten im oberen Bild. ($N_k = 30$)

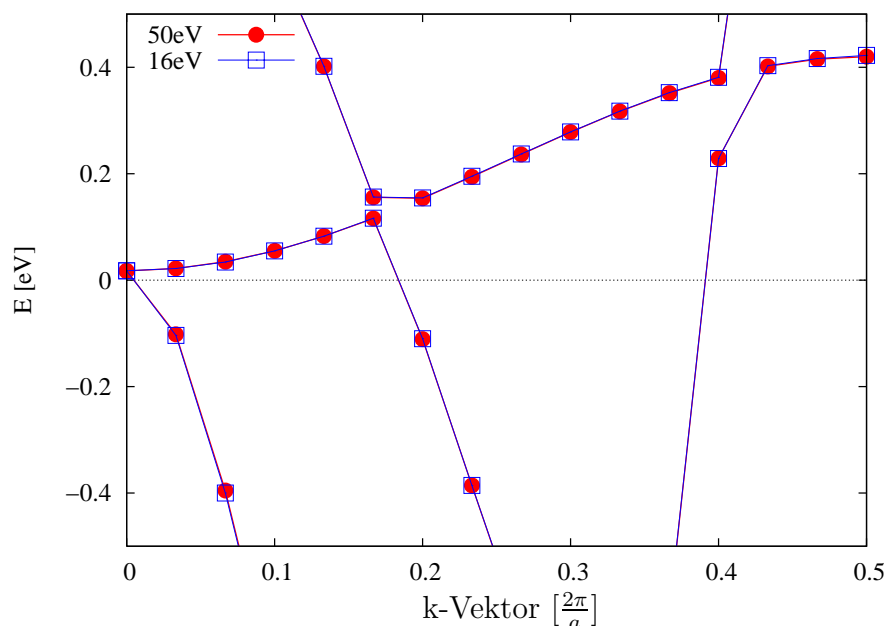


Abbildung 5.6: Bandstruktur der einlagigen Platin-Schicht bei $E_{max} = 50$ Ryd (rot) und $E_{max} = 16.5$ Ryd (blau). ($N_k = 30$)

schen der Rechnung mit 25 Punkten und der Rechnung mit 50 Punkten ist kleiner als 10^{-4} Ryd. Im Bereich zwischen 15 und 25 K-Punkten sind Änderungen in der erhaltenen Energie um $2 \cdot 10^{-4}$ Ryd sichtbar. Diese Genauigkeit ist nach den gemachten Erfahrungen vollkommen ausreichend. Insbesondere da die berechnete Energie im deutlich größeren Maße von der Abschneidenergie für die ebenen Wellen abhängt, wie in Abbildung 5.4 dargestellt. In dem benutzten Bereich für die Abschneidenergie E_{max} konvergiert der Absolutwert der Energie langsam. Die Konvergenz des Absolutwertes der Energie wird jedoch in den meisten Fällen nicht benötigt, was in den nächsten beiden Abbildungen illustriert wird. Für die Bestimmung der meisten physikalischen Größen, etwa der Gitterkonstante, ist die Differenz der Energie zwischen den berechneten Geometrien wichtig.

In der Abbildung 5.5 wurde die Gitterkonstante der einlagigen Platin-Schicht für verschiedene Abschneidenergien bestimmt. An die berechneten Datenpunkte wurde hierbei die universelle Bindungsfunktion [RFS81] gefittet. Man sieht im oberen Bild, dass die berechneten Energien mit steigender Abschneidenergie deutlich negativer werden. Die Differenzen zwischen zwei Punk-

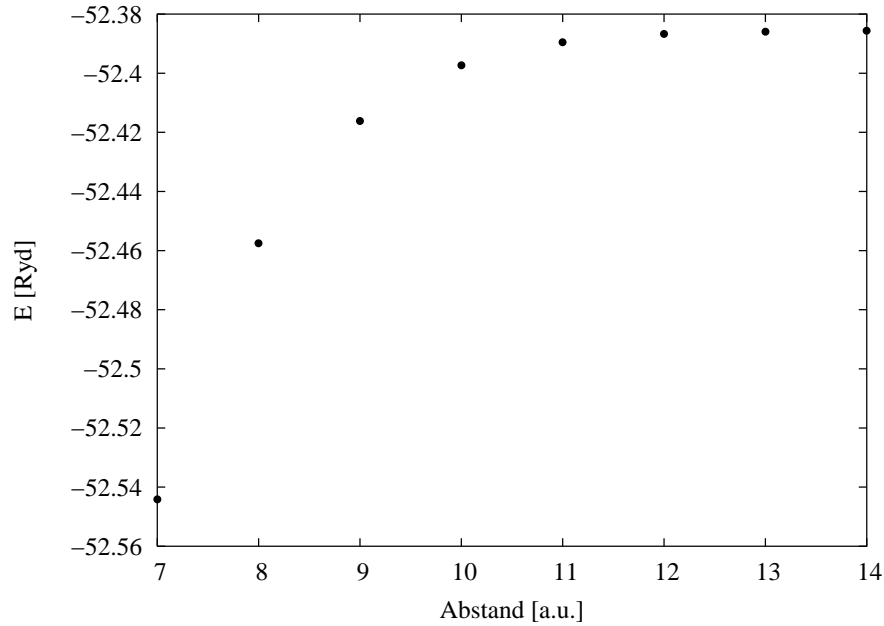


Abbildung 5.7: Isoliertes Pt-Atom: Energie in Abhängigkeit des Abstandes der Atome (Supercellen). ($E_{max} = 16.5$ Ryd, $N_k = 1$)

ten innerhalb eines Parametersatzes bleiben jedoch annähernd gleich, so dass die erhaltenen Gitterkonstanten für alle Abschneidenergien sich um weniger als eine a.u. unterscheiden³.

Die Fehlerbalken im unteren Teilbild wurden durch den χ^2 -Fit erhalten. Diese zeigen, dass für die Bestimmung der Gitterkonstanten es vorteilhaft ist, im Bereich der in Abbildung 5.4 sichtbaren flachen Plateaus die Abschneidenergie zu wählen. Diese Plateaus, die sich mit starken Änderungen in der Energie abwechseln, sind nach der Erfahrung an unserem Institut eine Eigenschaft mancher Pseudopotentiale, die auch bei der Berechnungen von isolierten Atomen vorkommt. Sie haben für die im Gitter interessanten Größen (Gitterkonstante, Bandstruktur Geometrie etc.) keinen Einfluss, wie in der Abbildung 5.6 exemplarisch für die Bandstruktur gezeigt wird.

In der Abbildung 5.7 wird ein weiterer Konvergenztest gezeigt, welcher für Berechnungen in Supercellen, also für alle nicht 3-dimensionalen Systeme

³Abstände werden in dieser Arbeit oft in atomaren Einheiten $1 \text{ a.u.} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (=Bohr-Radius) angegeben.

(Moleküle, 1D Systeme, Oberflächen), wichtig ist. Bei Superzellen muss sichergestellt werden, dass die Kopplung zwischen den Zellen keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hat. Die Kopplung wird kleiner mit größer werdendem Abstand zwischen den einzelnen Superzellen. Ein großer Abstand wirkt sich jedoch negativ auf die Rechenzeit aus, so dass wiederum ein sinnvoller Kompromiss gefunden werden muss.

Teil II

Ergebnisse

Kapitel 6

Freie Nanodrähte

In diesem Kapitel werden freie Platin- und Aluminium-Nanodrähte mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie untersucht, insbesondere bildet der Zusammenhang zwischen Anomalien bzw. Instabilitäten in der Phononendispersion und der stabilen Struktur des Nanodrahtes einen Schwerpunkt dieser Untersuchung. Im Abschnitt 4.2 über das quasi-eindimensionale System KCP wurde ein Beispiel für diesen Zusammenhang dargestellt. Der beobachtete Übergang zu einer Überstruktur mit der sechsfachen Einheitszelle, der sich aus der Nesting-Eigenschaft der Fermi-Fläche ergibt, kann mit Hilfe der Neutronenstreuung in der Phononendispersion als eine Kohn-Anomalie am Vektor $q = 2k_F$ beobachtet werden. Diesem Beispiel folgend werden in diesem und den folgenden Kapiteln die elektronische Bandstruktur sowie die Phononendispersion benutzt, um mögliche Übergänge zu finden und diese zu interpretieren.

Die Elemente Platin und Aluminium wurden als Vertreter zweier unterschiedlicher Klassen von Metallen gewählt. Zum einen ist Aluminium ein Element, in welchem die Valenz-Elektronen sich fast frei bewegen können, zum anderen hat Platin stark lokalisierte d-Elektronen.

Die Berechnungen in diesem Kapitel wurden mit dem im Abschnitt 5.1 vorgestellten MBPP-Paket durchgeführt. Die benutzten Näherungen und Potentiale wurden ebenfalls im Abschnitt 5.1 aufgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit bereits publizierten Ergebnissen anderer Gruppen verglichen.

In diesem Kapitel werden drei Strukturen untersucht: der gerade Nanodraht, die Zickzack-Struktur sowie der gestreckte Nanodraht. Die Geometrien dieser Strukturen sowie ihre Parameter sind in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 abgebildet. Die Anzahl der Atome pro Elementarzelle beträgt hierbei maximal

zwei.

Diese Strukturen bilden natürlich nur eine sehr begrenzte Auswahl an den möglichen Strukturen eines Nanodrahtes. Wie noch im Folgenden gezeigt wird, ist keine von ihnen dynamisch stabil. Es ist jedoch natürlich nicht ausgeschlossen, dass der freie Pt-Nanodraht bei einer komplizierteren Struktur, welche eine größere Anzahl von Atome pro Elementarzelle enthält, einen stabilen Grundzustand annimmt.

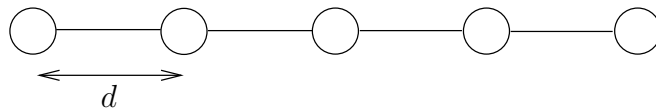


Abbildung 6.1: Einatomiger, gerader Nanodraht.

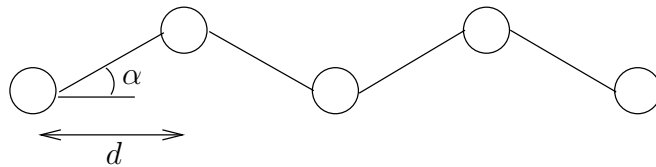


Abbildung 6.2: Zickzack-Struktur.

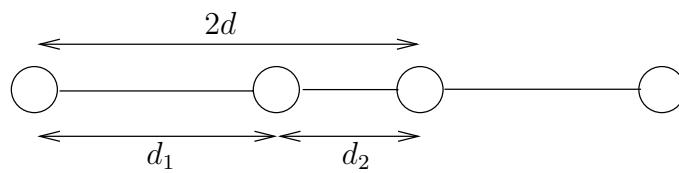


Abbildung 6.3: Gestreckter Nanodraht.

Im Falle des gestreckten Nanodrahtes bezeichnet der Parameter d den mittleren Abstand zwischen den Atomen. Bei der Zickzack-Struktur ist d gleich der Projektion des Atomabstandes auf die Achse des Nanodrahtes.

6.1 Platin-Nanodrähte

6.1.1 Einatomiger, gerader Pt-Nanodraht

Nach der Durchführung einer Reihe von Konvergenztests wurde mit den erhaltenen Parametern die Gitterkonstante des Pt-Nanodrahtes bestimmt. Hierbei erhielt jede Einheitszelle genau ein Pt-Atom. Es handelt sich also um einen geraden Pt-Nanodraht. Der Abstand zwischen den Nanodrähten betrug das dreifache des Abstandes zwischen den Atomen entlang der Kette. Dies hat sich bei den Konvergenztests als ausreichend herausgestellt. Die Abschneide-Energie wurde zu $E_{max} = 20$ Ryd, die Anzahl der K-Punkte zu $30 \times 1 \times 1$ bestimmt. Hierbei wurde, wie auch in allen anderen Rechnungen, das Verfahren nach Monkhorst-Pack [MP76] verwendet.

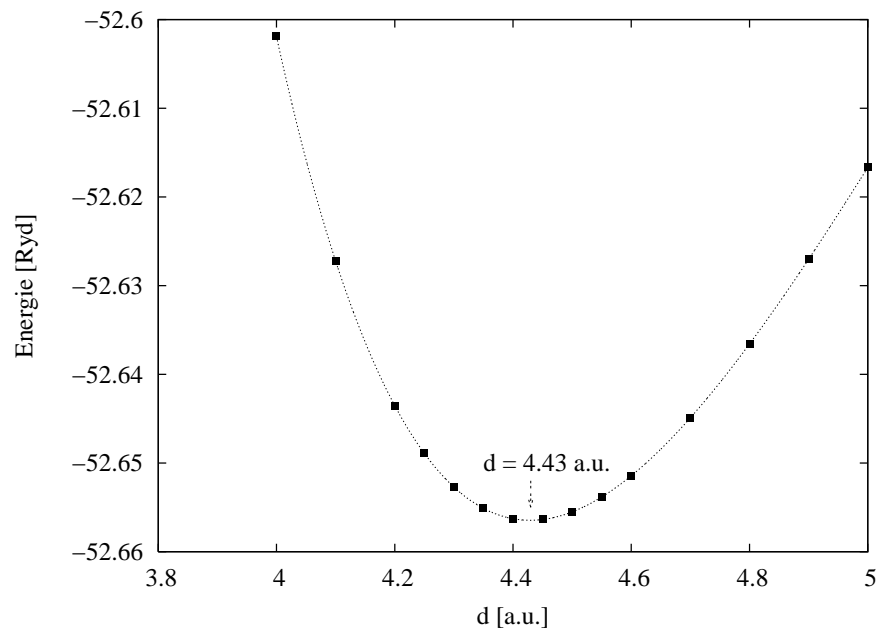


Abbildung 6.4: Energie in Abhängigkeit vom Atomabstand. An die Daten wurde die universelle Bindungsfunktion gefittet.

In Abbildung 6.4 ist die Energie des Systems in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten dargestellt. An diese Punkte wurde die universelle Bindungsfunktion [RFS81] gefittet und aus ihren Parametern das Minimum der Energie und der Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen berechnet. Letzterer er-

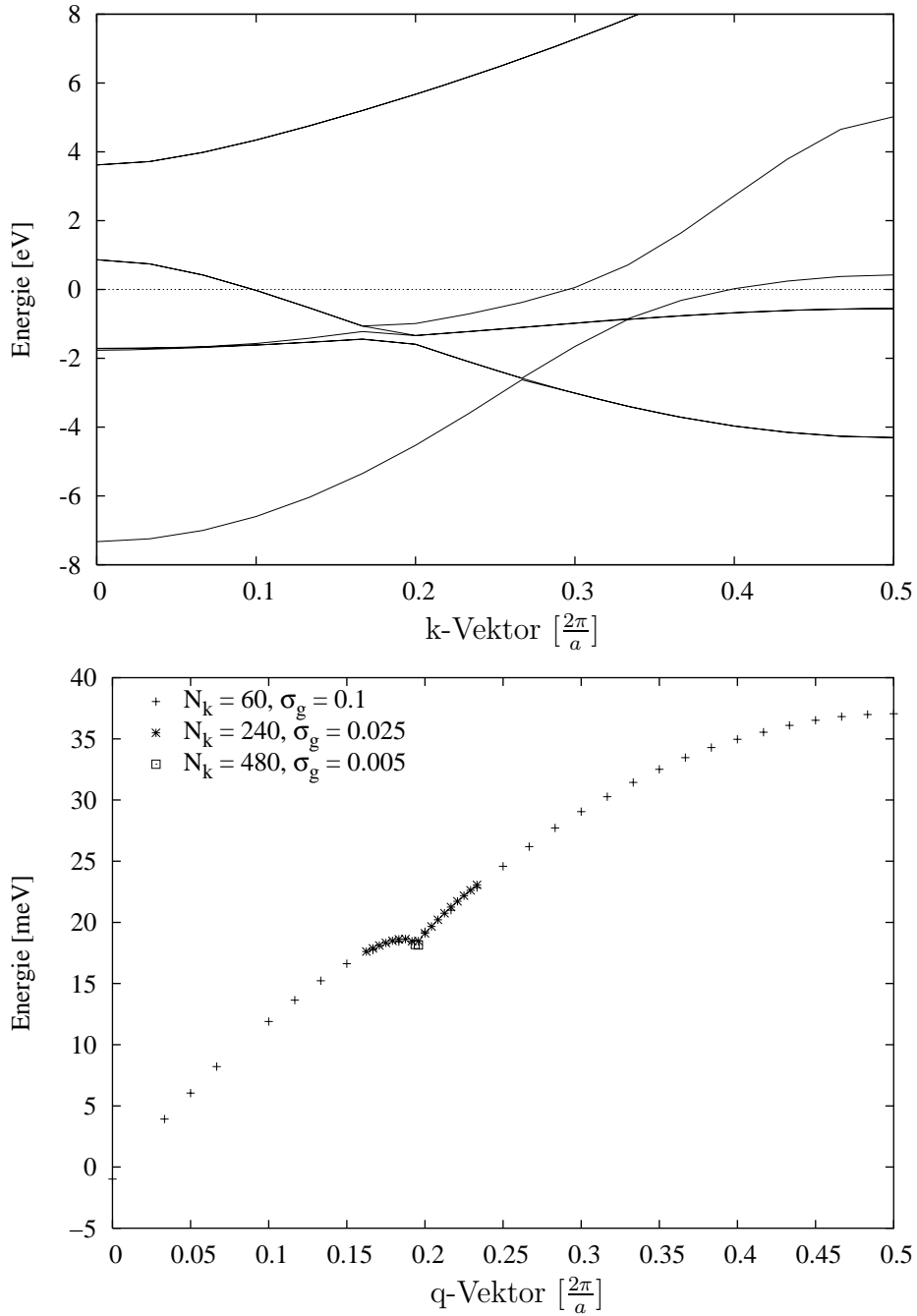


Abbildung 6.5: Elektronische Bandstruktur (oben) und Dispersion der longitudinalen Phononen (unten) der Pt-Kette. Die Fermifläche liegt bei 0 eV. Die transversalen Phononen sind instabil. ($E_{max} = 20.0$ Ryd, $N_k = 30$)

gibt sich zu $4.43 \text{ a.u.} = 2.34 \text{ \AA}$. Es ist wichtig zu erwähnen, dass dieser so bestimmte Abstand zwischen den Atomen die Gleichgewichtslage der Atome nur im Rahmen der bei der Berechnung aufgezwungenen Geometrie markiert. Da pro Einheitszelle genau ein Platin-Atom benutzt wurde, kann etwa eine Dimerisierung der Kette nicht auftreten.

Für die Gleichgewichtslage wurde die elektronische Bandstruktur und die Phononendispersion berechnet. Dies ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Fermienergie wird durch drei Bänder geschnitten. Die Vektoren im reziproken Raum, an denen dies passiert, sind etwa $0.1 \frac{2\pi}{a}$, $0.3 \frac{2\pi}{a}$ und $0.4 \frac{2\pi}{a}$. Für die möglichen Anomalien bzw. Instabilitäten ergibt sich somit $q = 2k_F$ zu $0.2 \frac{2\pi}{a}$, $0.6 \frac{2\pi}{a}$, was dem Vektor $0.4 \frac{2\pi}{a}$ entspricht, sowie $0.8 \frac{2\pi}{a}$, was wiederum dem Vektor $0.2 \frac{2\pi}{a}$ entspricht. Eine Berechnung der partiellen Zustandsdichte ergab, dass die Bänder unterhalb der Energie $E - \epsilon_F \approx 3 \text{ eV}$ hauptsächlich den d-Elektronen zuzuordnen sind. Bei der Fermienergie wird die Zustandsdichte durch $\approx 75\%$ von den d-Elektronen, $\approx 20\%$ von den s-Elektronen und $\approx 5\%$ von den p-Elektronen bestimmt.

In der Dispersion der longitudinalen Phononen ist eine Anomalie bei $q \approx 0.2 \frac{2\pi}{a}$ deutlich sichtbar. Hierzu wurde eine Reihe von Rechnungen durchgeführt, wobei die Anzahl der K-Punkte gesteigert wurde und der Parameter σ_g , der für die Temperatur-Versmierung laut der Formel 2.78 zuständig ist, reduziert. Dies ist notwendig, da das Konzept der teilweise besetzten Zustände durch die Einführung einer Temperatur-Versmierung die Phononendispersion glättet. Bei der Rechnung mit 30 K-Punkten und mit dem Parameter $\sigma_g = 0.1$ ist die Anomalie kaum sichtbar. Eine zweite mögliche Anomalie bei $q \approx 0.4 \frac{2\pi}{a}$ ist als kleiner Knick in der Dispersion beobachtbar. Dies ist in der Abbildung 6.5 jedoch kaum sichtbar.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist die Beobachtung, dass die transversalen Phononen instabil sind, d.h. ω^2 negative Werte hat. Insbesondere ist die Instabilität am Zonenrand am größten.

Es stellt sich nun die Frage, wie all diese Ergebnisse zu interpretieren sind?

Im Abschnitt 4.1 wurde erläutert, dass ein eindimensionales metallisches System bei kleinen Temperaturen nicht stabil ist. Der Peierlsübergang findet bei einer von dem System abhängigen Temperatur statt. Oberhalb dieser Temperatur ist dieser Übergang als eine Anomalie in der Phononendispersion sichtbar. Der kleinste Wert für den Parameter σ_g , bei welchem Punkte in der Phononendispersion berechnet wurden, betrug 0.002 eV . Dies entspricht einer

Temperatur von etwa 12 K¹. Da die Anomalie bei diesen Berechnungen relativ schwach ausgeprägt ist, etwa im Vergleich zum im Abschnitt 4.2 vorgestellten KCP, würde man erwarten, dass die Übergangs-Temperatur noch deutlich kleiner als 12 K ist.

Im Gegensatz zu den longitudinalen Phononen deutet die Instabilität bei den transversalen Phononen, die am Zonenrand am größten ist, darauf hin, dass eine Auslenkung jedes zweiten Atoms senkrecht zum Nanodraht, die Energie des Systems verkleinert. Bevor dies im nächsten Abschnitt genauer

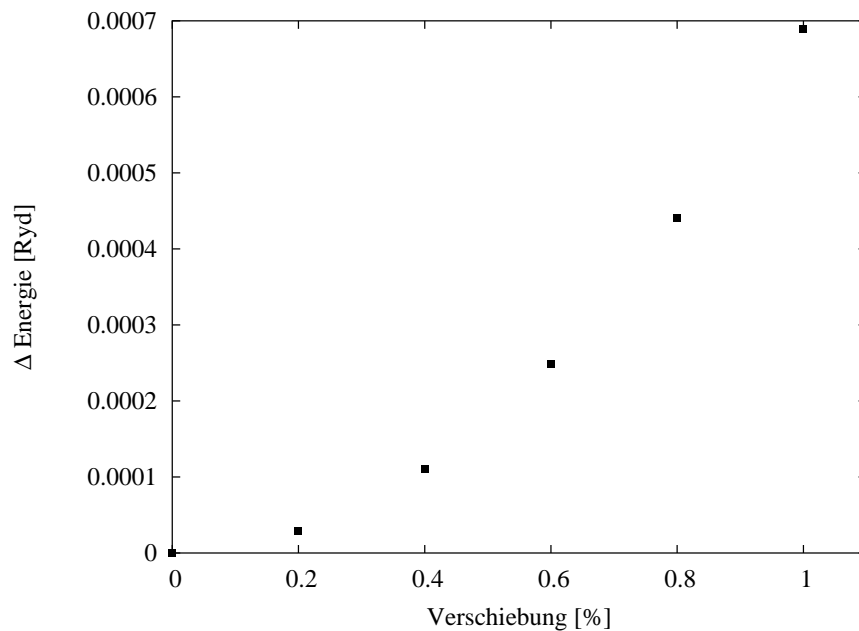


Abbildung 6.6: Energieänderung bei einer Verschiebung jedes zweiten Atoms entlang des Drahtes aus seiner Ruhelage. ($E_{max} = 20.0$ Ryd, $N_k = 30$)

untersucht wird, zeigt die Abbildung 6.6, dass eine Auslenkung jedes zweiten Atoms entlang des Nanodrahtes die Energie des Systems erhöht. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die longitudinalen Phononen am Zonenrand stabil sind.

¹Im Falle der hier benutzten Gauss-Funktion für die Verschmierung ist die nach der Formel $T = \sigma/k_B \approx 24$ K berechnete Temperatur nicht mit der tatsächlichen Temperatur gleich zu setzen. Eine genauere Abschätzung ergibt sich durch das Gleichsetzen der Halbwertsbreiten, wodurch ein Faktor $\frac{1}{2}$ zusätzlich auftritt.

6.1.2 Zickzack-Struktur

Die Phononendispersion des freien, geraden Pt-Nanodrahtes legt eine transversale Dimerisierung des Nanodrahtes nahe. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde jedes zweite Atom des Nanodrahtes senkrecht zu diesem ausgelenkt. Hierbei wurde die Energie für mehrere Auslenkungswinkel im Bereich von 0° bis ca. 65° bestimmt. Diese Berechnung wurde nicht nur für den Abstand

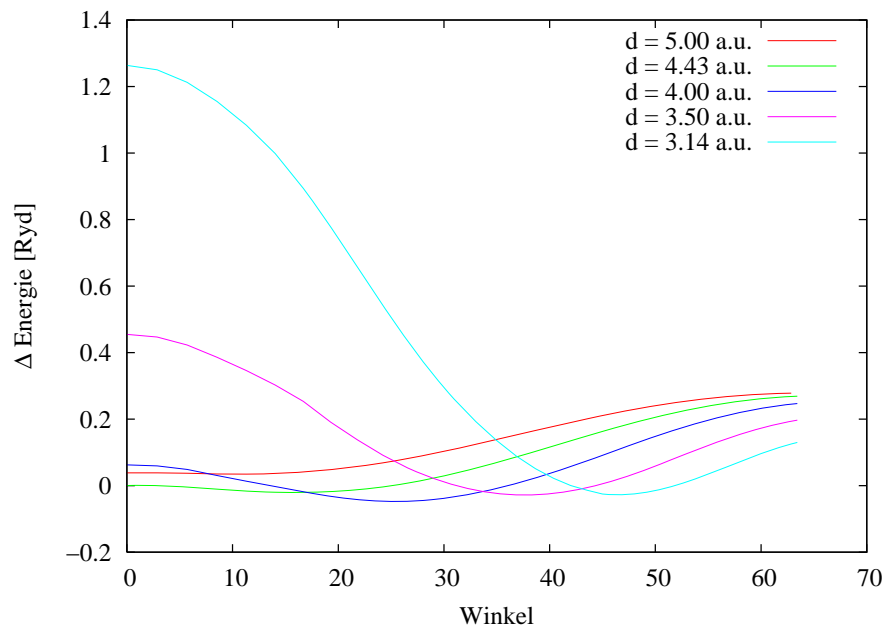


Abbildung 6.7: Energieänderung bei einer Auslenkung jedes zweiten Atoms senkrecht zur Kette. Bezugspunkt ist die gerade Kette bei $d = 4.43$ a.u.

$d = 4.43$ a.u., sondern für einen ganzen Satz im Bereich von $d = 3.14$ a.u. bis 5.00 a.u. durchgeführt. Mit d ist die Projektion des Atom-Abstandes auf die Achse des Drahtes gemeint (siehe Abbildung 6.2). Bei einem Auslenkungswinkel α ist der tatsächliche Abstand zwischen den Atomen $d_{zickzack} = d \cdot \cos^{-1} \alpha$. So ist z.B. der tatsächliche Abstand bei $d = 4.43$ a.u. beim optimalen Auslenkungswinkel $d_{zickzack} = 4.59$ a.u. Die Ergebnisse dieser Rechenreihe werden in der Abbildung 6.7 präsentiert. Wegen der großen Anzahl der Berechnungen wurde die Anzahl der K-Punkte und die Abschneidenergie reduziert, so dass die erhaltenen Energien nicht mit den noch später durchgeführten Rechnungen mit hoher Genauigkeit vergleichbar sind. Das qualitative Verhalten ist aber

deutlich zu sehen: alle Nanodrähte bis zum Abstand von 4.43 a.u. verkleinern ihre Energie durch diese Auslenkung. Dies ist in Übereinstimmung mit der bereits gezeigten Phononendispersion.

Der Energiegewinn durch die Auslenkung steigt mit kleiner werdenden Abstand d . Dagegen ist der Nanodraht mit einem Abstand von 5.00 a.u. stabil gegenüber einer transversalen Auslenkung.

Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass der Pt-Nanodraht bei kleinen Abständen eine Zickzack-Struktur bevorzugt, bei größeren Abständen dagegen der gerade Nanodraht stabil wird. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen wurden Rechnungen mit 30 K-Punkten und einer Abschneidenergie von $E_{max} = 20$ Ryd. durchgeführt. Hierbei wurde jedes zweite Atom des Drahtes transversal und longitudinal leicht ausgelenkt, die auf die Atome wirkenden Kräfte wurden berechnet und die Atome in die stabile Lage konvergiert. Diese Rechnungen wurden für Abstände $d = 2$ a.u. bis 6 a.u. durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den nächsten zwei Abbildungen zusammengefasst.

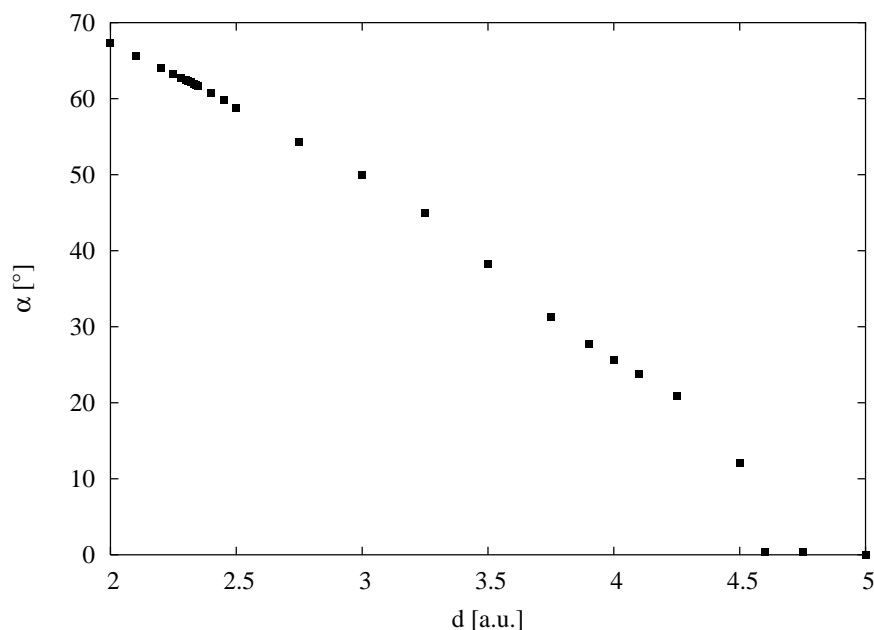


Abbildung 6.8: Optimaler Winkel in Abhängigkeit vom Abstand d .

Als erstes wird in der Abbildung 6.8 der Auslenkungswinkel in der konvergierten, stabilen Geometrie dargestellt. Dass der Auslenkungswinkel größer wird je näher die Pt-Atome zueinander gebracht werden, würde man intuitiv

erwarten und erinnert an das einfache Modell der mit Federn verbundenen Atome, auch wenn dieses Modell das Verhalten nicht im Detail erklären kann. Überraschend ist etwa die Tatsache, dass der Pt-Nanodraht bis zu einem Abstand von ≈ 4.6 a.u. die Zickzack-Struktur favorisiert, der 'Gleichgewichtsabstand' des geraden Nanodrahtes aber bei 4.43 a.u. liegt. Auch das Verhalten des Nanodrahtes oberhalb von 5 a.u., wie in der Abbildung 6.9 sichtbar, ist nicht mit diesem einfachen Modell erklärbar. In dieser Abbildung wird die Energie

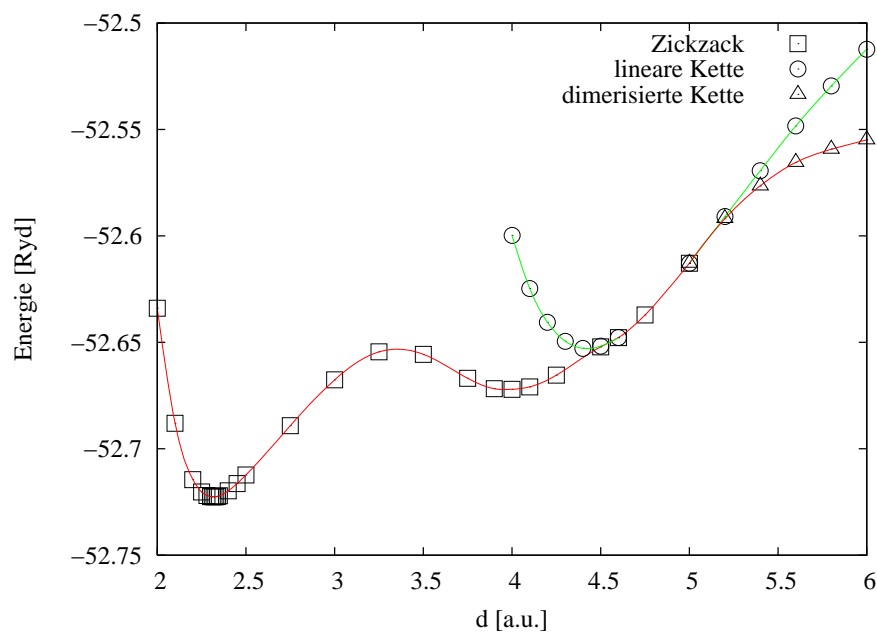


Abbildung 6.9: Energie in Abhängigkeit vom Abstand d , der Projektion des mittleren Atomabstandes auf die Achse des Nanodrahtes (vergleiche Abbildungen 6.1 bis 6.3). Eingezeichnet ist die gerade Kette und die Zick-Zack Struktur in ihrer Gleichgewichtslage.

des System in der optimalen Geometrie bei gegebenem Abstand d präsentiert. Zum Vergleich sind die Energien des geraden Pt-Nanodrahtes eingezeichnet. Man sieht, dass der Nanodraht von der Zickzack-Struktur in einen geraden Draht und schließlich in eine dimerisierte Struktur über geht, bei welcher der Abstand zwischen den Pt-Atomen zwischen zwei Werten alterniert, die Atome sozusagen Paare bilden (siehe auch Abbildung 6.11). Dagegen dimerisieren die Nanodrähte entlang der longitudinalen Richtung in der Zickzack-Struktur

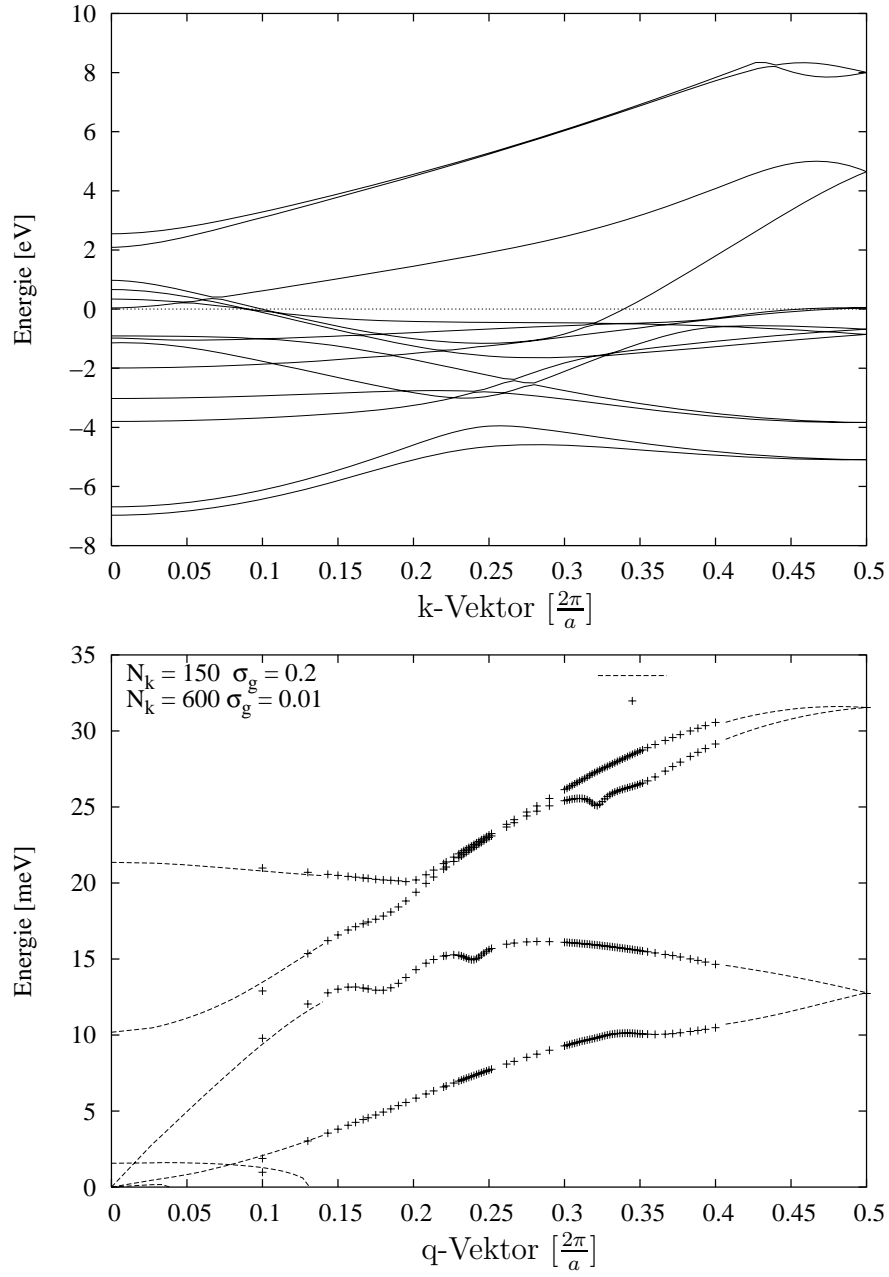


Abbildung 6.10: Bandstruktur(oben) und Phononendispersion (unten) der Zick-Zack Struktur bei einem Atomabstand von 2.32 a.u. längs der Kette. ($E_{max} = 20.0$ Ryd, $N_k = 150$)

nicht. Die ursprüngliche longitudinale Auslenkung jedes zweiten Atoms verschwindet bereits nach wenigen Rechenschritten.

Wichtig zu erwähnen ist die Tatsache, dass diese Übergänge in der Phononendispersion sichtbar sind. In dem Bereich, in dem die Zickzack-Struktur favorisiert wird, sind die longitudinalen Phononen am Zonenrand stabil, die transversalen dagegen instabil. Oberhalb von 5 a.u. ist das Gegenteil der Fall, die transversalen Phononen sind am Zonenrand stabil, die longitudinalen dagegen nicht. In dem Bereich dazwischen, in denen der gerade Nanodraht die energetisch günstigste Konfiguration ist, sind beide Phononen-Arten stabil (vergleiche Tabelle 6.1. Imaginäre Frequenzen deuten auf eine Instabilität hin.).

Gitterkonst.	longitudinal	transversal
3.32 a.u.	148.19 meV	$51.76 \cdot i$ meV
4.75 a.u.	20.83 meV	5.93 meV
5.24 a.u.	$9.70 \cdot i$ meV	10.26 meV
5.54 a.u.	$14.86 \cdot i$ meV	7.23 meV

Tabelle 6.1: Frequenz der transversalen und longitudinalen Phononen des geraden Pt-Nanodrahtes am Zonenrand für verschiedene Gitterabstände.

Für das globale Energie-Minimum bei dem Abstand $d = 2.32$ a.u. wurde die Bandstruktur und die Phononendispersion berechnet, die in der Abbildung 6.10 dargestellt sind. Die Fermieenergie wird hierbei durch mehrere Bänder geschnitten. Passend zu den k -Vektoren dieser Durchgänge sind in der Phononendispersion Anomalien bei $q = 2 \cdot k_F$ zu sehen. Weiterhin sind die transversalen Zweige der Phononen instabil.

Bevor diese Ergebnisse mit den Arbeiten anderer Gruppen verglichen und interpretiert werden, soll in dem nächsten Abschnitt kurz auf die gestreckten Pt-Nanodrähte eingegangen werden.

6.1.3 Gestreckter Nanodraht

Die Abbildung 6.11 zeigt ein Beispiel für die Energieänderung eines gestreckten Pt-Nanodrahtes durch eine Dimerisierung. Gewählt wurde hier der mittlere Abstand zwischen den Pt-Atomen von 5.54 a.u., der im Pt-fcc-Kristall eingenommen wird, da die Energieänderungen bei diesem Abstand schön zu sehen

sind. Durch eine Auslenkung jedes zweiten Atoms aus der Mittel-Lage entlang des Drahtes wird die Energie des Systems gesenkt. Dadurch alterniert der Abstand zwischen den Pt-Atomen zwischen zwei Werten, in diesem konkreten Beispiel zwischen 4.52 a.u. und 6.56 a.u. Interessant ist, dass der kleinere Abstand recht nahe der in der Abbildung 6.4 festgestellten Gitterkonstante des geraden undimerisierten Nanodrahtes kommt.

Wie bereits in der Abbildung 6.9 gezeigt, findet diese Dimerisierung oberhalb eines Abstandes von ≈ 5.00 a.u. und ist in der Phononendispersion als Instabilität in den longitudinalen Phononen sichtbar.

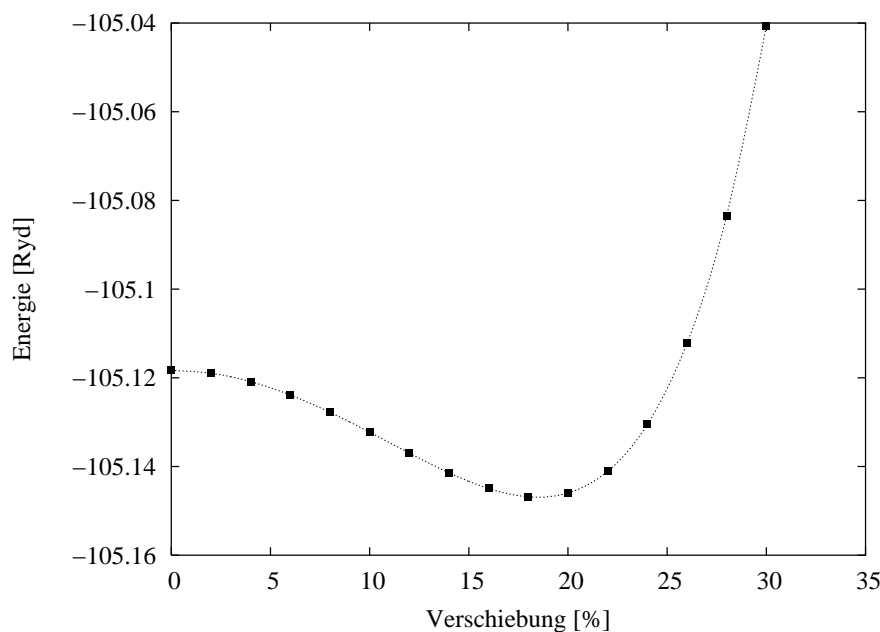


Abbildung 6.11: Beispiel für die Energieänderung bei der Dimerisierung eines gestreckten Pt-Nanodrahtes. Der Abstand der nicht verschobenen Atome beträgt $d = 5.54$ a.u. (NN-Abstand im Pt-Kristall.) Der Abstand der Atome am Energie-Minimum beträgt $d_1 = 4.52$ a.u. und $d_2 = 6.56$ a.u. ($E_{max} = 20.0$ Ryd, $N_k = 30$)

Für mehrere gestreckte Pt-Nanodrähte wurde die elektronische Bandstruktur vor und nach der Dimerisierung bestimmt. Hierbei wurde die energetisch günstigste Struktur, mit Hilfe der auf die Ionenrümpfe wirkenden Kräfte, ermittelt. Die Bandstruktur des nicht dimerisierten Nanodrahtes wurde zum besseren Vergleich auf die erste Brillouinzone des dimerisierten Nanodrahtes

gefaltet. Hierdurch wurde etwa der ursprüngliche k -Vektor bei 0.25 auf den Zonenrand abgebildet. Der Zonenrand des nicht dimerisierten Drahtes ist nun mit dem Γ -Punkt äquivalent.

Um die kleinen Effekte besser darzustellen, ist in der Abbildung 6.12 die Bandstruktur des Nanodrahtes bei einem mittleren Abstand von 5.20 a.u.- also in etwa dem kleinsten Abstand, bei dem die Dimerisierung auftritt- dargestellt, in der Abbildung 6.13 die bei einem mittleren Abstand von 6.00 a.u.- dem größten untersuchten Abstand. Die Energie-Bereiche für diese zwei Beispiele sind zwar unterschiedlich, die Bandstrukturen jedoch qualitativ sehr ähnlich. In beiden Fällen wird die Fermifläche des nicht dimerisierten Drahtes von mehreren Bändern geschnitten. Eines dieser Bänder schneidet die Fermifläche beim k -Vektor $\approx 0.46 - 0.47$, was in der ursprünglichen Zelle dem k -Vektor ≈ 0.23 und ≈ 0.27 entspricht. Im ersten Beispiel liegt dieses Band am Zonenrand unterhalb der Fermifläche, im zweiten oberhalb dieser. In der ursprünglichen Brillouin-Zone bedeutet dies eine Verschiebung des Schnittpunktes mit der Fermifläche von größeren zu kleineren k -Vektoren hin. Dies ist auch mit der Berechnung der Bandstruktur für den Nanodraht bei einem Atomabstand von 4.43 a.u. vereinbar. Das entsprechende Band in der Abbildung 6.5 schneidet die Fermifläche bei dem k -Vektor ≈ 0.30 . In beiden Fällen sind nach der Dimerisierung in den Bändern in der Umgebung des Zonenrands Energielücken sichtbar. Die Bänder verlaufen nach der Dimerisierung auch deutlich flacher, wobei dies bei dem Abstand von $d = 6.00$ a.u. deutlich mehr ausgeprägt ist. In beiden Fällen bleibt der Nanodraht nach der Dimerisierung metallisch.

6.1.4 Vergleich und Interpretation der Ergebnisse

Am Ende dieses Abschnittes über den Pt-Nanodraht soll der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Gruppen sowie eine Interpretation der hier präsentierten Ergebnisse nicht fehlen. Zu Beginn der Arbeit an den freien Pt-Nanodrähten gab es sehr wenige Publikationen, welche mit Methoden der DFT diese untersuchten. In der Zwischenzeit ist das Interesse an den Pt-Nanodrähten gestiegen. Insbesondere zwei Arbeiten, die Publikationen von L. de la Vega et al. [VMRYS04] und von Asaduzzaman und Springborg [AS05], behandeln Pt-Nanodrähte auf eine dieser Arbeit vergleichbaren Weise, auch wenn die Pho-

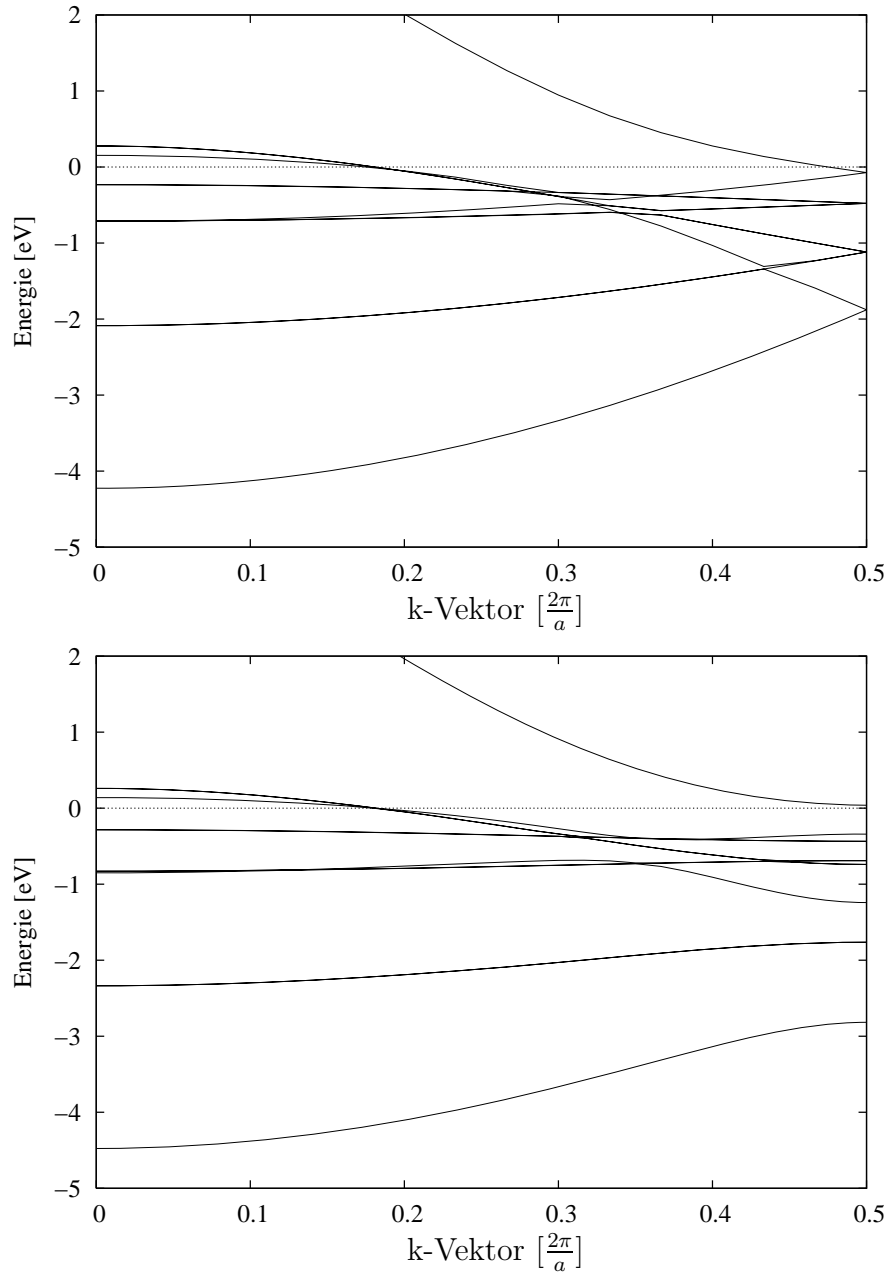


Abbildung 6.12: Bandstruktur des gestreckten Platin-Nanodrahtes bei einem Abstand von $d = 5.20$ a.u.: vor (oben) und nach (unten) der Dimerisierung. Die Bandstruktur des nicht dimerisierten Drahtes wurde auf die erste Brillouin-Zone des dimerisierten Drahtes gefaltet.

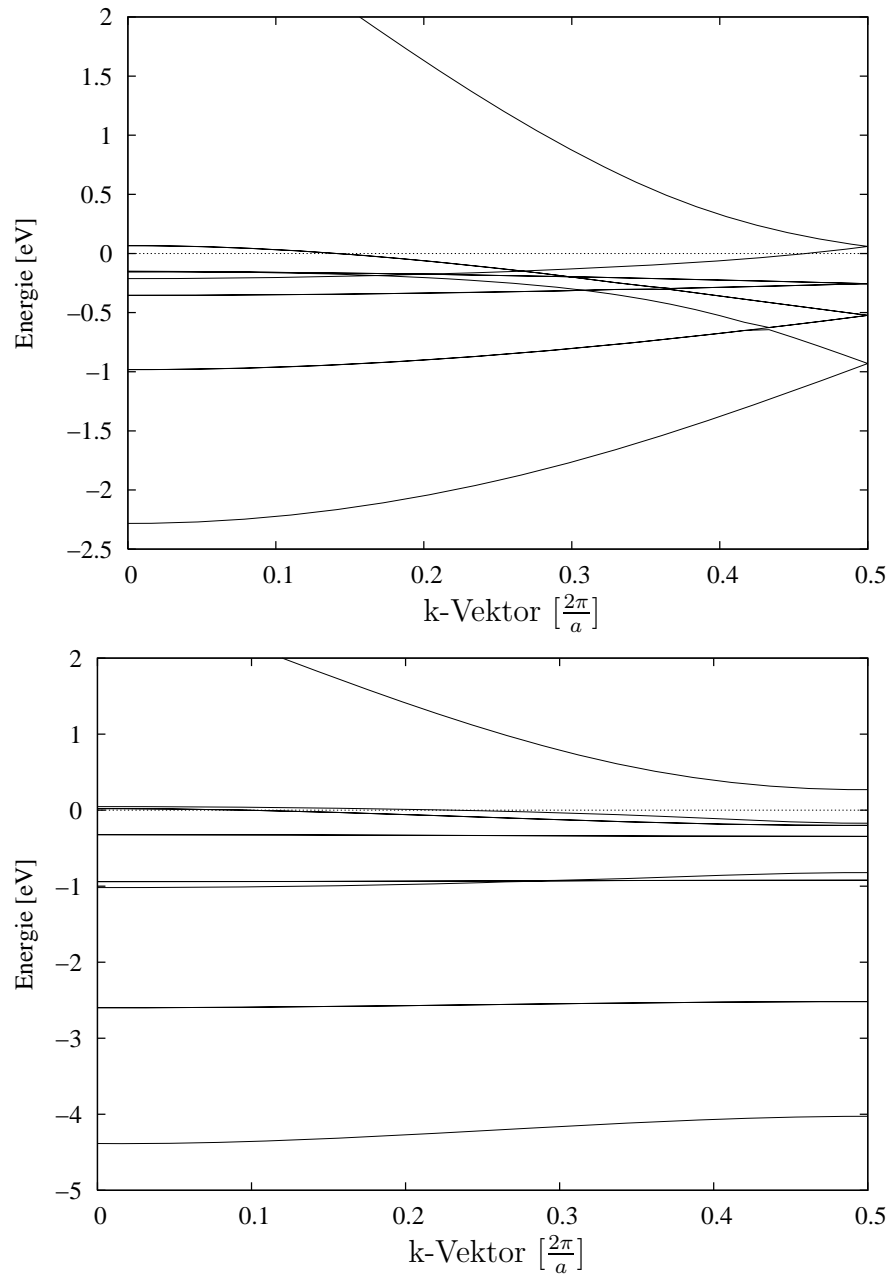


Abbildung 6.13: Bandstruktur des gestreckten Platin-Nanodrahtes bei einem Abstand von $d = 6.00$ a.u.: vor (oben) und nach (unten) der Dimerisierung. Die Bandstruktur des nicht dimerisierten Drahtes wurde auf die erste Brillouin-Zone des dimerisierten Drahtes gefaltet.

nonendispersion der Nanodrähte in keiner von beiden untersucht wird². Beide Gruppen präsentieren ähnliche Resultate. Die Pt-Pt Abstände und Bindungswinkel, die in der Tabelle 6.2 verglichen werden, sind in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Beide Gruppen beobachten in der elektroni-

System	de la Vega	Asaduzzaman	unsere Ergebnisse
gerader Nanodraht: d	4.40 a.u.	4.50 a.u.	4.43 a.u.
Zick-Zack: d	-	5.05 a.u.	4.97 a.u.
Zick-Zack: α	-	61°	62°

Tabelle 6.2: Vergleich der Ergebnisse (Gitterkonstante d und Bindungswinkel α) für den geraden Pt-Nanodraht und die Zick-Zack Struktur.

schen Bandstruktur auch die Verschiebung der Schnittpunkte der Bänder mit der Fermienergie mit steigendem Pt-Pt Atomabstand. Den in beiden Arbeiten präsentierten Erkenntnissen können wir uns also anschließen. Der Pt-Kristall liegt in der fcc Struktur vor, die eine der zwei ‘‘dichtesten Packungen‘‘ ist. Dies lässt erwarten, dass stabile eindimensionale Platin Strukturen unwahrscheinlich sind. Strukturen mit größeren Koordinationszahlen sollten stabiler sein. Dies bestätigen die hier gezeigten Ergebnisse. Weiterhin in Übereinstimmung mit der Erwartung und den Ergebnissen der oben genannten Arbeiten ist die Tatsache, dass eine Reduzierung der Koordinationszahl zu einer Verkleinerung der Bindungsabstände führt.

Die in dieser Arbeit gezeigten Phononendispersionen bekräftigen diese Erkenntnisse. Der gerade, nicht dimerisierte Pt-Nanodraht zeigt Instabilitäten und Anomalien in der Phononendispersion. Auch die Zick-Zack-Struktur zeigt Anomalien sowie einen instabilen transversalen Phononen-Zweig.

Es bleibt noch die Frage nach dem Ursprung der Zickzack-Struktur, insbesondere ob es sich um einen Peierlsinstabilität handelt. Im theoretischen Teil dieser Dissertation wurde erläutert, dass der Peierlsübergang eine Folge der speziellen Topologie der Fermifläche ist, der Eigenschaft des ‘perfect nesting’. Wie am Beispiel KCP gezeigt führt dies zu einer Instabilität bzw. Anomalie in der Phononendispersion bei einem Vektor $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ und zu einer zu diesem Vektor passenden Überstruktur. Dies ist jedoch im Fall des Pt-Nanodrahtes nicht

²Dem Verfasser ist zur Zeit keine Publikation bekannt, in welcher die Phononendispersion von Pt-Nanodrähten untersucht wird.

der Fall. Bei der vermeintlichen Gitterkonstante 4.43 a.u. des geraden Nanodrahtes wurden zwar Anomalien an den entsprechenden Vektoren beobachtet, die für die Zick-Zack Struktur verantwortliche Instabilität in den transversalen Phononen liegt jedoch nicht beim Vektor $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$. Der Peierlsübergang kann für diesen Fall also ausgeschlossen werden.

Beim gestreckten Pt-Nanodraht wurden Schnittpunkte mit der Fermienergie in der Nähe des für eine Dimerisierung notwendigen Vektors von $\mathbf{k}_F = 0.25$ gefunden. Bei einer bestimmten Gitterkonstante ist dies auch genau der Fall. Die beobachtete Verschiebung dieser Fermivektoren schließt jedoch auch für den gestreckten Nanodraht den Peierlsübergang als Grund für die Dimerisierung aus³. Für diese Erkenntnis sprechen auch experimentelle Daten, die im Kapitel 8 präsentiert werden.

Am Ende dieses Kapitels soll noch eine weitere Arbeit erwähnt werden. T. Ono und K. Hirose [OH03] erhalten das Ergebniss, dass der Pt-Nanodraht keine Zickzack-Struktur sondern eine trimerisierte Struktur mit antiferromagnetischer Ordnung annimmt. Magnetische Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Diese Publikation zeigt, dass die Struktur der Pt-Nanodrähte noch nicht vollkommen geklärt ist und einen Gegenstand der heutigen Forschung darstellt.

6.2 Aluminium-Nanodrähte

6.2.1 Einatomiger, gerader Al-Nanodraht

Bei den Berechnungen des freien Al-Nanodrahtes wurden die gleichen Parameter wie im Falle der Pt-Nanodrähte benutzt. Als Abschneidenergie wurde $E_{max} = 20$ Ryd gewählt und es wurden $30 \times 1 \times 1$ K-Punkte benutzt. Mit diesen Parametern wurde die Abhängigkeit der Energie von dem Al-Al-Atomabstand untersucht und durch einen Fit der universellen Bindungsfunktion die Gitterkonstante bestimmt. Diese ergibt sich zu 4.56 a.u., wie in der Abbildung 6.14 dargestellt.

Für die so bestimmte Gleichgewichtslage wurde die elektronische Bandstruktur und die Phononendispersion berechnet. Diese sind in der Abbildung

³Es sein nochmal darauf hingewiesen, dass im Rahmen dieser Arbeit nur eine begrenzte Auswahl an möglichen Strukturen untersucht wurde. Somit ist ein Peierlsübergang zu einer komplexeren Struktur nicht ausgeschlossen.

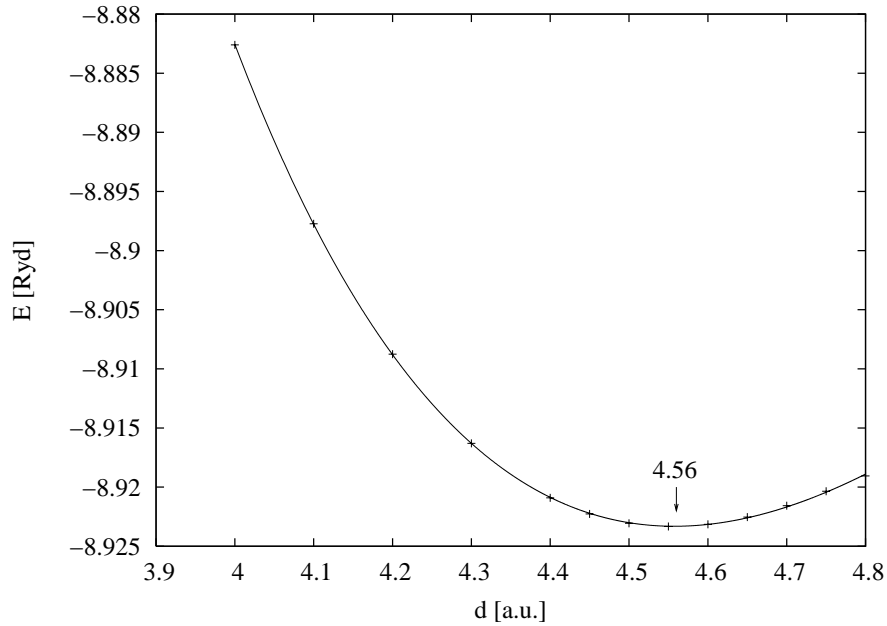


Abbildung 6.14: Energie in Abhängigkeit von dem Atomabstand.

6.15 dargestellt. Bei der elektronischen Bandstruktur wird die Fermienergie durch ein Band geschnitten. Dieser Schnittpunkt liegt im Impulsraum bei ca. $0.12\frac{2\pi}{a}$. Die Phononendispersion zeigt im Impulsraum eine Anomalie bei ca. $0.25\frac{2\pi}{a}$, was im Rahmen der erzielten Genauigkeit mit $2k_F$ vereinbar ist. Die transversalen Phononen sind, genau wie beim Pt-Nanodraht, instabil. Die Instabilität ist auch hier am Zonenrand am größten. Damit liegt die Vermutung nahe, dass der Al-Nanodraht bei der vermeintlichen Gitterkonstante von 4.56 a.u. die Zickzack-Struktur favorisiert.

6.2.2 Zickzack-Struktur

Um die oben genannte Vermutung zu überprüfen und das Verhalten des Al-Nanodrahtes bei unterschiedlichen Al-Al-Atomabständen zu untersuchen, wurde eine Reihe von DFT Berechnungen durchgeführt. Hierbei wurde der Abstand d , die Projektion des Atomabstandes auf die Achse des Nanodrahtes, vorgegeben und jedes zweite Atom transversal und longitudinal leicht ausgelenkt. Die Position der Atome wurde durch die Berechnung der auf sie wir-

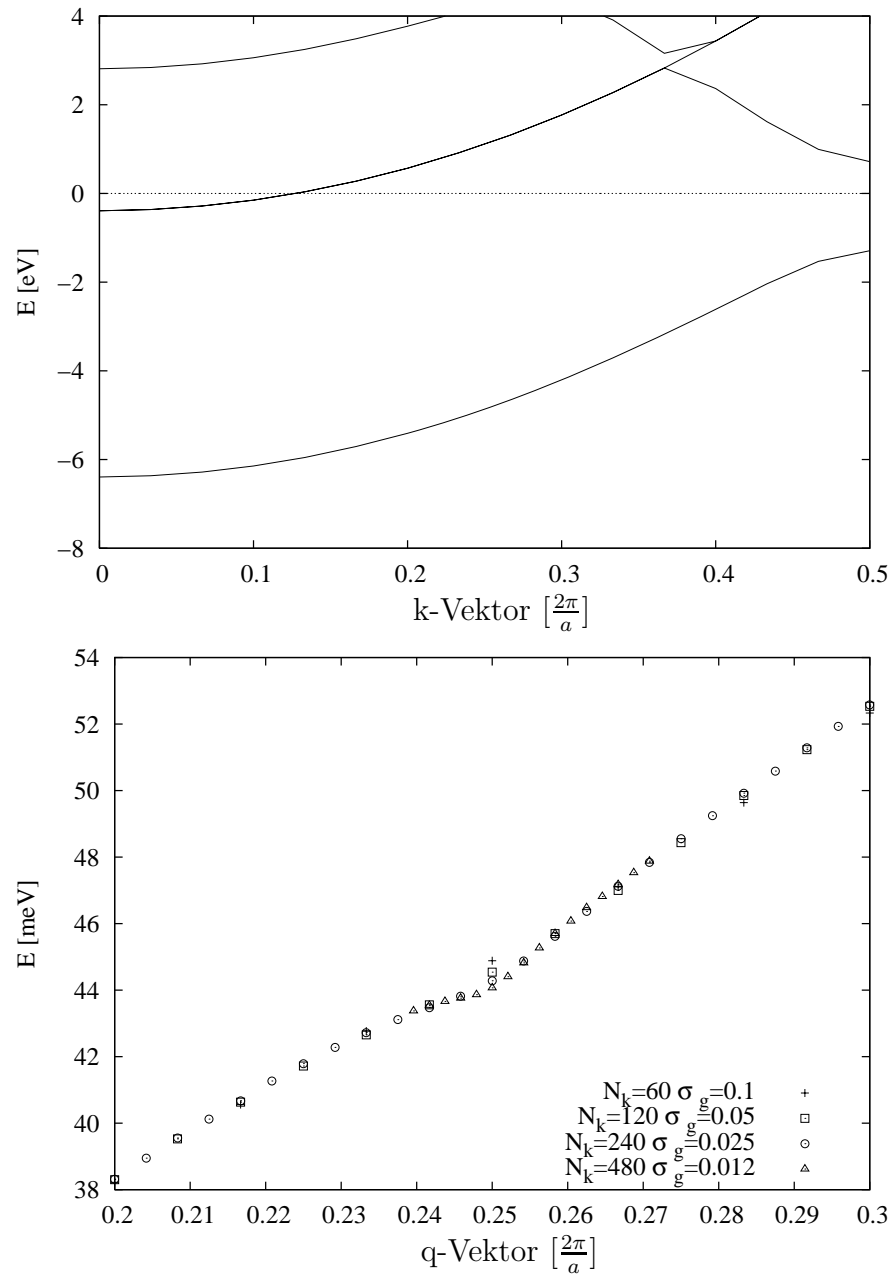


Abbildung 6.15: Bandstruktur (oben) und Dispersion (unten) der longitudinalen Phononen des Al-Nanodrahtes. Die transversalen Phononen sind instabil.

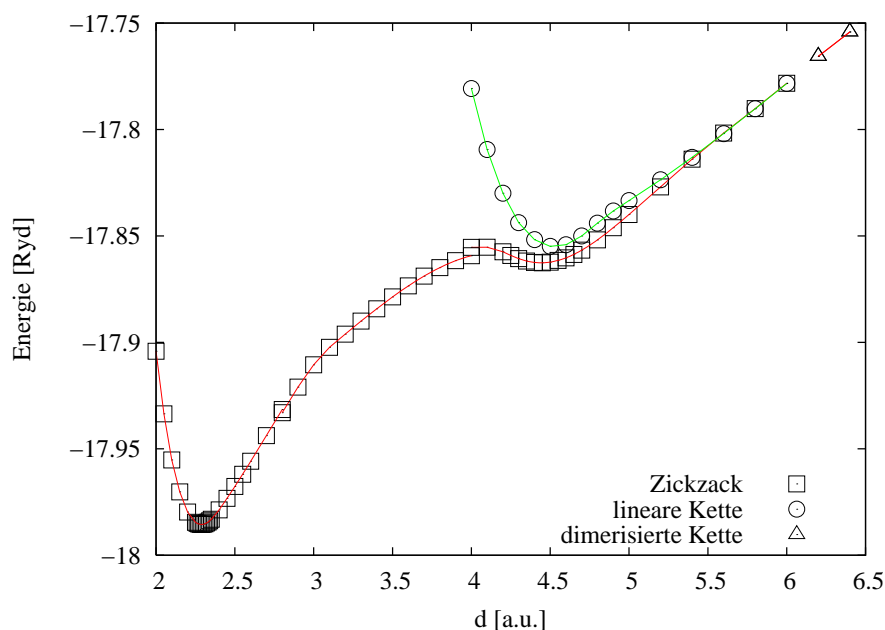


Abbildung 6.16: Energie in Abhängigkeit vom Abstand d .

kenden Kräfte in die stabile⁴ Lage konvergiert. Für diese Struktur wurde die Energie des Nanodrahtes berechnet.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den nächsten zwei Bildern zusammen gefasst. Abbildung 6.16 zeigt die Energie des Nanodrahtes in der stabilen Geometrie. Zum Vergleich ist auch die Energie des geraden, nicht dimerisierten Al-Nanodrahtes eingezeichnet. In der Abbildung 6.17 ist der Auslenkungswinkel des Al-Atoms in der stabilen Struktur abgebildet.

Aus beiden Bildern wird deutlich, dass sich der Al-Nanodraht ein qualitativ ähnliches Verhalten zum Pt-Nanodraht zeigt. Für Abstände unter $d \approx 5.5$ a.u. ist der gerade Nanodraht nicht stabil⁵. In diesem Bereich ist die Zickzack-Struktur energetisch günstiger. Dies ist in Übereinstimmung mit der beobach-

⁴Stabil im Rahmen der vorgegebenen Überstruktur, d.h. in diesem Fall zwei Al-Atome pro Einheitszelle

⁵In der Abbildung 6.17 ist oberhalb von 5.5 a.u. der Auslenkungswinkel zwar nicht gleich Null, dieser ist jedoch im Bereich des Übergangs in den geraden Nanodraht mit Vorsicht zu behandeln. Die Kräfte auf die Atome sind in diesem Bereich sehr klein, so dass bei der DFT Berechnung die Abbruchbedingung für die Konvergenz der Atompositionen vorzeitig erreicht werden.

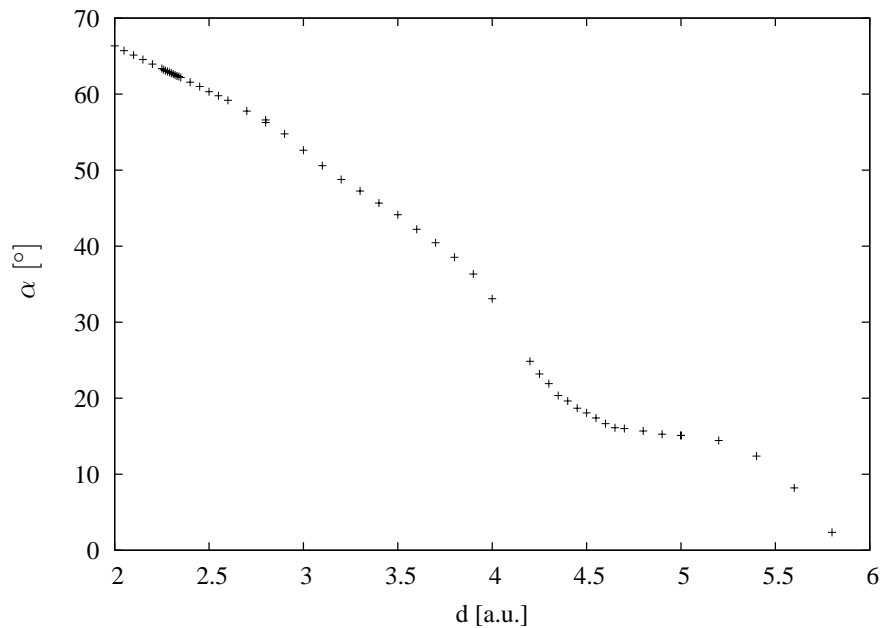


Abbildung 6.17: Auslenkungswinkel in Abhängigkeit vom Abstand d .

teten Instabilität in den transversalen Phononen bei 4.56 a.u. Bei ca. 6.00 a.u. findet ein Übergang in eine dimerisierte Struktur über.

In der Energie sind zwei Minima sichtbar, genau wie im Falle des Pt-Nanodrahtes. Das globale Minimum liegt bei 2.29 a.u. mit einem Auslenkungswinkel, der knapp oberhalb von 60° liegt. Für diese Struktur wurde die elektronische Bandstruktur sowie die Phononendispersion berechnet, welche in der Abbildung 6.18 präsentiert werden.

Die Fermienergie wird hier durch zwei Bänder geschnitten. Die Schnittpunkte liegen im Impulsraum nahe beieinander, knapp unter dem K-Punkt von $0.25\frac{2\pi}{a}$. Passend hierzu ist in der Phononendispersion bei $q = 2k_F$, also in der Nähe des Zonenrands, in zwei Zweigen eine Anomalie sichtbar. Wie beim Pt-Nanodraht (Abbildung 6.10) sind Phononen mit einem Eigenvektor, der transversal zu der Ebene der Zickzack-Struktur ist, für große q -Vektoren instabil.

Die hier gezeigten Ergebnisse sind vergleichbar mit denen von P. Sen et al. [SCBB01]. Die dort gezeigte Energieabhängigkeit für den geraden Nanodraht und die Zickzack-Struktur ist der hier in der Abbildung 6.16 dargestellten sehr ähnlich. P. Sen et. al. finden für den geraden Al-Nanodraht eine Gitterkonstan-

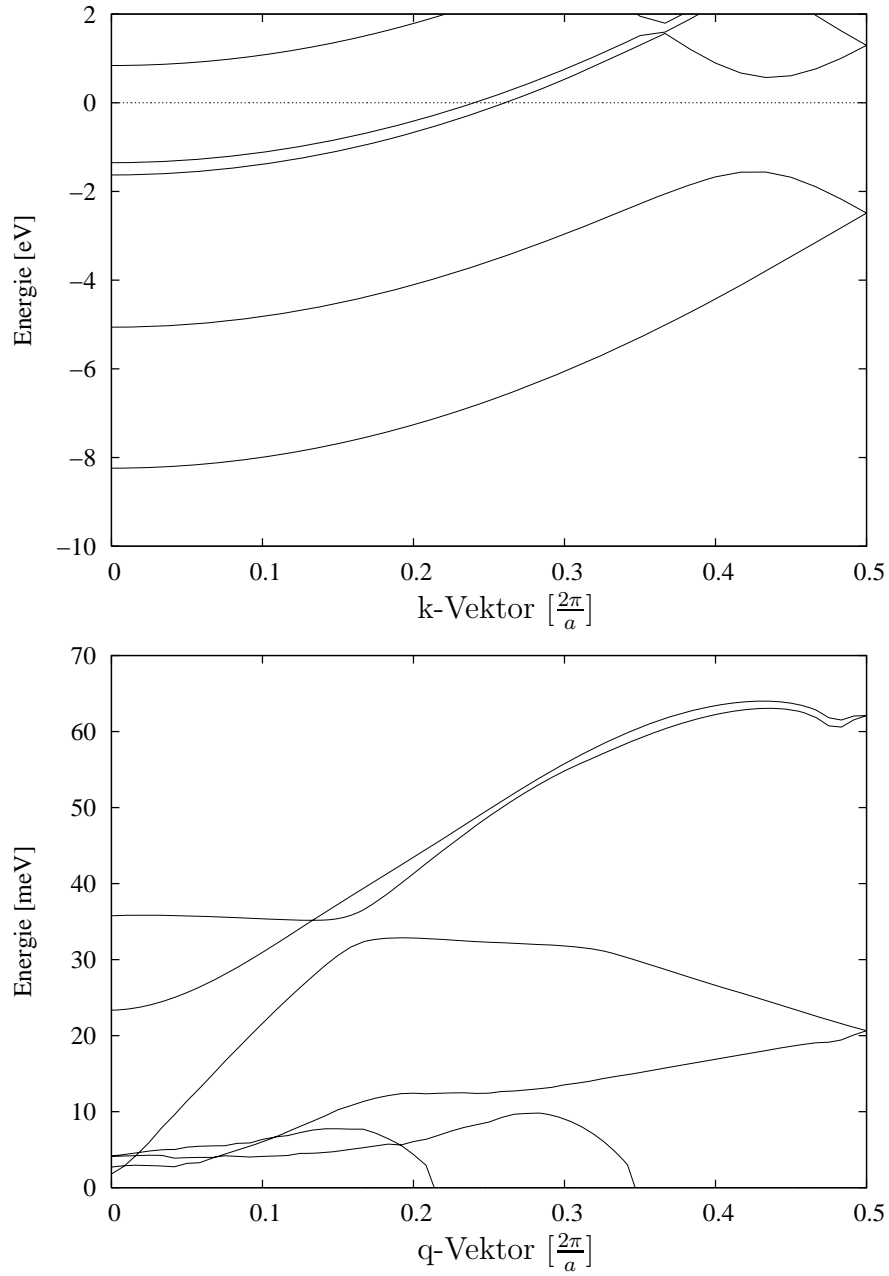


Abbildung 6.18: Bandstruktur(oben) und Phononendispersion (unten) der Zick-Zack Struktur bei einem Abstand d von 2.29 a.u.

te von $2.41 \text{ \AA} = 4.55 \text{ a.u.}$ (hier: 4.56 a.u.). Das globale Minimum in der Energie wurde zu $1.26 \text{ \AA} = 2.38 \text{ a.u.}$ bestimmt, was leicht oberhalb der in dieser Arbeit bestimmten 2.29 a.u. liegt. Der Auslenkungswinkel bei der Zickzack-Struktur ist mit 60° vergleichbar mit dem in dieser Arbeit bestimmten. Auch die dort gezeigten elektronischen Bandstrukturen sind sehr ähnlich mit den hier präsentierten⁶.

⁶Zu beachten ist, dass Sen et al. die Bandstruktur des geraden Nanodrahtes, zum besseren Vergleich mit der Zickzack-Struktur, gefaltet haben.

Kapitel 7

Nanodrähte auf metallischen Substraten

Im letzten Kapitel wurde das Verhalten freier Pt- und Al-Nanodrähte untersucht. Es stellte sich heraus, dass beide Nanodrähte sich ähnlich verhalten. Für kleine Atomabstände favorisieren die Nanodrähte die Zickzack-Struktur, für große Abstände dimerisieren die Nanodrähte entlang dieser, dazwischen gibt es einen kleinen Bereich, in dem der gerade und nicht dimerisierte Nanodraht energetisch am günstigsten ist.

Freie Pt- und Al-Nanodrähte kommen in der Natur nicht vor. Wie ebenfalls im letzten Kapitel gezeigt, sind sie dynamisch auch nicht stabil. Es stellt sich also die Frage nach der Relevanz und der Übertragbarkeit der erhaltenen Ergebnisse für tatsächlich realisierte Strukturen. Dies wird in den beiden letzten Kapiteln dieser Dissertation untersucht. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Nanodrähte auf Substraten hergestellt werden. Die Gründe hierfür liegen auf der Hand, zum einen können die Nanodrähte von den Substraten stabilisiert werden, zum anderen wird durch die Gitterkonstante des Substrats die mittlere Entfernung zwischen den Atomen des Nanodrahtes vorgegeben. Hierdurch ist es zumindest prinzipiell möglich, durch die Wahl eines geeigneten Substrats einen bestimmten Atomabstand im Nanodraht zu erzwingen.

Bevor im nächsten Kapitel Untersuchungen zu einem an der Universität von Twente durchgeführten Experiment angestellt werden, sollen in diesem Kapitel Modellrechnungen durchgeführt werden. Als Substrat wird hierzu ebenfalls Platin und Aluminium gewählt.

7.1 Pt-Nanodraht auf einer einlagigen Pt-Schicht

Wie bereits erwähnt, haben die Rechnungen in diesem Kapitel einen modellhaften Charakter. Um eine möglichst kurze Rechenzeit zu erhalten, wurde die kleinstmögliche, jedoch sinnvolle Anzahl von Pt-Lagen für das Modell des Substrates gesucht. Als erstes wurde das Substrat aus nur einer Lage Pt-Atome aufgebaut. Die Elementarzelle wurde als ein rechteckiges Gitter mit den Gitter-

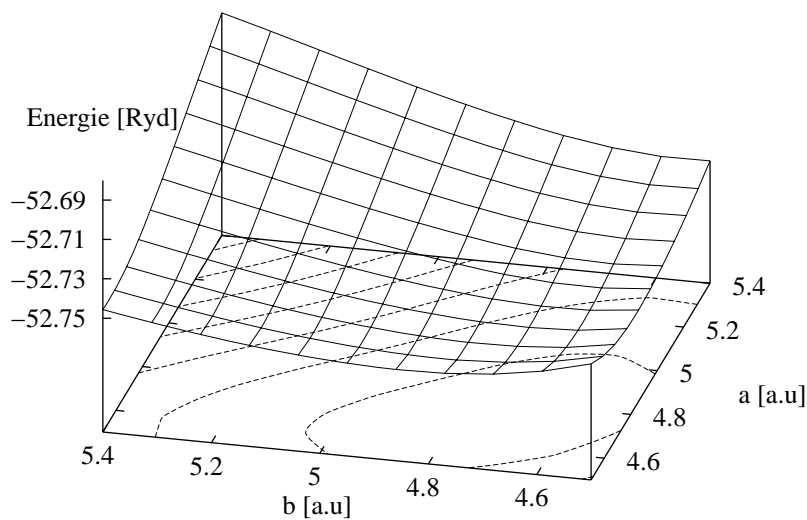


Abbildung 7.1: Bestimmung der Gitterkonstanten in einer einlagigen Platinschicht. Rechteckiges Gitter.

vektoren \vec{a} und \vec{b} aufgebaut. Der Abstand zwischen den Schichten betrug mindestens 13.5 a.u. Die Gitterkonstanten wurden in dem Bereich von 4.4 a.u. bis 5.4 a.u. variiert und die Energie der Pt-Schicht bestimmt. Wie in der Abbildung 7.1 zu sehen, ergibt sich das Minimum der Energie für ein quadratisches Gitter. Die Gitterkonstante wurde zu $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 4.72$ a.u. bestimmt¹. Für die einlagige Pt-Schicht mit dieser Gitterkonstanten wurde die Phononendispersi-

¹Wie bereits in der Abbildung 5.5 gezeigt.

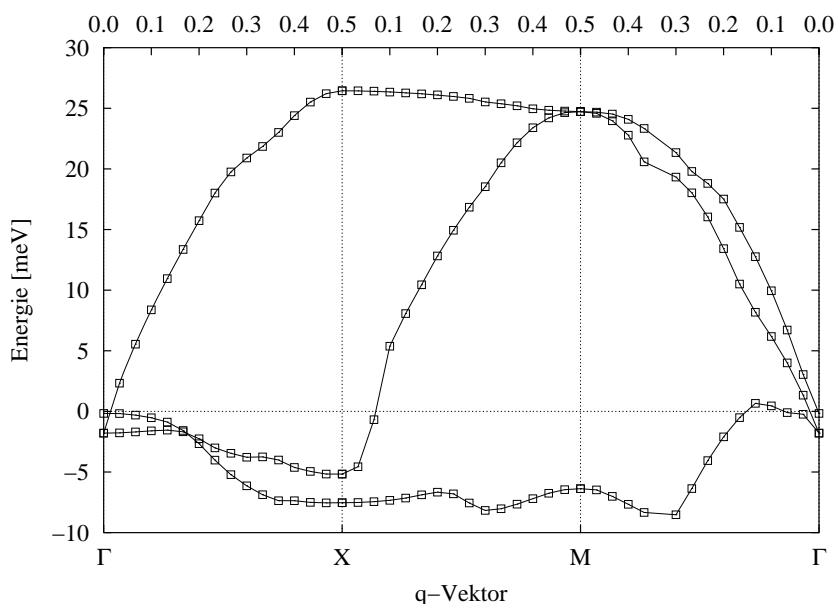


Abbildung 7.2: Phononendispersion der einlagigen Pt-Schicht. (Zu negativen Werten siehe Fußnote.)

on zwischen den Hochsymmetriepunkten Γ , X und M berechnet. Diese ist in der Abbildung 7.2 dargestellt.

Wie man sieht, ist von den drei Phononenzweigen nur einer bei allen q-Vektoren stabil. Ein Phononenzweig ist fast bei allen q-Vektoren instabil², bei einem weiteren wächst die Instabilität entlang der Γ -X-Linie und erreicht am X-Punkt den größten Wert. Entlang der Linie X-M wird dieser Zweig stabil.

Es wurde auch eine Analyse der Eigenvektoren dieser Phononenzweige durchgeführt. Der Eigenvektor des fast überall instabilen Phononenzweiges steht senkrecht auf der Pt-Schicht. Das weist darauf hin, dass die einlagige Pt-Schicht instabil gegenüber Auslenkungen senkrecht zu eben dieser Schicht ist. Dies ist nicht überraschend. Die Zickzack-Struktur, des freien Pt-Nanodrahtes war auch instabil gegenüber Auslenkung senkrecht zu der durch diese Zickzack-Struktur definierten Ebene.

²In dieser und den weiteren Abbildungen von Phononendispersionen wird eine übliche wenn auch mathematisch nicht korrekte Darstellungsweise benutzt. Erhält man für den Quadrat der Frequenz ω^2 einen negativen Wert, so wird dies in der Phononendispersion als negative Frequenz bzw. Energie dargestellt. Tatsächlich handelt es sich aber um imaginäre Größen.

Der Eigenvektor des am X-Punkt instabilen Phononenzweiges liegt in der Ebene der Pt-Schicht und zeigt senkrecht auf die Γ -X-Linie. Das deutet darauf hin, dass wenn jedes zweite Atom entlang einer Linie senkrecht zu dieser Linie ausgelenkt wird, die Energie des Systems sinkt. Durch eine zusätzliche DFT-Rechnung wurde dieses Verhalten bestätigt. Die Annahme einer rechteckigen Elementarzelle hat sich somit als zu einschränkend herausgestellt.

Die einlagige Pt-Schicht ist mit ihren Instabilitäten als ein Modell eines Substrates nicht geeignet. Wegen der relativ kurzen Rechenzeiten wurden jedoch weitere Berechnungen mit der einlagigen Pt-Schicht durchgeführt, um weitere Erfahrungen zu sammeln. Zwei der hierbei erhaltenen Ergebnisse sind für die weiteren Untersuchungen interessant. Zum einen wurde untersucht, an welcher Position oberhalb der Pt-Schicht ein Pt-Nanodraht aufzubauen ist.

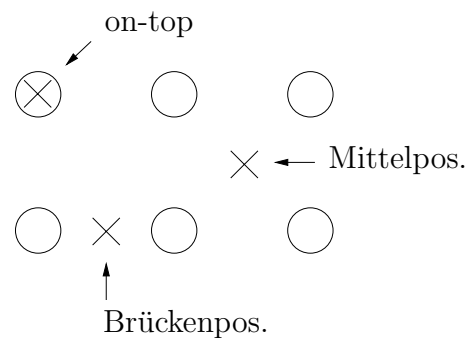


Abbildung 7.3: Geometrie der untersuchten Positionen.

Hierbei wurde die Einheitszelle der Pt-Schicht entlang der Y-Achse dreifach und ein zusätzliches Pt-Atom oberhalb der Pt-Schicht an drei verschiedenen Positionen - oberhalb eines Atoms (On-top Position), zwischen zwei Atomen (Brückenposition) und in der Mitte zwischen den vier Atomen - gelegt. Durch diese Geometrie erhält man einen Pt-Nanodraht oberhalb der Pt-Schicht, der entlang der X-Achse läuft und entlang der Y-Achse mit der dreifachen Gitterkonstanten sich periodisch wiederholt. Die Höhe des Pt-Nanodrahtes oberhalb der Pt-Schicht wurde variiert.

In Abbildung 7.4 ist die Energie dieses Systems dargestellt. Durch einen Fit der universellen Bindungsfunktion an diese Ergebnisse wurde das Minimum der Energie und die Höhe des Pt-Nanodrahtes bestimmt, wobei der Bereich der Daten, welche bei dem Fit benutzt wurden, eingeschränkt wurde. Die so

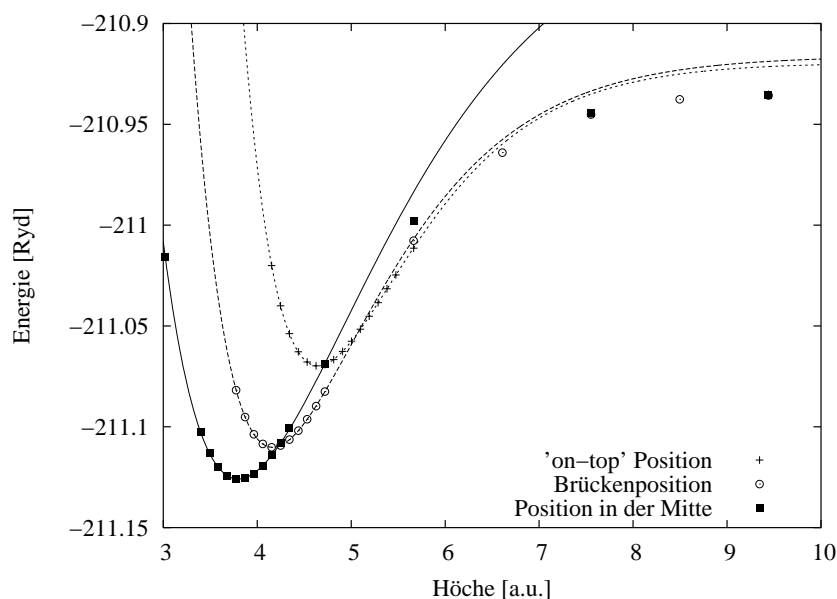


Abbildung 7.4: Energie in Abhängigkeit von dem Abstand des Pt-Nanodrahtes von der Fläche an verschiedenen Positionen.

bestimmten Größen werden in der Tabelle 7.1 präsentiert (NN ist der Abstand zwischen dem Atom des Pt-Nanodrahtes zum nächstgelegenen Pt-Atom in der Schicht). Die Position in der Mitte zwischen den vier Atomen der Pt-Schicht stellt sich als die energetisch günstigste heraus. Zu sehen ist auch, dass für große Abstände des Pt-Nanodrahtes von der Pt-Schicht sich die Energien angleichen.

Position	E [Ryd]	H [a.u.]	NN [a.u.]
'On-top'	-211.0704	4.65	4.65
Brücken Pos.	-211.1102	4.16	4.79
Mitte	-211.1261	3.80	5.06

Tabelle 7.1: Pt-Nanodraht auf einer einlagigen Pt-Schicht.

Desweiteren wurde die Phononendispersion nach der Verdreifachung der Elementarzelle entlang der Y-Achse berechnet, für den Fall mit und ohne Pt-Nanodraht. Der Nanodraht wurde hierbei an der energetisch günstigsten Stelle positioniert. Die Phononendispersion der reinen Pt-Schicht ist in der Abbildung 7.5, die der Pt-Schicht mit dem Pt-Nanodraht in der Abbildung 7.6 dargestellt. Die Phononendispersion der Pt-Schicht ergibt sich aus der Phono-

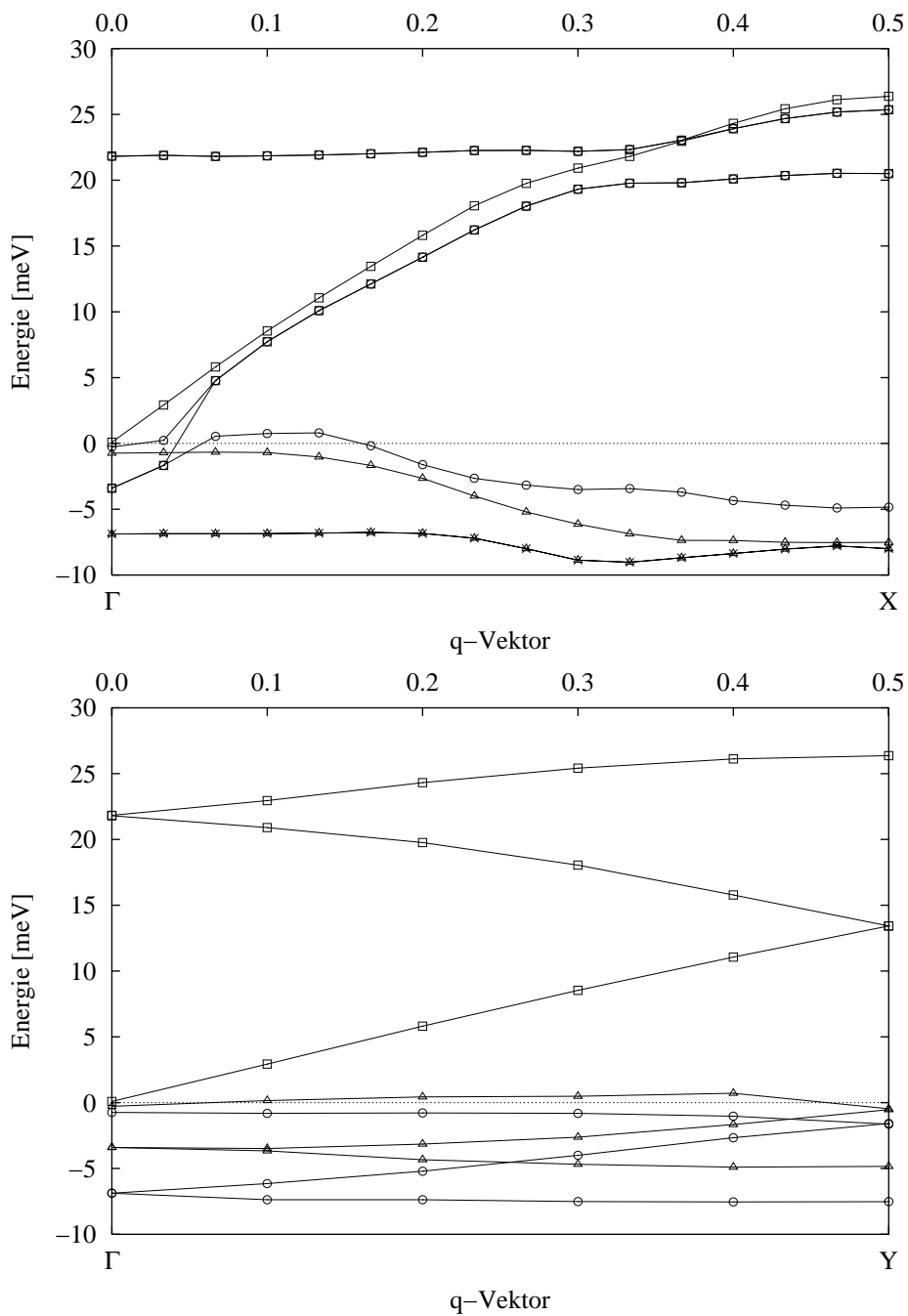


Abbildung 7.5: Die Phononendispersion der Pt-Schicht nach einer Verdreifachung der Elementarzelle entlang der Y-Achse. Oben entlang der X-Achse, Unten entlang der Y-Achse.

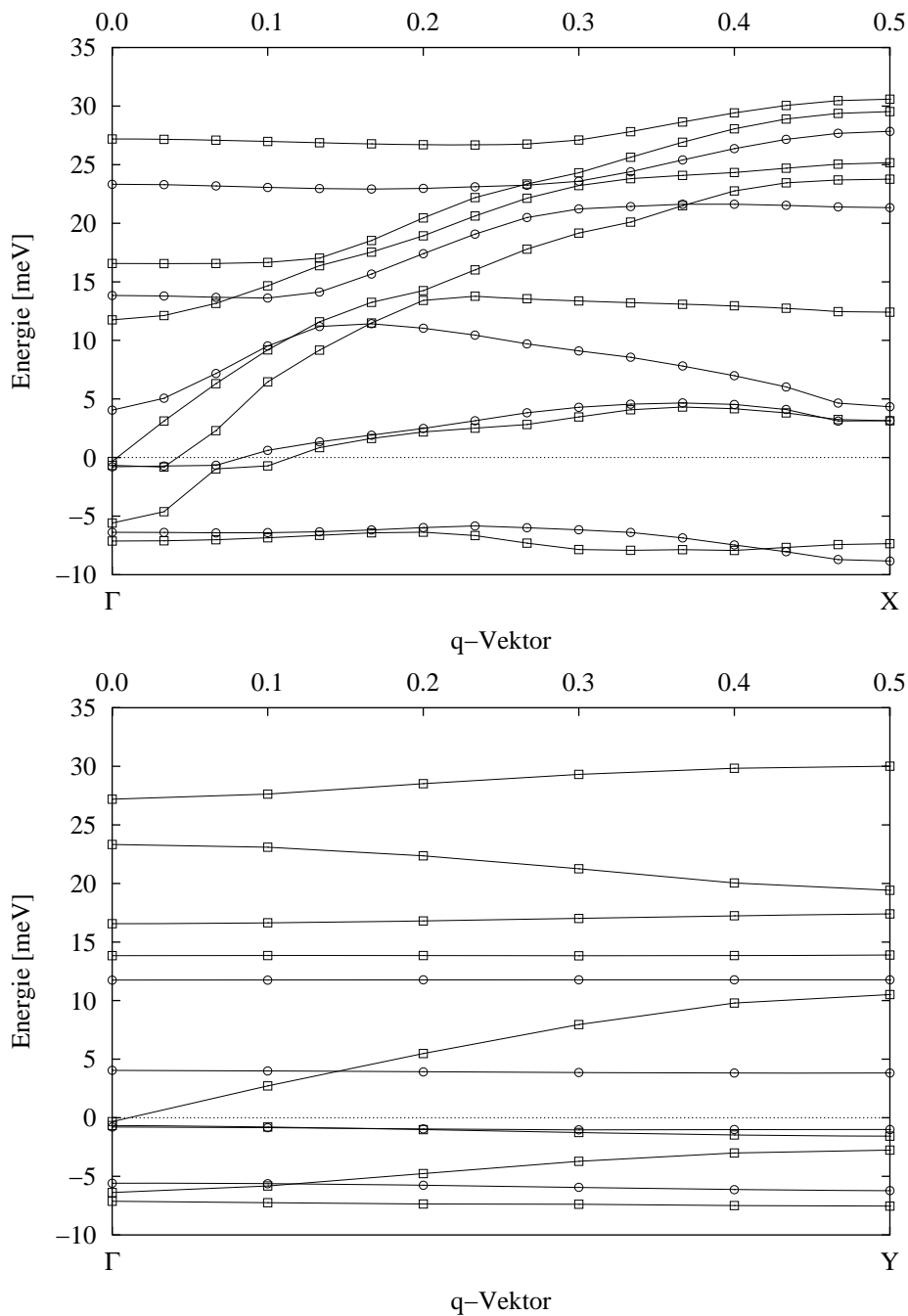


Abbildung 7.6: Phononendispersion der Pt-Schicht mit dem Pt-Nanodraht. Entlang (oben) und senkrecht (unten) zu diesem.

Phononendispersion der Pt-Schicht mit der einfachen Elementarzelle (Abbildung 7.2) durch eine Faltung eben dieser. Dies ist besonders einfach für die Dispersion entlang der Y-Achse zu sehen. Zum Vergleich hierzu sind in der Phononendispersion der Pt-Schicht mit dem Pt-Nanodraht zusätzliche Zweige zu sehen. In der Dispersion entlang der Y-Achse, also senkrecht zum Nanodraht, sind mehrere sehr flache Zweige zu sehen. Sie sind praktisch dispersionsfrei. Dies deutet darauf hin, dass diese Schwingungsmoden in erster Linie durch den Pt-Nanodraht hervorgerufen werden.

7.2 Pt-Nanodraht auf einer dreilagigen Pt-Schicht

Die einlagige Pt-Schicht hat sich als nicht stabil erwiesen und somit ungeeignet als ein Modell für ein Substrat. Die nächste untersuchte Struktur ist eine Pt-Schicht, die aus drei Atomlagen besteht. In Anlehnung an die fcc-Struktur des Pt-Kristalls wurde innerhalb einer Schicht eine quadratische Elementarzelle

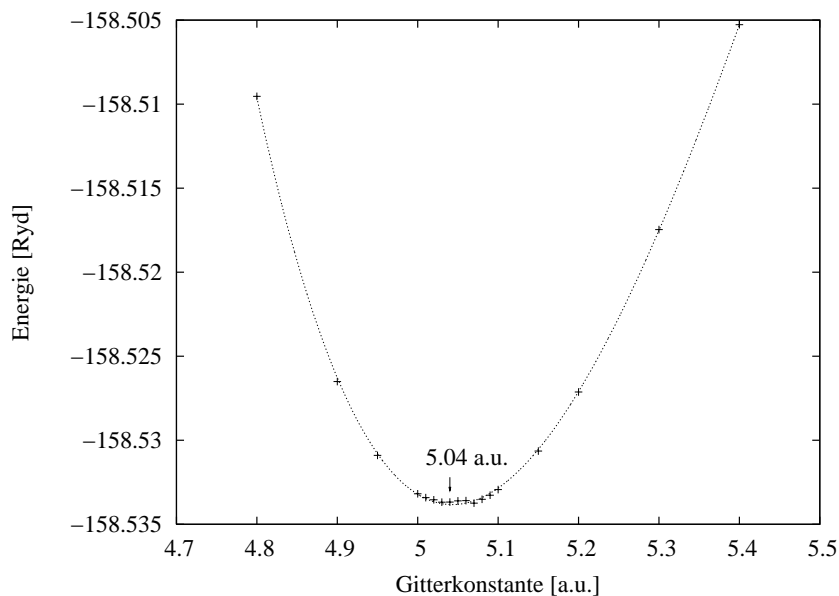


Abbildung 7.7: Energie in Abhängigkeit von der Gitterkonstante der dreilagigen Pt-Schicht.

gewählt. Die Atome der zweiten Schicht wurden unterhalb des Mittelpunktes zwischen den vier Atomen der ersten Schicht positioniert. Die dritte Schicht ist genau wie die erste aufgebaut, so dass man von der Schichtfolge ABA sprechen kann. Damit erhält man das Modell der (001) Oberfläche. Durch die Wahl der quadratischen Elementarzelle in den einzelnen Schichten ist die Oberfläche zur gewöhnlichen Darstellung um 45° um die zu den Ebenen senkrechte Achse (Z-Achse) gedreht. Die X-Achse entspricht somit der (110) Richtung.

Die Gitterkonstante wurde, wie in Abbildung 7.7 dargestellt, zu 5.04 a.u. bestimmt. Dabei wurde bei allen berechneten Punkten der Abstand der einzelnen Schichten voneinander durch eine Berechnung der auf die Atome wirkenden Kräfte optimiert. Das Minimum der Energie ergibt sich bei einem Abstand der Pt-Lagen von einander von 3.85 a.u.

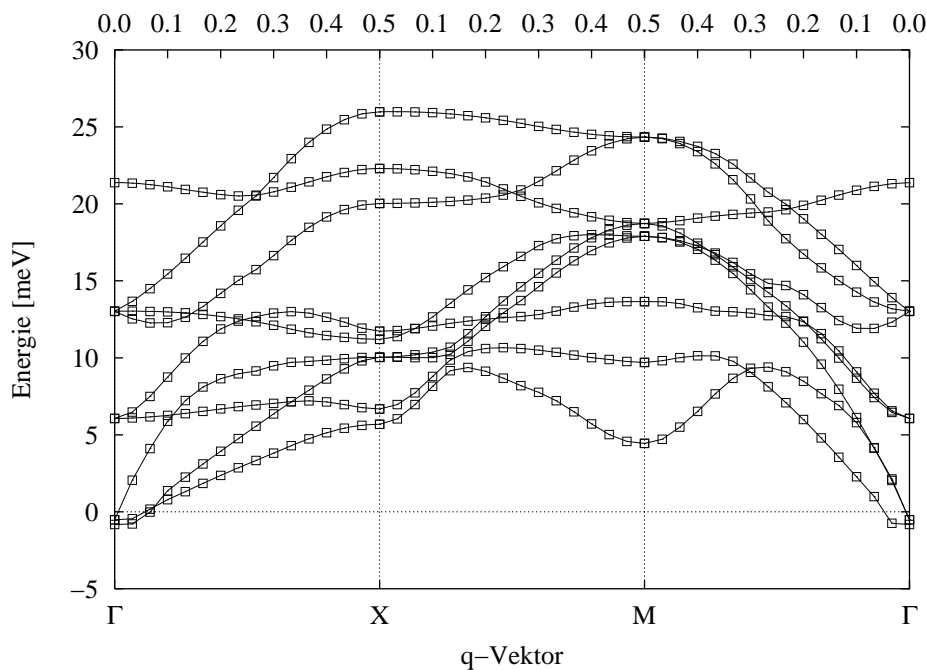


Abbildung 7.8: Die Phonondispersion der dreilagigen Pt-Schicht.

Mit diesen Parametern wurde die Phonondispersion dieser dreilagigen Pt-Schicht entlang der Hochsymmetrielinien Γ -X-M- Γ berechnet. Diese ist in der Abbildung 7.8 dargestellt. Im Unterschied zu der einlagigen Pt-Schicht sind die Phononen der drei Lagen im Rahmen der erzielten Genauigkeit stabil³.

³In der unmittelbaren Umgebung des Γ -Punktes sind neg. Werte sichtbar (für ω^2). Am

Somit eignet sich die dreilagige Pt-Schicht als ein Modell eines Substrates.

Im nächsten Schritt wurde ein Pt-Nanodraht auf diesem Modell eines Substrats aufgebaut. Hierbei wurde die Elementarzelle des Substrats entlang der Y-Achse verdreifacht und ein zusätzliches Pt-Atom oberhalb der Mitte zwischen vier Pt-Atomen der obersten Lage positioniert. Hierdurch erhält man einen Pt-Nanodraht, der entlang der X-Achse (110-Richtung) läuft. Dieser Pt-Nanodraht wiederholt sich entlang der Y-Achse nach jeder dreifachen Gitterkonstante. Der Abstand des Pt-Nanodrahtes von der obersten Pt-Lage wurde durch mehrere Berechnungen der Energie zu 3.58 a.u. bestimmt. Für dieses System wurde die Bandstruktur und die Phononendispersionen berechnet.

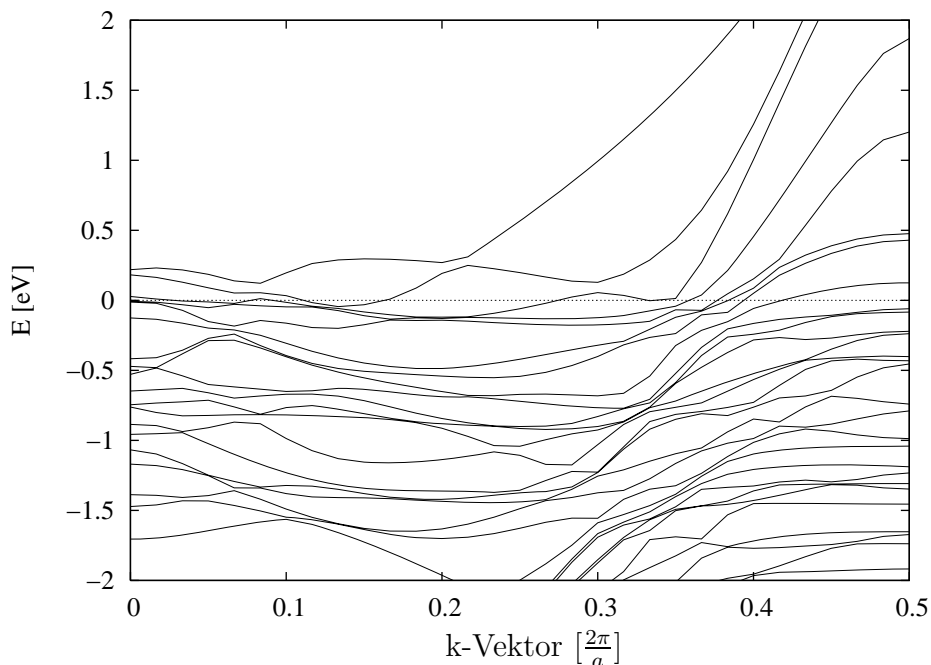


Abbildung 7.9: Die Bandstruktur entlang des Pt-Nanodrahtes auf der dreilagigen Pt-Schicht.

Die Bandstruktur (Abbildung 7.9) zeigt viele Bänder, die die Fermienergie schneiden. Hierdurch sind viele Möglichkeiten für Kohn-Anomalien gegeben wobei man jedoch beachten muss, dass es sich um ein zwei- und nicht mehr

Γ -Punkt müssen die Frequenzen der akustischen Phononen exakt gleich Null sein. Da dies hier nicht der Fall ist, kann man davon ausgehen, dass die negativen Werte innerhalb der Genauigkeit mit den Werten ≥ 0 vertretbar sind.

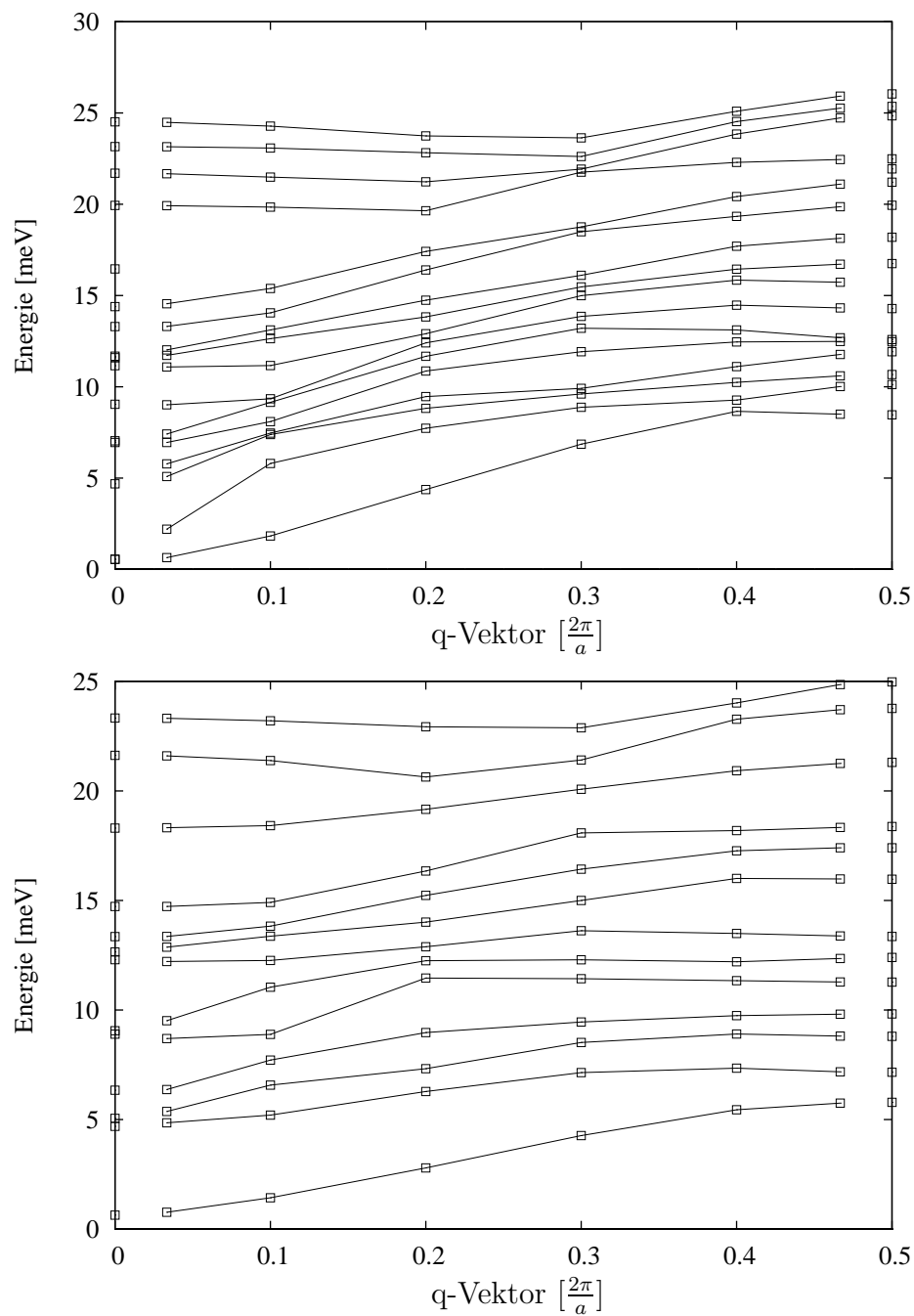


Abbildung 7.10: Phonondispersion längs des Pt-Nanodrahtes in zwei Symmetrieklassen aufgeteilt.

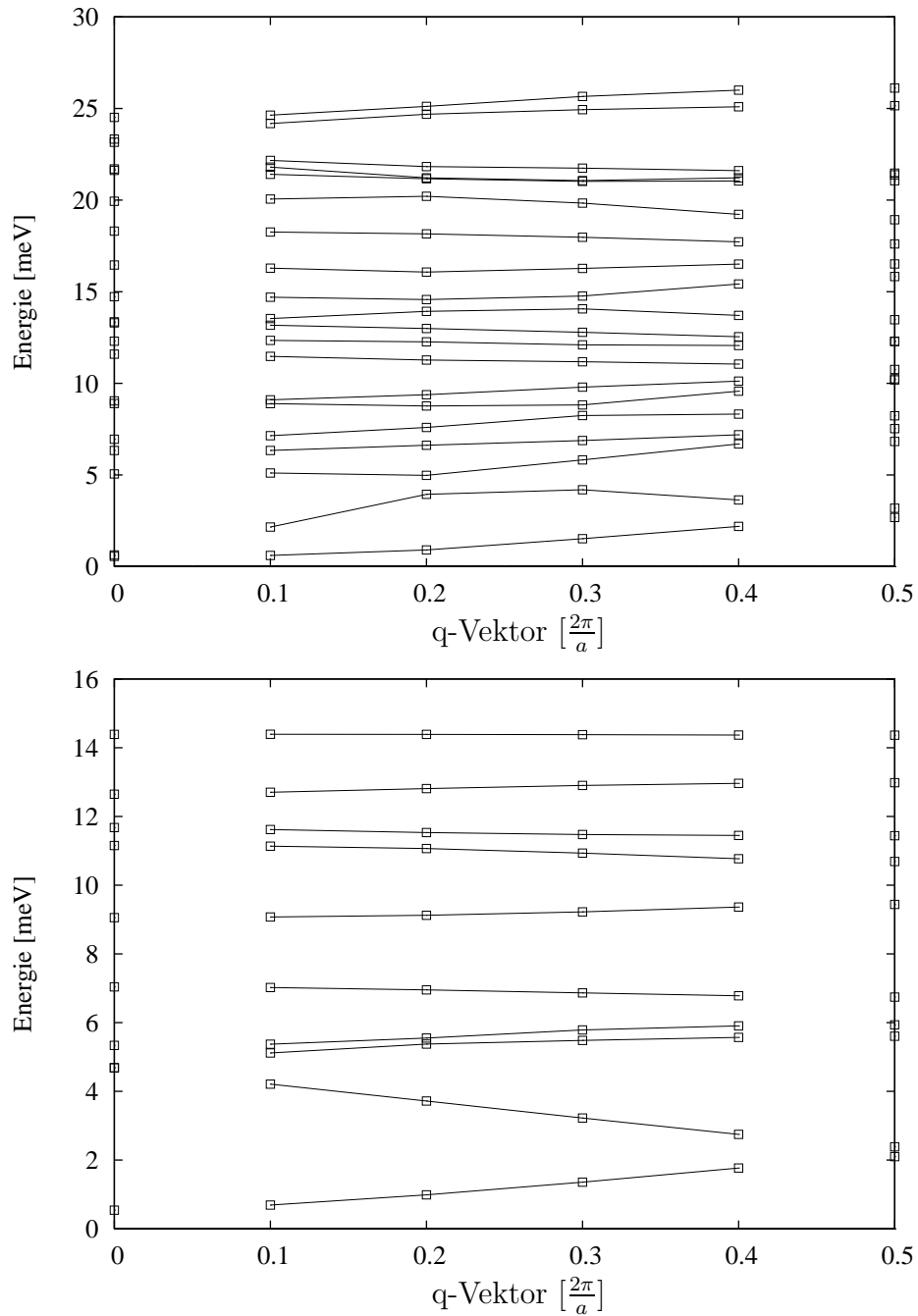


Abbildung 7.11: Phononendispersion senkrecht zum Pt-Nanodraht in zwei Symmetrieklassen aufgeteilt.

um ein eindimensionales System handelt. In der Phononendispersion entlang des Nanodrahtes sind auch keine Anomalien sichtbar (Abbildung 7.10). Der besseren Übersicht wegen wurden die Phononen nach zwei Symmetrieklassen aufgeteilt. Die Zahl der Punkte im Impulsraum, an denen die Phononenfrequenzen berechnet wurden, ist jedoch deutlich kleiner als dies bei den freien Nanodrähten der Fall war. So ist es nicht ausgeschlossen, dass Kohn-Anomalien bei anderen q -Vektoren vorhanden sind. Eine genauere Rechnung wurde wegen der langen Rechenzeiten nicht durchgeführt. Die wichtige Erkenntnis ist jedoch, dass alle Phononen am Zonenrand stabil sind. Dies ist auch in der Abbildung 7.11 der Fall, in der die Phononendispersion senkrecht zum Nanodraht dargestellt ist. Der gerade Nanodraht ist also dynamisch stabil. Dieses Ergebnis ist mit den Ergebnissen für den freien Pt-Nanodraht vereinbar. Bei einer Gitterkonstante von 5.04 a.u. war der gerade, nicht dimerisierte Pt-Nanodraht energetisch am günstigsten.

7.3 Al-Nanodraht auf einer dreilagigen Pt-Schicht

Auf die dreilagige Pt-Schicht wurde auch ein Al-Nanodraht aufgebaut und dieses System untersucht. Der Al-Nanodraht wurde hierbei, wie im letzten Abschnitt der Pt-Nanodraht, oberhalb der Mitte zwischen den Atomen der obersten Lage gelegt. Die Elementarzelle entlang der Y -Achse wurde ebenfalls verdreifacht. Der Abstand der Al-Nanodrahtes von der obersten Lage wurde variiert und durch die Berechnung der Energien zu 3.97 a.u. bestimmt.

Für dieses System wurden die Phononenfrequenzen lediglich am Zonenrand berechnet. Berechnungen bei weiteren q -Vektoren wurden nicht durchgeführt. Die Phononen am Zonenrand sind für einen Vergleich mit dem freien Al-Nanodraht ausreichend. Bei einer Gitterkonstanten von 5.04 a.u. bevorzugt der freie Al-Nanodraht die Zickzack-Struktur (Abbildung 6.16). Dies ist auch in der Phononendispersion des freien Al-Nanodrahtes sichtbar. Am Zonenrand sind nämlich die transversalen Phononen instabil. Im Gegensatz hierzu sind die Phononen des Al-Nanodrahtes auf der dreilagigen Pt-Schicht stabil. Der Al-Nanodraht dimerisiert also nicht zu einer Zickzack-Struktur.

7.4 Pt-Nanodraht auf einer dreilagigen Al-Schicht

Das letzte System eines Nanodrahtes auf einem Substrat mit Modellcharakter, welches untersucht wurde, ist ein Pt-Nanodraht auf einer dreilagigen Al-Schicht. Die Gitterkonstante der dreilagigen Al-Schicht wurde zu 5.13 a.u. bestimmt. Es wurden die Phononenfrequenzen am Zonenrand berechnet. Diese waren alle stabil. Oberhalb dieses Modellsubstrates wurde der Pt-Nanodraht aufgebaut, genauso wie in den letzten zwei Abschnitten. Für dieses System wurden wiederum die Phononen am Zonenrand untersucht.

Der freie Pt-Nanodraht dimerisiert bei einer Gitterkonstante von 5.13 a.u. Dies ist aus der Abbildung 6.9 nicht klar erkennbar. Eine Untersuchung der Phononen am Zonenrand ergibt jedoch, dass die longitudinalen Phononen instabil sind. Im Gegensatz hierzu ergeben die Berechnungen des Pt-Nanodrahtes auf der dreilagigen Al-Schicht, dass der Pt-Nanodraht in diesem Fall nicht dimerisiert. Alle Phononen sind nämlich am Zonenrand stabil.

Die letzten beiden Abschnitte zeigen also, was natürlich nicht überraschend ist, dass der Einfluss des Substrates berücksichtigt werden muss. In beiden Fällen wurde der gerade Nanodraht durch das Substrat stabilisiert. Die Ergebnisse, welche bei den freien Nanodrähten präsentiert wurden, scheinen also für Nanodrähte, welche auf Substraten aufgebaut sind, nicht übertragbar sein. Zu beachten ist jedoch, dass die Gitterkonstanten dieser Modell-Substrate in der Nähe der Übergänge der freien Nanodrähte von einer Struktur zu einer anderen liegen. Dadurch ist Energiegewinn, den etwa der Al-Nanodraht beim Übergang in die Zickzack-Struktur bei 5.04 a.u. hätte, sehr klein. Im nächsten Kapitel wird ein Substrat mit einer großen Gitterkonstante von $0.4 \text{ nm} = 7.66 \text{ a.u.}$ behandelt.

Kapitel 8

Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche

In dem letzten Kapitel wurden Nanodrähte auf metallischen Substraten untersucht. Dabei wurde deutlich, dass der Einfluss des Substrats beachtet werden muss. Die Rechnungen waren jedoch von modellhaftem Charakter und hatten keinen Bezug zu einem tatsächlich durchgeführten Experiment. Wie im Kapitel 4.3 vorgestellt, wurden an der Universität von Twente Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche hergestellt. Dies bietet die interessante Möglichkeit, die bisherigen DFT-Untersuchungen auf ein weiteres System auszudehnen und vor allem die Ergebnisse mit dem Experiment zu vergleichen. Interessant sind auch die Ergebnisse der DFT-Berechnungen, da von der experimentellen Seite noch einige Frage offen sind: zum einen ist die Struktur der β -Terrassen (vergleiche Kapitel 4.3), auf welchen sich die Pt-Nanodrähte bilden, nicht ganz geklärt. Zum weiteren stellt sich die Frage nach der Ursache der beobachteten Dimerisierung des Pt-Nanodrahtes.

8.1 Reine Ge(001)-Oberfläche

Das System der Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberflächen wurde in mehreren Schritten angenähert. Als erstes wurden Überstrukturen der reinen Ge(001)-Oberfläche untersucht¹. Nach einer Reihe von Konvergenztests wurden hierbei folgende Parameter gewählt: Die Oberfläche wurde aus 8 Lagen Ge-Atome auf-

¹Eine schöne Zusammenfassung der Erkenntnisse zur Ge(001)-Oberfläche bietet [Zan03] an.

gebaut, wobei die Atome der untersten zwei Lagen mit der vorher bestimmten Gitterkonstante des Ge-fcc-Gitters aufgebaut und ihre Positionen festgehalten wurden. Die Atome der oberen 6 Lagen durften sich unter dem Einfluss der auf sie wirkenden Kräfte frei bewegen. Die unterste Lage wurde mit Wasserstoff-Atomen passiviert (in den Abbildungen 8.2 bis 8.5 als blaue Kreise sichtbar). Als Elementarzelle wurde bei allen Berechnungen die 4×2 Zelle benutzt (Abbildung 8.1). Diese Zelle ist für den Aufbau des Systems Pt-Nanodraht auf der Ge(001)-Oberfläche notwendig. Die Anzahl der K-Punkte wurde zwischen $2 \times 4 \times 1$ für Energie-Berechnungen und $16 \times 32 \times 1$ für die Bestimmung der Zustandsdichte variiert. Der Abstand zwischen den Modellen der Ge-Oberfläche betrug mindestens 10 \AA .

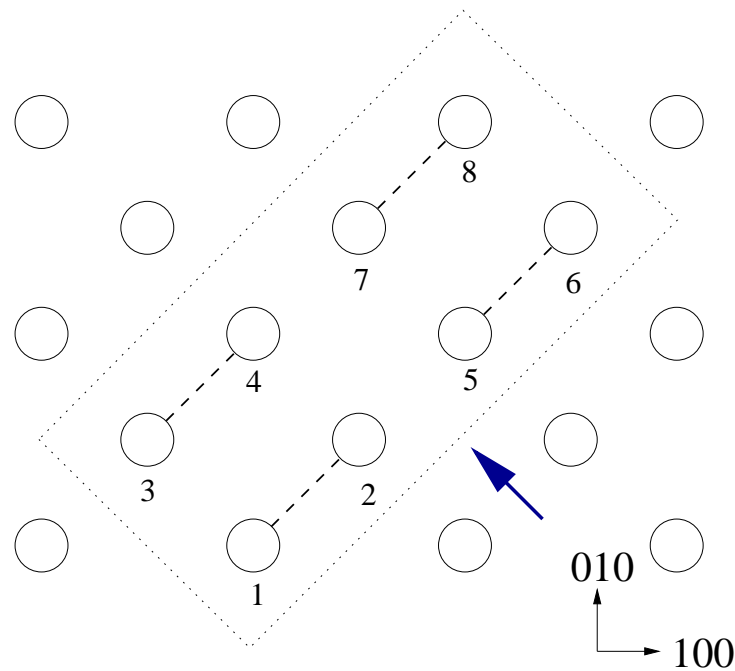


Abbildung 8.1: Aufsicht der Ge(001)-Oberfläche. Die gestrichelte Linie deutet die mögliche Bildung von Dimeren an, die gepunktete die Elementarzelle. Der blaue Pfeil zeigt die Blickrichtung der folgenden Seitenansichten der untersuchten Strukturen. Entlang der ebenfalls durch den blauen Pfeil angedeuteten Linie werden die Pt-Atome des Nanodrahtes positioniert.

Untersucht wurden die in den Abbildungen 8.2 bis 8.5 dargestellten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche. Durch einen Schnitt des Ge-fcc-Kristalls

erhalten die Ge-Atome an der Oberfläche zwei ungesättigte Bindungselektronen. Durch die Bildung eines Dimers entsteht die in der Abbildung 8.2 gezeigte $P(2 \times 1)$ sym Struktur, in welcher die Zahl der ungesättigten Bindungen auf eine pro Atom reduziert wird. Weiterhin können die Dimere eine Verkipfung erfahren, so dass die Atome innerhalb eines Dimers unterschiedliche Höhen über der zweiten Schicht der $Ge(001)$ -Oberfläche bekommen. Dadurch findet auch eine Ladungsverschiebung innerhalb der Dimere und eine Energieabsenkung statt. Diese Verkipfung kann zu mehreren Strukturen mit unterschiedlichen Symmetrien führen. Die für die $Ge(001)$ -Oberfläche relevanten Strukturen sind die $P(2 \times 1)$, $P(2 \times 2)$ und $C(4 \times 2)$ Struktur.

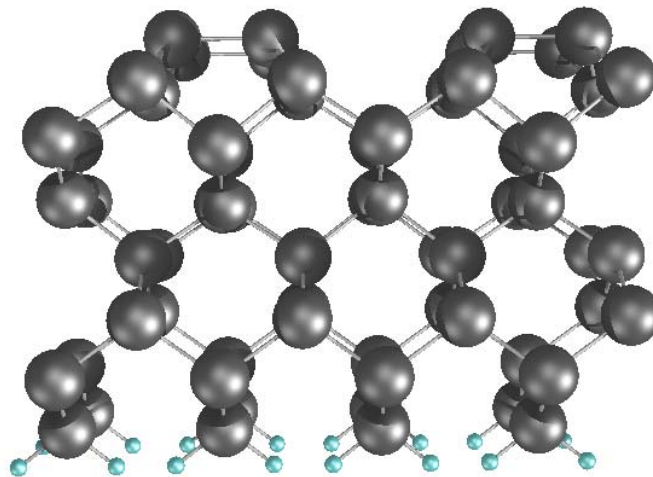


Abbildung 8.2: Seitenansicht der dimerisierten Germaniumoberfläche. $P(2 \times 1)$ sym. Die unterste Schicht ist durch H-Atome passiviert (blau). Die Dimere in der obersten Schicht sind hier nicht verkippt.

In der Tabelle 8.1 sind die Energien dieser Strukturen zusammengefasst, wobei die Energie der $P(2 \times 1)$ sym Struktur den Bezugspunkt darstellt. Die Energien der $P(2 \times 2)$ und der $C(4 \times 2)$ Struktur sind fast gleich, so dass im Rahmen der erzielten Genauigkeit dieser Berechnungen nicht entschieden werden kann, welche energetisch günstiger ist. Die Ergebnisse sind jedoch in guter Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten anderer Gruppen sowie mit ex-

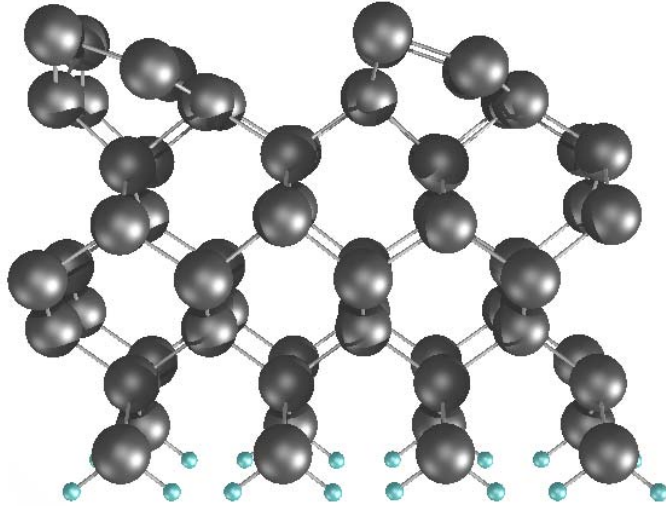


Abbildung 8.3: Seitenansicht der P(2x1) Germaniumoberfläche. Die Dimere in der obersten Schicht sind verkippt.

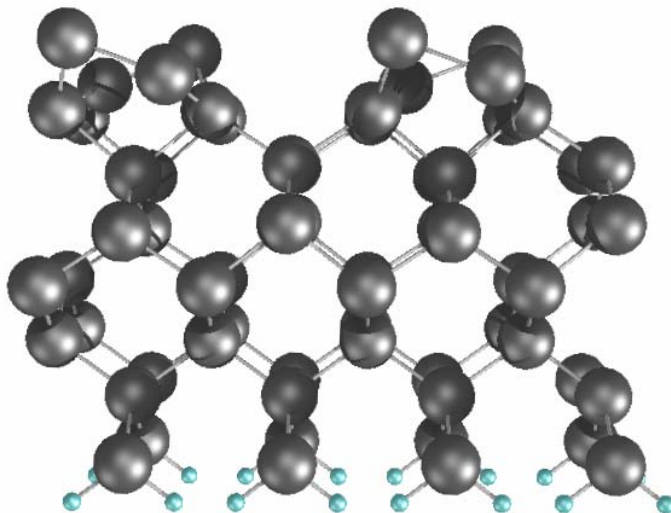
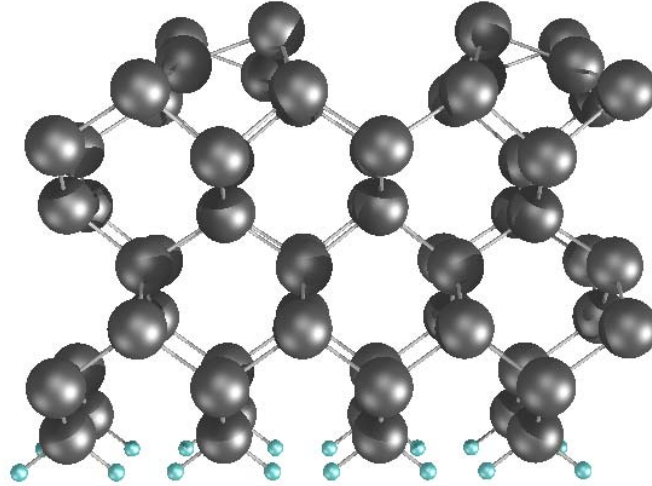


Abbildung 8.4: Seitenansicht der P(2x2) Germaniumoberfläche.

Abbildung 8.5: Seitenansicht der $C(4 \times 2)$ Germaniumoberfläche.

perimentellen Daten. Die Berechnungen von M. C. Payne et al. [NPJ87][NPJ88] sowie von Yoshimoto et al. [YNK⁺00] ergeben qualitativ das gleiche Verhalten wie das hier präsentierte, die Energien der Strukturen $P(2 \times 2)$ und $C(4 \times 2)$ sind fast entartet und kleiner als die Energien der $P(2 \times 1)_{\text{sym}}$ und $P(2 \times 1)$ Strukturen. Mehrere Experimente haben gezeigt, dass bei Temperaturen unterhalb ≈ 200 K die $Ge(001)$ -Oberfläche die $C(4 \times 2)$ Struktur annimmt während oberhalb dieser Temperatur die $P(2 \times 1)_{\text{sym}}$ Struktur favorisiert wird [FTE⁺95][Zan03]. Dieser Übergang wird durch einen Übergang von einem Isolator (bei tiefen Temperaturen) zu einem metallischen Zustand begleitet [GZP04a].

Geometrie	Energie
$P(2 \times 1)_{\text{sym}}$	0 eV
$P(2 \times 1)$	-0.310 eV
$P(2 \times 2)$	-0.381 eV
$C(4 \times 2)$	-0.382 eV

Tabelle 8.1: Vergleich der Energien für die reine $Ge(001)$ -Oberfläche.

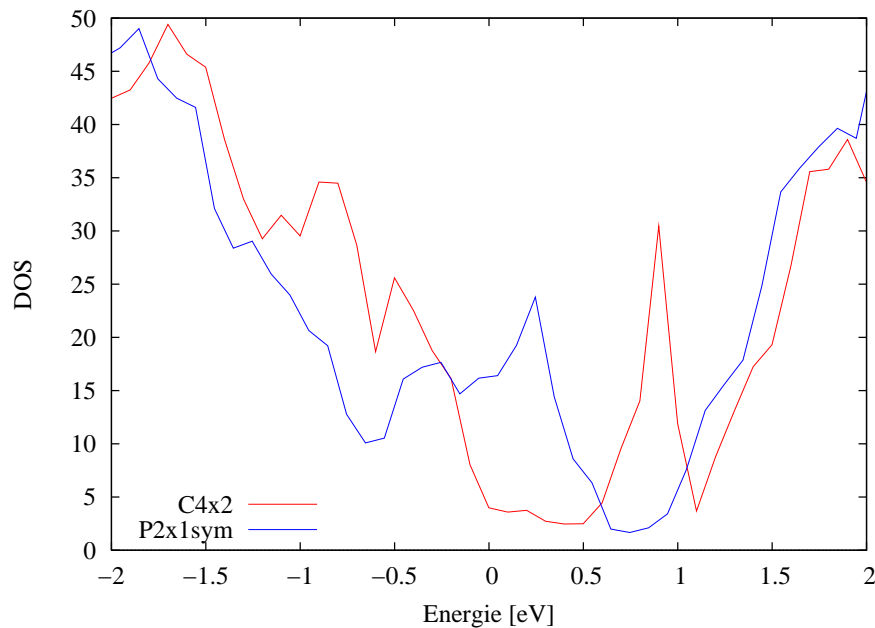


Abbildung 8.6: Vergleich der Zustandsdichten der P(2x1)sym und C(4x2) Oberflächen. Die Fermienergie liegt bei $E_F = 0$ eV.

In der Abbildung 8.6 wird die Zustandsdichte der P(2x1)sym Struktur und der C(4x2) Struktur in der Nähe der Fermienergie verglichen, wie sie durch weitere Rechnungen mit $16 \times 32 \times 1$ K-Punkten bestimmt wurden. In Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen ist bei der Fermienergie ein Oberflächenzustand bei der P(2x1)sym Struktur sichtbar. Die C(4x2) Struktur hat dagegen an der Fermienergie eine Energielücke².

8.2 β -Terrassen

Die Pt-Nanodrähte bilden sich, wie im Kapitel 4.3 bereits erläutert, auf den so genannten β -Terrassen. Diese entstehen aus der C(4x2) Struktur der reinen Ge(001)-Oberfläche, indem 25% der Ge-Atome in Dimeren durch Pt-Atome ersetzt werden. Die genaue Struktur ist jedoch nicht bekannt. Ein Strukturmodell, welches von der Gruppe von Prof. B. Poelsema vorgeschlagen wird,

²Die DOS ist zwar nicht gleich 0 jedoch sehr klein. Dies ist ein bekanntes Problem bei DFT-Berechnungen, das auch bei dem Ge-fcc-Gitter vorkommt. Siehe [Fio92].

wird in der Arbeit [GAZP03] dargestellt. Hierbei wird in zwei benachbarten Dimer-Reihen ein Ge-Atom abwechselnd in diesen Reihen durch ein Pt-Atom ersetzt. Ein wichtiges Merkmal der β -Terrassen ist ein metallischer Zustand.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Rechnungen durchgeführt um die Struktur der β -Terrassen zu untersuchen. In einer ersten Reihe von Rechnungen wurde ein Ge-Atom der C(4x2) Struktur durch genau ein Pt-Atom ersetzt (12.5% ML) und die Energie dieses Systems berechnet. Der Austausch der Atome wurde an mehreren Positionen in der C(4x2) Struktur durchgeführt. Die Atome der oberen 6 Lagen konnten sich unter den auf sie wirkenden Kräften frei bewegen. Die Ausgangspositionen der Atome für diese Berechnungen und die dazugehörigen Namen, unter denen die so gebildete Strukturen hier angesprochen werden, sind im Anhang A dargestellt.

Geometrie	Koordinationszahl	Energie
Ptdim1	3	-374.39 eV
Ptdim2	3	-374.48 eV
Ptsub1	4	-374.79 eV
Ptsub2f	4	-374.28 eV
Ptsub2b	4	-375.34 eV
Ptbulk	4	-374.09 eV

Tabelle 8.2: Vergleich der Energien für die untersuchten Strukturen.

Die berechnete Energie dieser Strukturen wird in der Tabelle 8.2 zusammengefasst. Die energetisch günstigste Struktur wird in der Abbildung 8.7 präsentiert. Wichtig zu erwähnen ist jedoch, dass dabei nicht auf die Kinematik eingegangen wurde. Ob all diese Strukturen überhaupt realisierbar sind, kann somit nicht ausgesagt werden. Diese Rechnungen wurden durchgeführt, um ein qualitatives Verständnis für das Verhalten eines Pt-Atoms im Ge-Kristall zu erhalten. Tatsächlich ist aus der Tabelle 8.2 und den Abbildungen im Anhang A deutlich eine Tendenz festzustellen: die Energie des Systems nimmt immer mehr ab, je vollständiger das Pt-Atom von Ge-Atomen umschlossen wird. Das Eindringen des Pt-Atoms in tiefere Schichten der Ge-Oberfläche wird jedoch nicht erwartet. Dies folgt aus der hohen Energie für die Struktur Ptbulk, in welcher ein Ge-Atom in der sechsten Ge-Schicht durch ein Pt-Atom ersetzt wurde. Man kann also davon ausgehen, dass das Platin in den Oberflächen nahen Schichten bleibt.

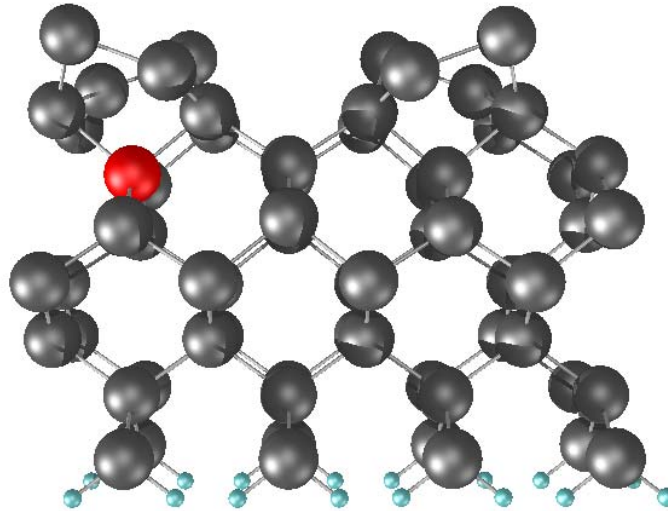


Abbildung 8.7: Die energetisch günstigste Struktur: Ptsub2b.

Ausgehend von dem von der Gruppe von Prof. B. Poelsema vorgeschlagen Modell für die β -Terrassen wurden in einer zweiten Rechenreihe jeweils zwei Ge-Atome in der obersten Schicht, also in den Dimeren, durch Pt-Atome ersetzt. Die Seitenansichten der untersuchten Modelle sind im Anhang B dargestellt. Die Abbildung 8.8 zeigt die Dimere der C(4x2) Struktur und eine Num-

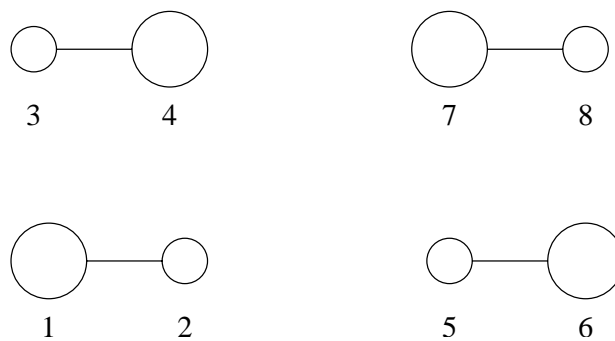


Abbildung 8.8: Nummerierung der Atome für die Untersuchung der β -Strukturen (Aufsicht). Die großen Kreise stellen die höher liegenden Atome der verkippten Dimere dar. (Vergleiche auch Abbildung 8.1.)

merierung dieser Atome. In der Tabelle 8.3 werden die untersuchten Struktu-

Ausgetauschte Atome	Energie
1 & 2	-376.17 eV
1 & 3	-376.87 eV
1 & 4	-376.53 eV
1 & 5	-376.39 eV
1 & 6	-376.33 eV
1 & 7	-376.30 eV
1 & 8	-376.40 eV

Tabelle 8.3: Vergleich der Energien für die Untersuchten β Modelle.

ren - gekennzeichnet durch die Nummer der ausgetauschten Atome - und die berechneten Energien präsentiert. Das energetisch günstigste β -Modell, bei welchem die Ge-Atome mit den Nummern 1 und 3 durch Pt-Atome ersetzt wurden, wird in der Abbildung 8.9 dargestellt. Hierbei wurden ebenfalls die Atome der oberen sechs Schichten den auf sie wirkenden Kräften entsprechend relaxiert.

Interessant an der relaxierten β -Struktur sind mehrere Tatsachen. Zum einen bilden die ausgetauschten Pt-Atome an den Positionen 1 und 3 selbst eine Art Kette. Diese dimerisiert jedoch nicht, so dass der Abstand von 4 Å zwischen den Pt-Atomen bestehen bleibt. Desweiteren sind die Dimere, an denen die Pt-Atome beteiligt sind, flach. Die ursprüngliche Verkippung in der $C(4x2)$ Struktur wird also aufgehoben.

Das Aufheben der Verkippung und die sehr langen Rechenzeiten sind auch ein Grund warum auf eine weitere Berechnungsreihe verzichtet wurde. Streng genommen fehlt noch eine Rechenreihe, bei welcher ein unteres Atom in einem Dimer immer ausgetauscht wird, etwa das Atom mit der Nummer 2. Durch das Aufheben der ursprünglichen Verkippung würde man jedoch erwarten, dass die Energien sich nur wenig unterscheiden sollten und die energetisch günstigste Struktur zu der hier gezeigten "1 & 3" Struktur äquivalent ist. Tatsächlich wird dies auch durch die in der Tabelle 8.3 präsentierten Energien bestätigt. Der Energieunterschied zwischen den Modellen "1 & 7" und "1 & 8" bzw. "1 & 5" und "1 & 6", also zwischen den Modellen bei welchem in einem Fall das obere und in dem anderem Fall das untere Atom in einem Dimer ausgetauscht wurde, ist ≤ 0.1 eV. Der Energieunterschied zwischen der energetisch günstigsten und

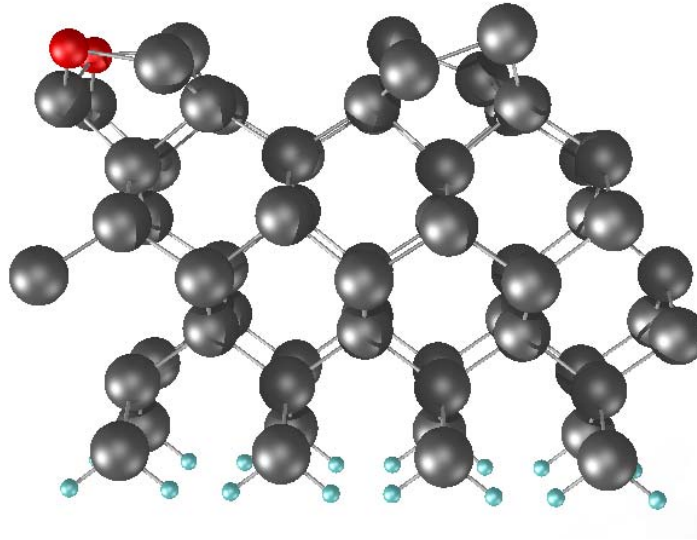


Abbildung 8.9: Die energetisch günstigste Beta-Struktur.

der zweit-günstigsten Struktur beträgt jedoch 0.34 eV. Man kann also davon ausgehen, dass die energetisch günstigste β -Struktur die "1 & 3" bzw. die mit dieser äquivalente "2 & 4" Struktur bleibt.

Für die Modelle der β -Terrassen wurden auch die Zustandsdichten berechnet. Beispielfhaft sind zwei Zustandsdichten in der Abbildung 8.10 gezeigt. Dabei handelt es sich um die Zustandsdichte des energetisch günstigsten Modells "1 & 3" sowie des Modells "1 & 7". Es zeigt sich in den Zustandsdichten bei allen Modellen der β -Terrassen ein Oberflächenzustand an der Fermienergie. Damit ist der experimentell beobachteter metallische Zustand kein Indiz für das richtige Modell der β -Terrassen. Ein Unterschied zwischen der Zustandsdichte des Modells "1 & 3" und aller anderen untersuchten Modelle ist jedoch festzustellen. Bei allen Modellen liegt der Zustand an der Fermienergie bei etwas kleineren Energien als dies für das Modell "1 & 3" der Fall ist. Bei dem Modell "1 & 3" beginnt der Oberflächenzustand knapp unterhalb der Fermienergie, sein Maximum erreicht er jedoch bei ≈ 0.2 eV. Alle anderen Modelle haben, ähnlich wie dies für das Modell "1 & 7" sichtbar ist, ein Maximum das in etwa bei 0 eV liegt. Damit passt die Zustandsdichte des energetisch günstigsten Modells "1 & 3" am besten zu einer gemessenen Zustandsdichte

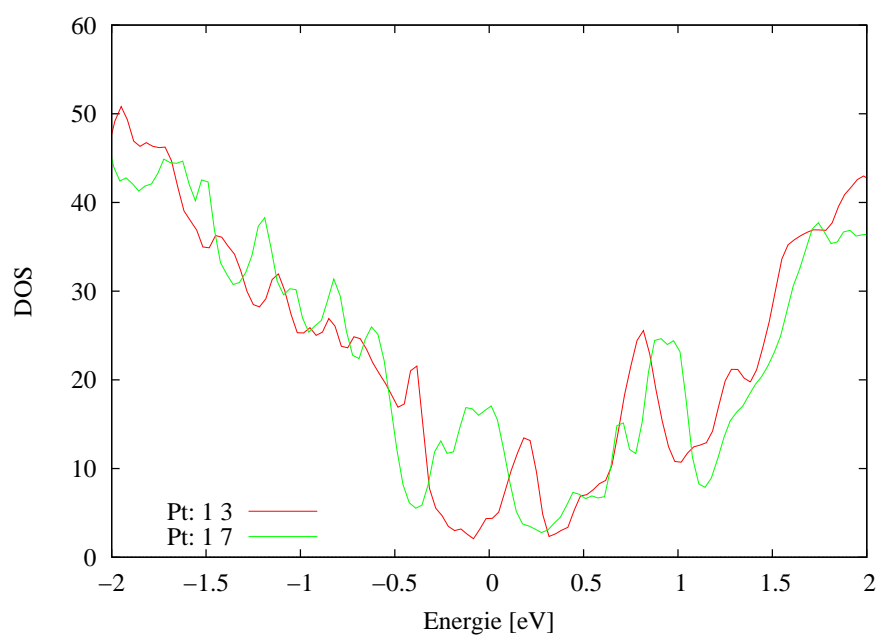


Abbildung 8.10: Zustandsdichte der energetisch günstigsten Beta-Struktur.

der β -Terrassen, wie sie in der Arbeit [Gür04] gezeigt wird. Dieser Vergleich ist jedoch mit Vorsicht zu behandeln. Bei der STM-Technik wird die lokale Zustandsdichte am Ort der STM-Spitze gemessen, während es sich hier um die Gesamt-Zustandsdichten handelt. Desweiteren müssen die gemessenen Rohdaten geglättet werden. So ist ein direkter Vergleich nur bedingt aussagekräftig.

Zum Schluss dieses Abschnittes soll noch darauf hingewiesen werden, dass das Modell der β -Terrassen, bei welchem die Atome 1 und 3 ausgetauscht wurden, im Gegensatz zu dem von der Gruppe von Prof. Poelsema in der Arbeit [GAZP03] vorgeschlagenem Modell steht. Wie bereits erwähnt, favorisieren sie ein Modell, bei welchem in den zwei Dimerreihen der $C(4 \times 2)$ Struktur, ein Ge-Atom abwechselnd in diesen Reihen (etwa die Atome 1 und 8) durch ein Pt-Atom ausgetauscht wird. Damit bleibt die genaue Struktur der β -Terrassen ungeklärt.

8.3 Pt-Nanodrähte auf Ge(001)

In einer letzten Rechenreihe wurde der Pt-Nanodraht auf der Ge(001)-Oberfläche untersucht. Da die genaue Struktur der β -Terrassen nicht mit Sicherheit geklärt werden konnte, wurde der Pt-Nanodraht auf allen im letzten Abschnitt vorgestellten Modellen der β -Terrassen aufgebaut. Weiterhin wurde der Pt-Nanodraht auch auf der C(4x2) Struktur der reinen Ge(001)-Oberfläche untersucht. Hierbei wurden die Pt-Atome zwischen den zwei Dimerreihen, etwa eine Schichtdicke oberhalb diesen (also $\approx 1.5 \text{ \AA}$), positioniert. Der Abstand zwischen allen Pt-Atomen betrug 4 \AA , der Nanodraht war also zu Beginn der Berechnungen nicht dimerisiert.

Aus dieser Rechenreihe konnte eine wichtige Erkenntnis gewonnen werden: Für die Positionen der Atome nach der Relaxation und insbesondere für die Dimerisierung des Pt-Nanodrahtes spielt die genaue Struktur der β -Terrassen keine Rolle. Unabhängig von dem gewählten Modell für die β -Terrassen dimerisierten die Pt-Nanodrähte. Dies ist auch der Fall für den Pt-Nanodraht auf der reinen C(4x2) Ge-Oberfläche. Mit einer einzigen Ausnahme stimmten die erhaltenen Abstände zwischen den Pt-Atomen exzellent mit den experimentellen Werten überein. Während im Experiment diese Abstände zu 5 \AA und 3 \AA bestimmt wurden, bewegen sich die berechneten Abstände, den Pt-Nanodraht auf der C(4x2) Ge-Oberfläche inbegriffen, zwischen $2.7 - 2.8 \text{ \AA}$ bzw. $5.2 - 5.3 \text{ \AA}$.

Dies ist ein sehr starkes Indiz dafür, dass die Dimerisierung nicht durch einen Peierlsübergang verursacht wird. Der Peierlsübergang ist eine Folge der speziellen Topologie der Fermifläche. Die Unabhängigkeit der Dimerisierung des Pt-Nanodrahtes von dem Modell der β -Terrassen und noch mehr das Auftreten der Dimerisierung auf der reinen C(4x2) Ge-Oberfläche, schließen den Peierlsübergang als Ursache aus. Diese Aussage wird auch durch die Beobachtung gestärkt, dass im Experiment die Dimerisierung der Pt-Nanodrähte in dem Temperaturbereich von 4.7 K bis zur Raumtemperatur beobachtet wurde. Beim Peierlsübergang würde man erwarten, dass dieser erst unterhalb einer deutlich niedrigeren Temperatur auftritt. Die gemeinsame Schlussfolgerung der Gruppe von Prof. Poelsema und unserer Gruppe [HGF⁺] ist also, dass die Dimerisierung nicht durch einen Peierlsübergang verursacht wird sondern durch die deutlich unterschiedlichen Gitterkonstanten der Ge-Oberfläche und des freien Pt-Nanodrahtes³.

³In Anlehnung an das Frenkel-Kondorowa-Modell.

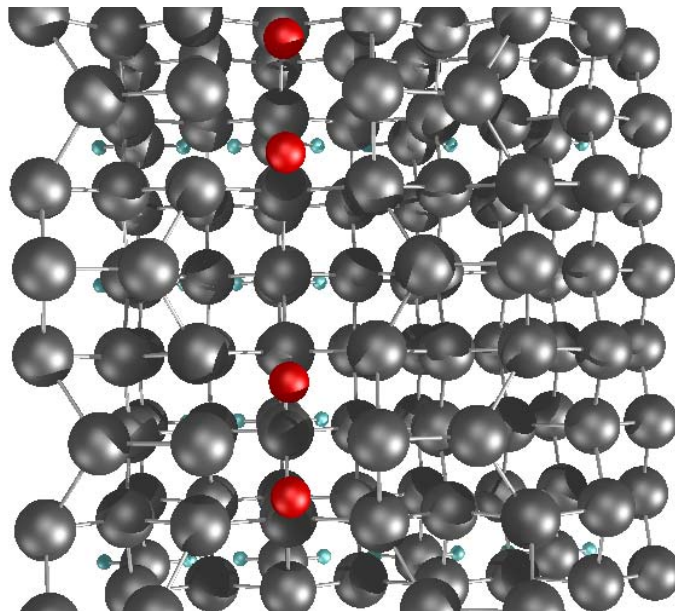
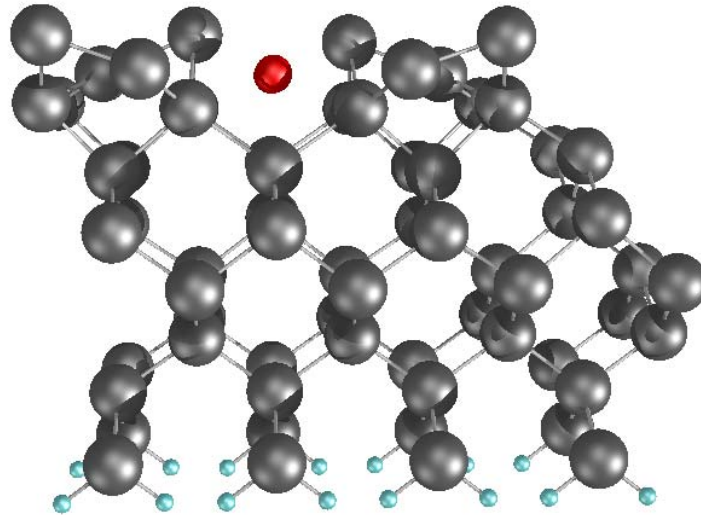


Abbildung 8.11: Pt-Nanodraht auf reiner Ge(001)-Oberfläche.

In der Abbildung 8.11 ist die erhaltene Struktur für den Pt-Nanodraht auf der C(4x2) Ge-Oberfläche dargestellt. Die Dimerisierung des Pt-Nanodrahtes ist in der Ansicht von oben deutlich zu sehen. In der Seitenansicht erkennt man, dass die Pt-Atome, die ursprünglich oberhalb der ersten Schicht positioniert wurden, in diese Schicht hinein gewandert sind und etwa die gleiche Höhe wie die unteren Atome in den Dimerreihen haben. Dies ist im Einklang mit der im letzten Abschnitt gezeigten Beobachtung, dass die Pt-Atome eine hohe Koordinationszahl von Ge-Atomen favorisieren.

Am Ende soll noch darauf hingewiesen werden, dass trotz der sehr guten Übereinstimmung bezüglich der Dimerisierung eine Beobachtung von den DFT-Berechnungen nicht reproduziert wird. In den STM Daten sind die Dimere des Pt-Nanodrahtes verkippt. Diese Verkipfung zeigt bei Raumtemperatur immer in die gleiche Richtung, so dass eine weitere Vervielfachung der Elementarzelle nicht stattfindet. Bei 70 K scheint diese Verkipfung jedoch alternierend zu sein, so dass es zu einer weiteren Verdopplung der Elementarzelle kommt. Hierbei könnte es sich um einen Peierlsübergang handeln[HGF⁺]. In den DFT-Rechnungen wurde dagegen keine Verkipfung beobachtet, weder bei der Raumtemperatur noch bei 70 K.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen die strukturellen Eigenschaften sowie die elektronische Bandstruktur und die Phononendispersion von freien sowie auf verschiedenen Substraten deponierten metallischen Nanodrähten. Diese wurden mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie und Dichtefunktional-Störungstheorie systematisch untersucht, welche kurz in den Kapiteln 2 und 3 vorgestellt wurden.

Die Besonderheiten von eindimensionalen Systemen wurden im Kapitel 4 dargestellt. Besondere Beachtung wurde hierbei dem Peielsübergang gewidmet. Dieser wird durch die besondere Topologie der Fermifläche - der Eigenschaft des "perfect nesting" - verursacht. Die Tatsache, dass die Elektron-Phononkopplung zu einer Renormierung der Phononenfrequenzen führt, die besonders ausgeprägt am Vektor $q = 2k_F$ ist, gibt uns die Möglichkeit gezielt nach Instabilitäten bzw. Kohn-Anomalien zu suchen. Zusammen mit den Eigenvektoren der instabilen Moden erhält man zusätzlich Hinweise auf energetisch günstigere Geometrien. Weiterhin wurden zwei Beispiele für quasi-eindimensionale Systeme geliefert, das bekannte Krogmann-Salz (KCP) sowie ein neues System, bei dem Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche hergestellt wurden.

Nach einer Vorstellung der benutzten Programme sowie einigen Überlegungen zur Fehlerbetrachtung und Konvergenztests im Kapitel 5, wurden schließlich die Ergebnisse der durchgeführten DFT-Rechnungen präsentiert. Für die Nanodrähte wurden hierbei als Vertreter zweier unterschiedlichen Klassen von Metallen die Elemente Platin und Aluminium gewählt. Aluminium ist ein Beispiel für ein Metall, in welchem sich die Valenz-Elektronen fast frei bewe-

gen können. Im Gegensatz hierzu beinhaltet Platin auch stark lokalisierte d-Elektronen. Trotz dieser Unterschiede zeigen die freien Nanodrähte beider Elemente qualitativ das gleiche Verhalten. Bei der Gitterkonstanten der geraden, nicht dimerisierten Nanodrähte wurde in beiden Fällen eine Kohn-Anomalie bei $q = 2k_F$ in den longitudinalen Phononen beobachtet, die transversalen Phononen zeigten am Zonenrand eine Instabilität. Dies wurde als Hinweis auf die Zickzack-Struktur gedeutet. Weitere Berechnungen mit der doppelten Elementarzelle, bei denen die Atome, den auf sie wirkenden Kräften entsprechend, sich bewegen konnten, bestätigten diese Vermutung. Es stellte sich heraus, dass die Nanodrähte bei kleinen Gitterkonstanten die Zickzack-Struktur favorisieren, bei großen dimerisieren sie, in einem kleinen Bereich dazwischen ist der gerade und nicht dimerisierte Nanodraht stabil¹. Als Ursache für die Zickzack-Struktur und die Dimerisierung konnte, im Rahmen der hier untersuchten Elementarzellen, der Peierlsübergang ausgeschlossen werden. Zu beachten ist jedoch, dass hier nur eine sehr begrenzte Auswahl an möglichen Strukturen untersucht wurde. Somit ist ein Peierlsübergang, zu einer komplexeren Geometrie mit einer größeren Anzahl an Atomen pro Elementarzelle hin, keineswegs ausgeschlossen.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss eines Substrats auf die Stabilität der Nanodrähte untersucht. Bei Rechnungen mit modellhaftem Charakter, bei denen die Substrate aus drei Lagen von Pt- bzw. Al-Atomen aufgebaut wurden, wurde der gerade Nanodraht durch das Substrat stabilisiert. Dies zeigt, dass die Rolle des Substrats nicht vernachlässigbar ist.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden Ergebnisse von Berechnungen zu einem an der Universität von Twente durchgeführten Experiment präsentiert. Die Gruppe von Prof. Poelsema konnte Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche herstellen. Die Pt-Nanodrähte sind hierbei dimerisiert. Von der experimentellen Seite blieben dabei insbesondere zwei Fragen offen: zum einen ist die genaue Struktur der so genannten β -Terrassen, auf denen die Pt-Nanodrähte hergestellt werden, nicht genau bekannt; zum anderen blieb die Frage nach der Ursache der Dimerisierung.

Die genaue Struktur der β -Terrassen blieb auch nach den hier durchgeführten Berechnungen offen. Im Unterraum der untersuchten Geometrien zeigte eine Struktur (Abbildung 8.9) zwar eine signifikant kleinere Energie als alle anderen Strukturen, die experimentellen Daten scheinen jedoch eine ande-

¹wenn man die Gitterkonstante als festgelegt annimmt.

re Geometrie zu favorisieren. Für das Phänomen der Dimerisierung der Pt-Nanodrähte stellte sich die genaue Struktur der β -Terrassen als unerheblich heraus. Es wurden mehrere Rechnungen durchgeführt mit unterschiedlichen Modellen für die β -Terrassen. Bei all diesen Berechnungen dimerisierte der Pt-Nanodraht. Die Abstände zwischen den Pt-Atomen des Nanodrahtes waren in fast allen Fällen in exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies war auch der Fall bei einer Berechnung, bei welcher der Pt-Nanodraht auf der reinen Ge-Oberfläche aufgebaut wurde. Aus dieser Beobachtung sowie aus der Tatsache, dass die Pt-Nanodrähte im Experiment in einem großen Temperaturbereich dimerisieren, wurde gefolgert, dass es sich nicht um einen Peierlsübergang handelt.

Am Ende dieser Arbeit soll noch kurz ein Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen gegeben werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Zum einen wurden alle in dieser Dissertation präsentierten Berechnungen mit der Lokalen-Dichte-Näherung (LDA) durchgeführt. Wenige Berechnungen mit GGA (general gradient approximation) wurden nur zu Testzwecken durchgeführt. Es wäre natürlich wünschenswert, alle Berechnungen mit der GGA zu wiederholen, um einen möglichen Einfluss des Austausch-Korrelationspotentials zu untersuchen. Des weiteren könnte mit der LSDA (local spin density approximation) auf mögliche magnetische Ordnung in den freien Pt-Nanodrähten eingegangen werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft die Auswahl der untersuchten Strukturen. Die Zickzack-Struktur, der gerade sowie der dimerisierte Nanodraht sind die einfachsten der möglichen Strukturen eines Nanodrahtes. Die Untersuchung von Strukturen mit mehreren Atomen pro Elementarzelle wäre sicherlich interessant. Hierbei wäre noch wünschenswert zu untersuchen, welchen Einfluss der Abstand zwischen den freien Nanodrähten auf die Stabilität der Nanodrähte hat.

Das letzte untersuchte System der Pt-Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche bietet sich für viele weitere interessante Untersuchungen an. Nach den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen blieben mehrere Fragen offen, etwa nach der genauen Struktur der β -Terrassen. Desweiteren sind die Dimere des Pt-Nanodrahtes im Experiment gekippt, was jedoch in den DFT-Berechnungen nicht beobachtet wurde. Offen blieb auch die Frage nach dem beobachteten Übergang, der zwischen der Raumtemperatur und 70 K stattfindet.

det. Hierbei scheint diese Verkippung der Dimere eine Perioden-Verdoppelung zu erfahren. Bei diesem Übergang könnte es sich um einen Peierlsübergang handeln. Berechnungen mit der doppelten Elementarzelle konnten jedoch mit den zur Verfügung stehenden Rechnern nicht durchgeführt werden. In den nächsten Jahren wird aber mit Sicherheit auch dieses System zu behandeln sein, davon ist der Verfasser überzeugt.

Anhang A

Untersuchte Strukturen der Ge-Oberfläche

Im Kapitel 8.2 wurden Ge-Oberflächen untersucht, bei denen ein Germanium-Atom durch ein Platin-Atom ersetzt wurde. Die untersuchten Strukturen und Abkürzungen, mit denen auf diese hingewiesen wurde, sind hier dargestellt. Hierbei sind die grauen Atome die Ge-, die roten Pt- und die blauen H-Atome.

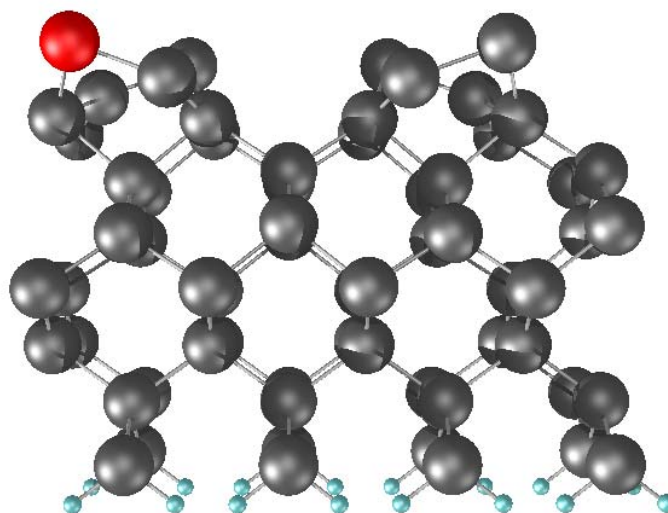


Abbildung A.1: Struktur Ptdim1

120ANHANG A. UNTERSUCHTE STRUKTUREN DER GE-OBERFLÄCHE

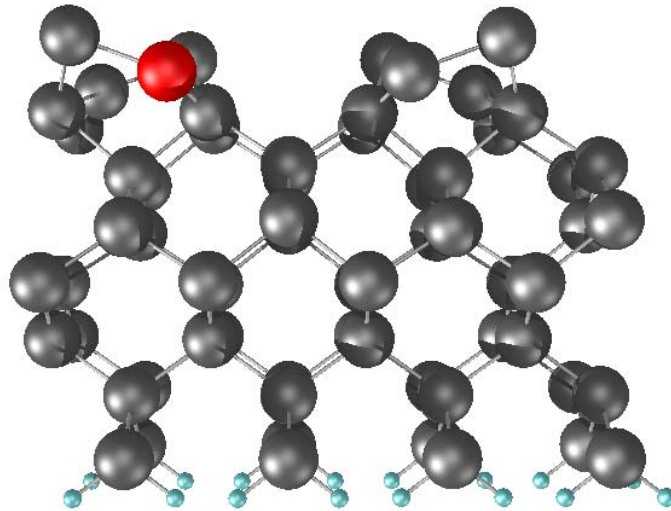


Abbildung A.2: Struktur Ptdim2

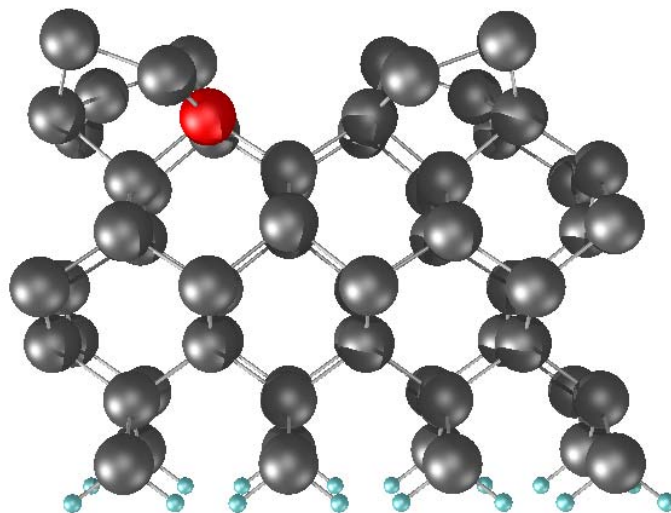


Abbildung A.3: Struktur Ptsub1

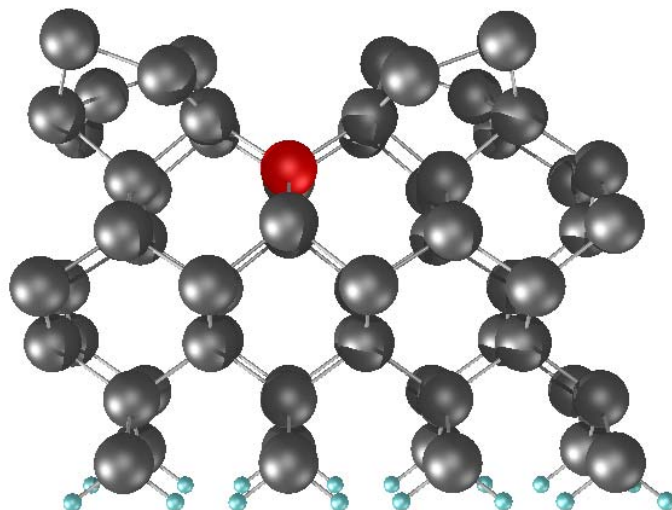


Abbildung A.4: Struktur Ptsub2f

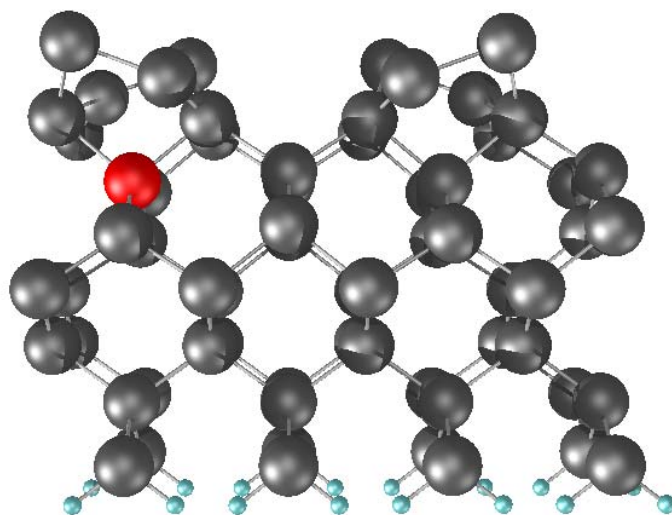


Abbildung A.5: Struktur Ptsub2b

122ANHANG A. UNTERSUCHTE STRUKTUREN DER GE-OBERFLÄCHE

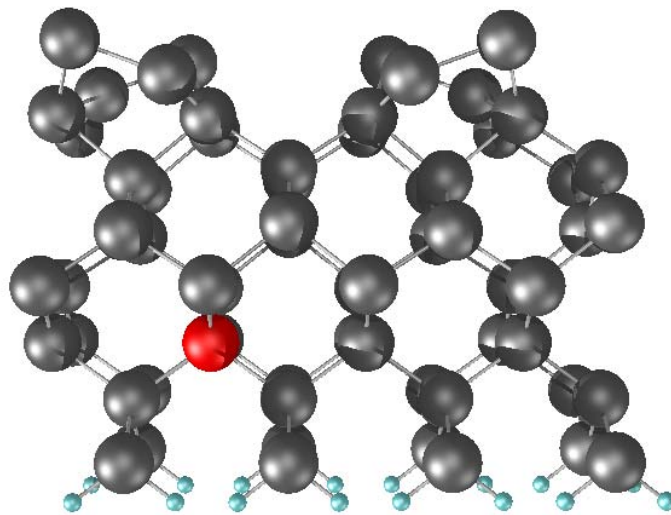


Abbildung A.6: Struktur Ptbulk

Anhang B

Untersuchte Modelle der β -Terrassen

In diesem Anhang werden die untersuchten Modelle der β -Terrassen dargestellt. Hierbei sind die grauen Atome die Ge-, die roten Pt- und die blauen H-Atome. Die hier gezeigten Geometrien zeigen die Positionen der Atome zum Beginn einer DFT-Rechnung.

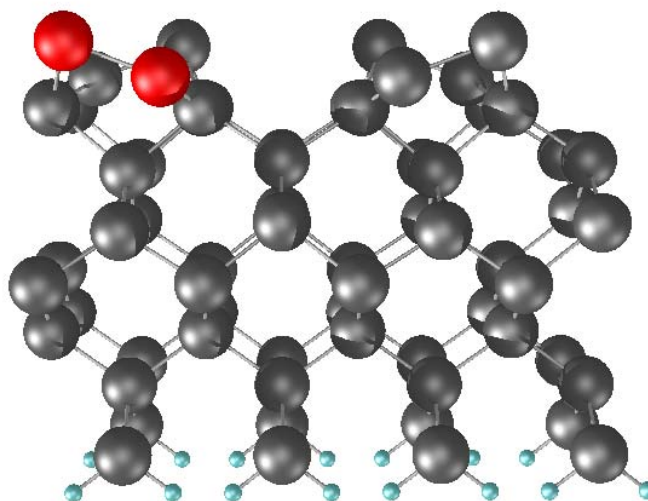


Abbildung B.1: Struktur "1&2"

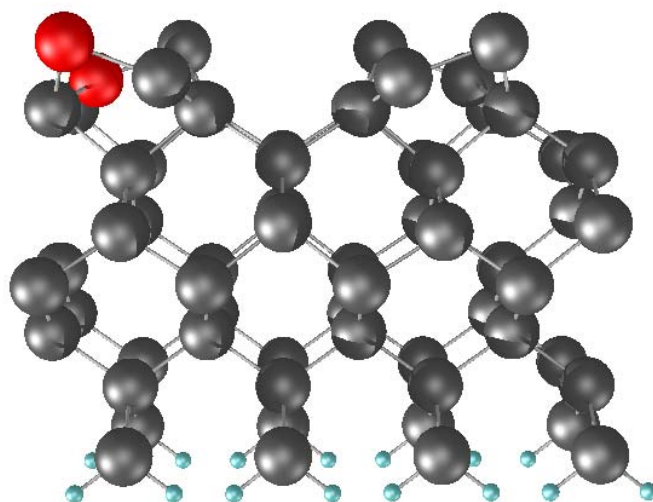


Abbildung B.2: Struktur "1&3"

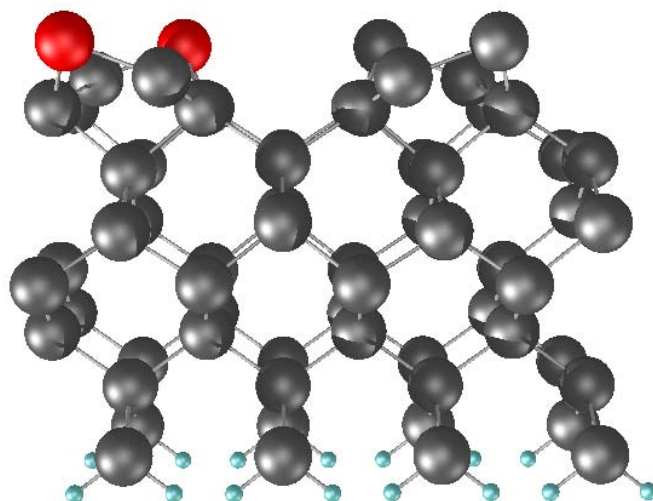


Abbildung B.3: Struktur "1&4"

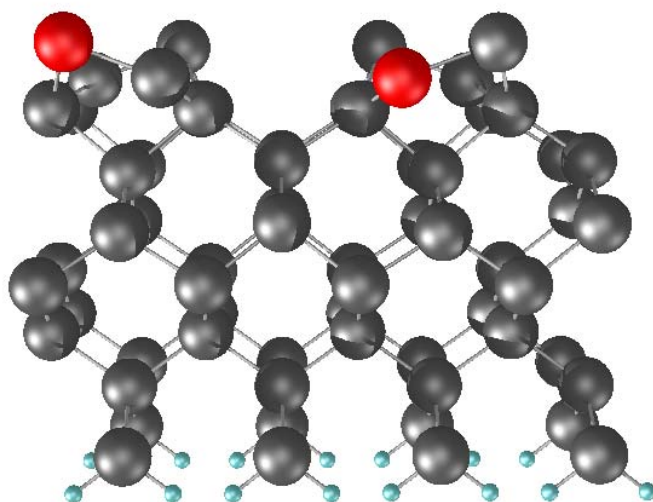


Abbildung B.4: Struktur "1&5"

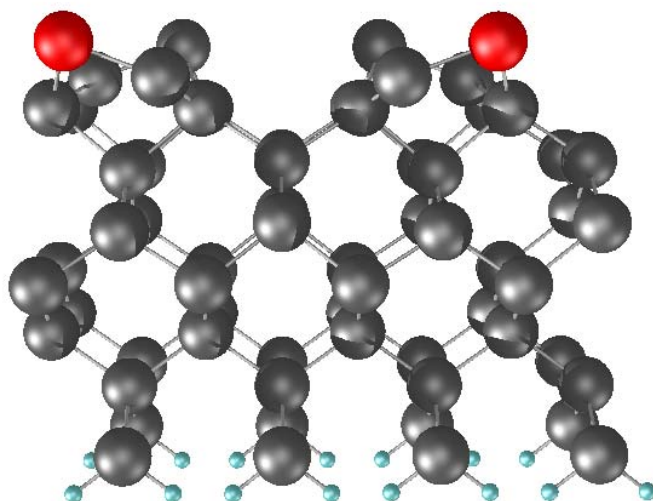


Abbildung B.5: Struktur "1&6"

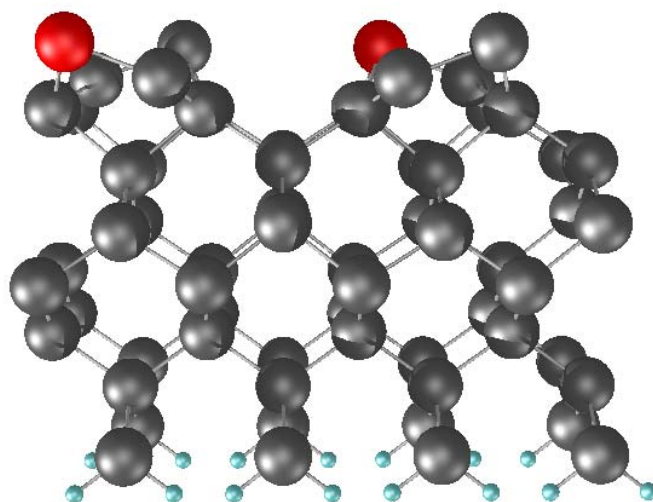


Abbildung B.6: Struktur "1&7"

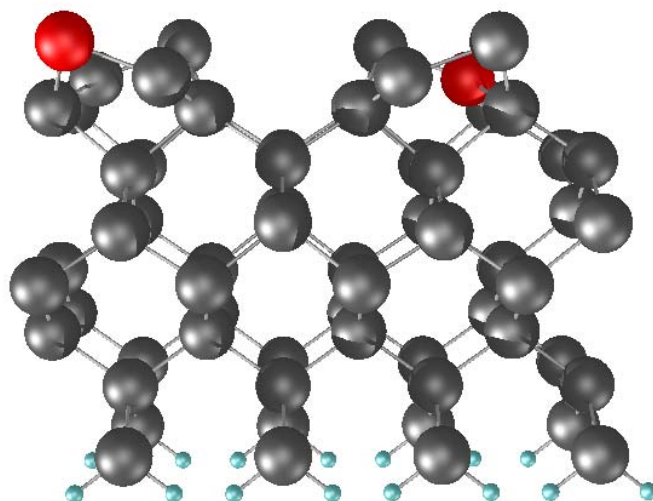


Abbildung B.7: Struktur "1&8"

Literaturverzeichnis

- [AM76] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. Philadelphia : Saunders College Publishing, 1976
- [AP84] ALMBLADH, C. O. ; PEDROZA, A. C.: Density-functional exchange-correlation potentials and orbital eigenvalues for light atoms. In: *Phys. Rev. A* 29 (1984), May, Nr. 5, S. 2322–2330
- [AS05] ASADUZZAMAN, Abu M. ; SPRINGBORG, Michael: Structural and electronic properties of Au, Pt, and their bimetallic nanowires. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Oct, S. 165422–165429
- [BGDCG01] BARONI, Stefano ; GIRONCOLI, Stefano de ; DAL CORSO, Andrea ; GIANNOZZI, Paolo: Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. In: *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001), Jul, Nr. 2, S. 515–562
- [BGT87] BARONI, Stefano ; GIANNOZZI, Paolo ; TESTA, Andrea: Elastic Constants of Crystals from Linear-Response Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), Dec, Nr. 23, S. 2662–2665
- [BHS82] BACHELET, G. B. ; HAMANN, D. R. ; SCHLÜTER, M.: In: *Phys. Rev. B* 26 (1982), 4199 S.
- [BJA94] BLÖCHL, Peter E. ; JEPSEN, O. ; ANDERSEN, O. K.: Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Jun, Nr. 23, S. 16223–16233
- [Blö94] BLÖCHL, Peter E.: Projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Dec, Nr. 24, S. 17953–17979

- [BO27] BORN, M. ; OPPENHEIMER, J. R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Annalen der Physik* 389 (1927), S. 457–484
- [BSZ75] BRÜESCH, P. ; STRÄSSLER, S. ; ZELLER, H. R.: Fluctuations and order in a one-dimensional system. A spectroscopical study of the Peierls transition in $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3(H_2O)$. In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), Jul, Nr. 1, S. 219–225
- [Car85] CARNEIRO, K.: In: MONCEAU, P. (Hrsg.): *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Materials* Bd. 2. Dordrecht : D. Reidel Pub. Co., 1985, S. 3
- [CLLZ73] COMÈS, R. ; LAMBERT, M. ; LAUNOIS, H. ; ZELLER, H. R.: Evidence for a Peierls Distortion or a Kohn Anomaly in One-Dimensional Conductors of the Type $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot xH_2O$. In: *Phys. Rev. B* 8 (1973), Jul, Nr. 2, S. 571–575
- [Daw74] DAWYDOW, A. S.: *Quantenmechanik*. Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1974
- [DZP90] DÜRIG, U. ; ZÜGER, O. ; POHL, D. W.: Observation of metallic adhesion using the scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), Jul, Nr. 3, S. 349–352
- [Fer34] FERMI, E.: Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali. In: *Il Nuovo Cimento* 11 (1934), S. 157
- [Fey39] FEYNMAN, R. P.: Forces in Molecules. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), Aug, Nr. 4, S. 340–343
- [Fio92] FIORENTINI, Vincenzo: Semiconductor band structures at zero pressure. In: *Phys. Rev. B.* 46 (1992), S. 2086
- [FTE+95] FERRER, S. ; TORRELLES, X. ; ETGENS, V. H. .. ; VEGT, H. A. d. ; FAJARDO, P.: Atomic Structure of the $c(4 \times 2)$ Surface Reconstruction of the Ge(001) as Determined by X-Ray Diffraction. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 1771
- [GAZP03] GÜRLÜ, Oguzhan ; ADAM, Omer A. O. ; ZANDVLIET, Harold J. W. ; POELSEMA, Bene: Self-organized, one-dimensionale Pt

- nanowires on Ge(001). In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), S. 4610–4612
- [Gil75] GILBERT, T. L.: Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), Sep, Nr. 6, S. 2111–2120
- [GL97] GONZE, Xavier ; LEE, Changyol: Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Apr, Nr. 16, S. 10355–10368
- [GM87] GIMZEWSKI, J.K ; MÖLLER, R.: Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy. In: *Physika B* 36 (1987), S. 1284–1287
- [Gon95] GONZE, Xavier: Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order. In: *Phys. Rev. A* 52 (1995), Aug, Nr. 2, S. 1086–1095
- [Gon97] GONZE, Xavier: First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Apr, Nr. 16, S. 10337–10354
- [Grü94] GRÜNER, George: *Density Waves in Solids*. Reading : Addison-Wesley Publishing Company, 1994
- [Gür04] GÜRLÜ, Oguzhan: *On the Atomic and Electronic Structure of Clean and Pt Covered Si(001) and Ge(001) Surfaces*, University of Twente, Diss., 2004
- [GZP04a] GÜRLÜ, Oguzhan ; ZANDVLIET, Harold J. W. ; POELSEMA, Bene: Electronic Properties of (2 x 1) and c(4 x 2) Domains on Ge(001) Studied by Scanning Tunneling Spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), Nr. 6, S. 066101
- [GZP+04b] GÜRLÜ, Oguzhan ; ZANDVLIET, Harold J. W. ; POELSEMA, Bene ; DAG, Sefa ; CIRACI, S.: Initial stages of Pt growth on Ge(001) studied by scanning tunneling microscopy and density functional theory. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 70 (2004), Nr. 8, S. 085312

- [HB99] HEID, R. ; BOHNEN, K.-P.: Linear response in a density-functional mixed-basis approach. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), Aug, Nr. 6, S. R3709–R3712
- [HGF⁺] HOUSELT, Arie van ; GNIELKA, Thomas ; FISCHER, Marinus ; BRUGH, Joost A. ; ONCEL, Nuri ; KOCKMANN, Daan ; HEID, Rolf ; BOHNEN, Klaus-Peter ; POELSEMA, Bene ; ZANDVLIET, Harold J. W.: *Do Pt nanowires on Ge(001) undergo a Peierls transition?*. – in Vorbereitung
- [HK64] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nov, S. B864–B871
- [HOPa06] HOUSELT, Arie van ; ONCEL, Nuri ; POELSEMA, Bene ; AND, Harold J. W. Z.: Spatial Mapping of the Electronic States of a One-Dimensional System. In: *Nano Letters* 6 (2006), Nr. 7, S. 1439
- [JA84] JEPSEN, O. ; ANDERSEN, O. K.: No error in the tetrahedron integration scheme. In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), May, Nr. 10, S. 5965
- [Jen99] JENSEN, Frank: *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester : John Wiley & Sons, 1999
- [KF96] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Oct, Nr. 16, S. 11169–11186
- [KH68] KROGMANN, K. ; HAUSEN, H.-D.: Structures with platinum chains. I. 'Violet' potassium tetracyanoplatinate, $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3} \cdot 2.5H_2O$ (X = chlorine, bromine). In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 358 (1968), S. 67–81
- [KH93] KRESSE, G. ; HAFNER, J.: Ab initio molecular dynamics for liquid metals. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), Jan, Nr. 1, S. 558–561
- [KH94] KRESSE, G. ; HAFNER, J.: Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994), S. 8245

- [KJ99] KRESSE, G. ; JOUBERT, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Jan, Nr. 3, S. 1758–1775
- [KS65] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nov, Nr. 4A, S. A1133–A1138
- [Lev82] LEVY, Mel: Electron densities in search of Hamiltonians. In: *Phys. Rev. A* 26 (1982), Sep, Nr. 3, S. 1200–1208
- [Mad72] MADELUNG, Otfried: *Festkörpertheorie 1*. Berlin : Springer, 1972
- [MEF] MEYER, B. ; ELSÄSSER, C. ; FÄHNLE, M.: . – Persönliche Mitteilung
- [Mey98] MEYER, Bernd: *Development of a new ab-initio mixed-basis pseudopotential code and investigation of atomic defects in molybdenum and intermetallic compounds*. Stuttgart, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Diss., 1998
- [MP76] MONKHORST, H. J. ; PACK, J. D.: In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), 5188 S.
- [MRJ92] MULLER, C. J. ; RUITENBEEK, J. M. ; JONGH, L. J.: Conductance and supercurrent discontinuities in atomic-scale metallic constrictions of variable width. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), Jul, Nr. 1, S. 140–143
- [NCM98] NOGUEIRA, Fernando ; CASTRO, Alberto ; MARQUES, Miguel A.: A Tutorial on Density Functional Theory. In: *Density Functionals: Theory and Applications*. Berlin : Springer, 1998 (Lecture Notes in Physics, Bd. 500), S. 219–256
- [NPJ87] NEEDELS, M. ; PAYNE, M. C. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Ab Initio Molecular Dynamics on the Ge(100) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), S. 1765
- [NPJ88] NEEDELS, M. ; PAYNE, M. C. ; JOANNOPOULOS, J. D.: High-order reconstructions of the Ge(100) surface. In: *Phys. Rev. B.* 38 (1988), S. 5543

- [OH03] ONO, Tomoya ; HIROSE, Kikuji: First-principles study of Peierls instability in infinite single row Al wires. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), Jul, Nr. 4, S. 045409
- [Pei55] PEIERLS, Rudolf: *Quantum Theory of Solids*. Oxford : Clarendon, 1955
- [PK98] PERDEW, John P. ; KURTH, Stefan: Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century. In: *Density Functionals: Theory and Applications*. Berlin : Springer, 1998 (Lecture Notes in Physics, Bd. 500), S. 1–55
- [PTA⁺92] PAYNE, M. C. ; TETER, M. P. ; ALLAN, D. C. ; ARIAS, T. A. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. In: *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992), Oct, Nr. 4, S. 1045–1097
- [PY89] PARR, Robert G. ; YANG, Weitao: *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York : Oxford University Press, 1989
- [RFS81] ROSE, J. H. ; FERRANTE, John ; SMITH, John R.: Universal Binding Energy Curves for Metals and Bimetallic Interfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), Aug, Nr. 9, S. 675–678
- [RRP⁺73] RENKER, B. ; RIETSCHEL, H. ; PINTSCHOVIVUS, L. ; GLÄSER, W. ; BRÜESCH, P. ; KUSE, D. ; RICE, M. J.: Observation of Giant Kohn Anomaly in the One-Dimensional Conductor $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$. In: *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973), May, Nr. 22, S. 1144–1147
- [SCBB01] SEN, Prasenjit ; CIRACI, S. ; BULDUM, A. ; BATRA, Inder P.: Structure of aluminum atomic chains. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), Oct, Nr. 19, S. 195420
- [Sch98] SCHWABEL, Franz: *Quantenmechanik*. Berlin : Springer, 1998
- [SSPC06] SCHAFER, J. ; SCHRUPP, D. ; PREISINGER, M. ; CLAESSEN, R.: Conduction states with vanishing dimerization in Pt nanowires on Ge(001) observed with scanning

- tunneling microscopy. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 74 (2006), Nr. 4, 041404. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v74/e041404>
- [Van90] VANDERBILT, David: Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), Apr, Nr. 11, S. 7892–7895
- [VMRYS04] VEGA, L. de l. ; MARTIN-RODERO, A. ; YEYATI, A. L. ; SAUL, A.: Different wavelength oscillations in the conductance of 5d metal atomic chains. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), Sep, S. 113107–113110
- [YNK⁺00] YOSHIMOTO, Yoshihide ; NAKAMURA, Yoshimichi ; KAWAI, Hiroshi ; TSUKADA, Masaru ; NAKAYAMA, Masatoshi: Ge(001) surface reconstruction studied using first-principles calculation and a Monte Carlo simulation. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 1965
- [Zan03] ZANDVLIET, Harold J. W.: The Ge(001) surface. In: *Physics Reports* 388 (2003), S. 1–40

