

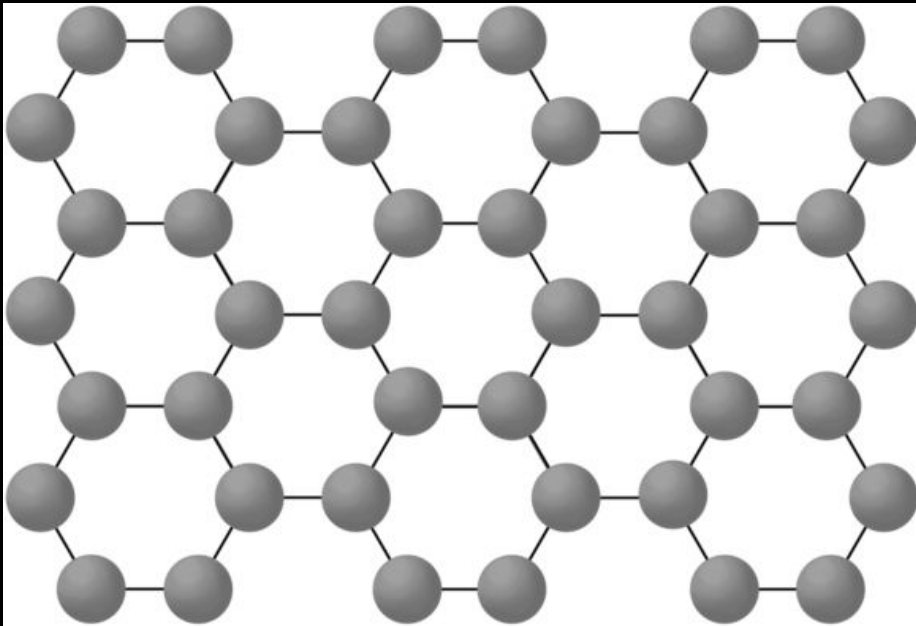


Neadijabatski fononi u visoko dopiranom grafenu

Nina Giroto, 3.2.2020.
Mentor: dr.sc. Dino Novko

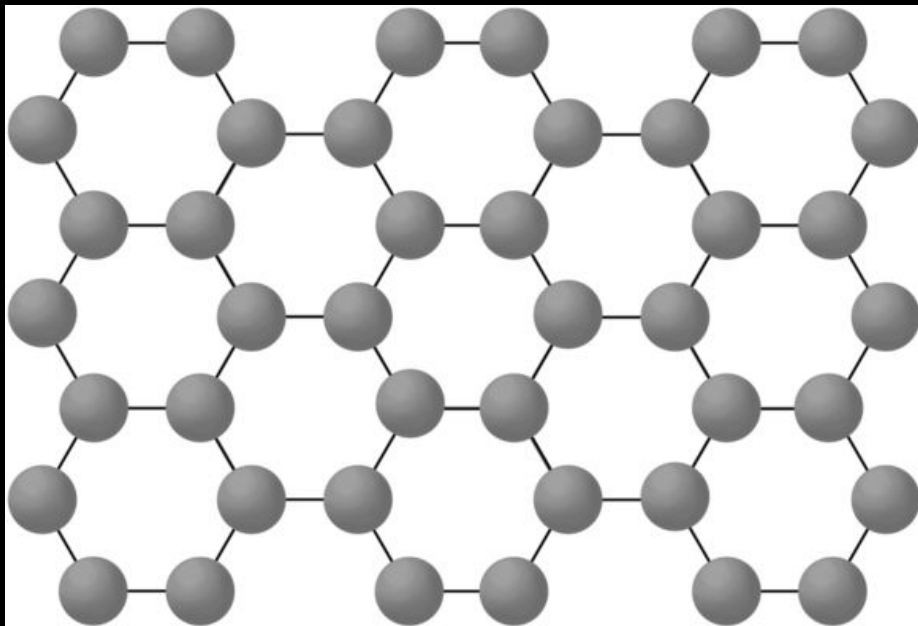
O čemu se zapravo radi?

Radi se o ... grafenu.



O čemu se zapravo radi?

Radi se o ... dopiranom grafenu.



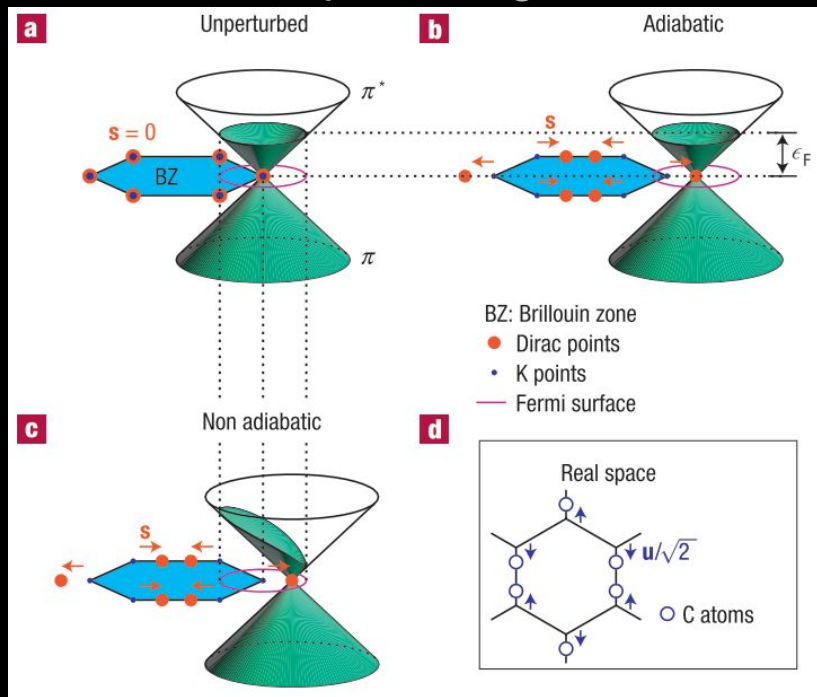
Fermijeva energija



Eksperimentalno, dopiranje se postiže dodavanjem atoma cezija s gornje i donje strane grafenske ravnine [1]

O čemu se zapravo radi?

Radi se o ... dopiranom grafenu i neadijabskim fononima.



U adijabatskoj aproksimaciji pretpostavlja se da su energije elektrona puno veće od fononskih i sustav elektron-ion gleda se kao da se elektroni trenutno prilagođavaju promijenjenim položajima jezgara. Treba biti siguran da energetske skale problema u pitanju to opravdavaju!

Motivacija

- elektron-fonon interakcija: određuje veliki broj fizikalnih fenomena (npr. temperaturu supravodljivog prijelaza)

Motivacija

- elektron-fonon interakcija: određuje veliki broj fizikalnih fenomena (npr. temperaturu supravodljivog prijelaza)
- uočeni neadijabski efekti: nano-cijevi od ugljika [2], u grafenu [3], u dijamantu dopiranim borom [4]

[2] Caudal N., Saitta A. M., Lazzeri M., Mauri F., Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes, Phys. Rev. B 75, 115423 (2007)

[3] Lazzeri M., Mauri F., Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer, Phys. Rev. Lett. 97, 266407 (2006)

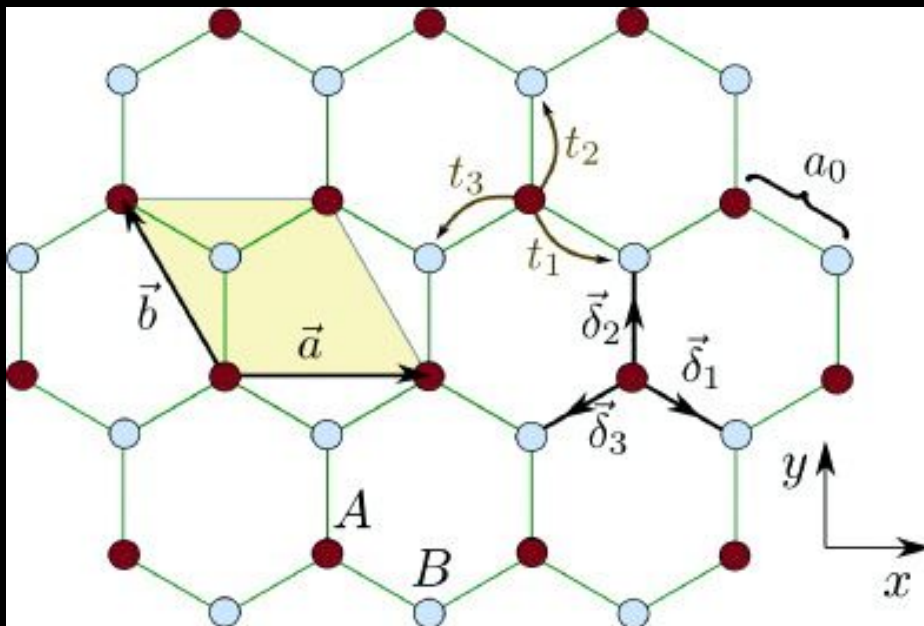
[4] Caruso F., Hoesch M., Achatz P., Serrano J., Krisch M., Bustarret E., Giustino F., Nonadiabatic Kohn Anomaly in Heavily Boron-Doped Diamond, Phys. Rev. Lett. 119, 017001 (2017)

Motivacija

- elektron-fonon interakcija: određuje veliki broj fizikalnih fenomena (npr. temperaturu supravodljivog prijelaza)
- uočeni neadijabatski efekti: nano-cijevi od ugljika [2], u grafenu [3], u dijamantu dopiranom borom [4]
- u dopiranom grafenu očekujemo visoku temperaturu prijelaza u supravodljivo stanje, ali eksperimenti to ne pokazuju!

Grafen u modelu čvrste veze

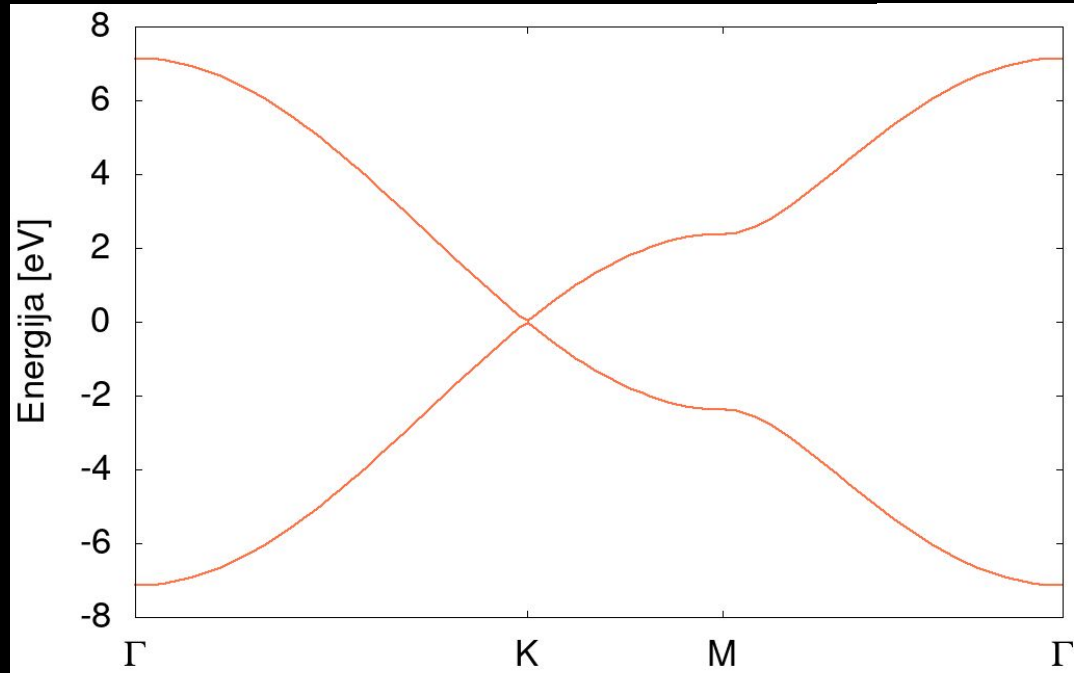
- jedan valentni elektron po čvorištu
- preskoci samo na 'prve susjede'



$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i \right)$$

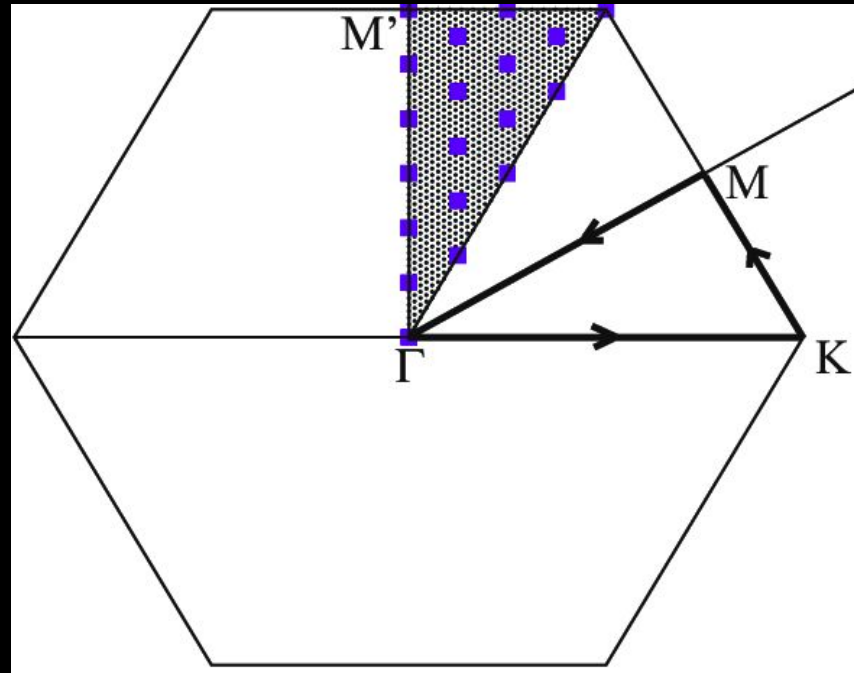
Disperzijska relacija grafena u modelu čvrste veze

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_x\right)}$$



Disperzijska relacija grafena u modelu čvrste veze

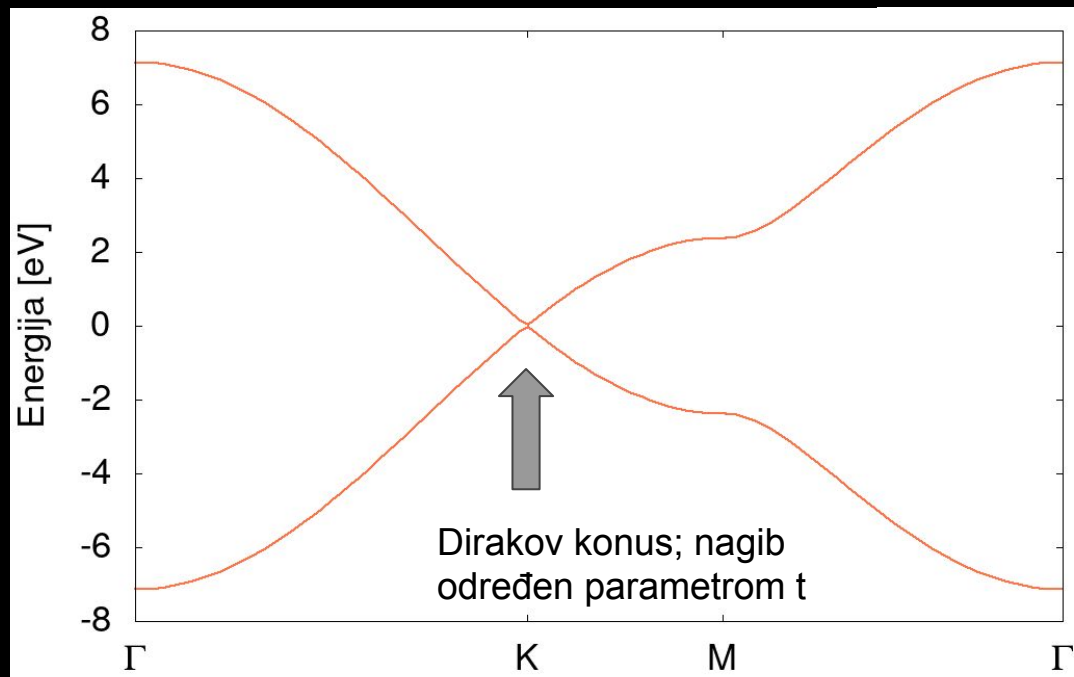
$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_x\right)}$$



Prva Brillouinova zona grafena i odabrana putanja u k prostoru.

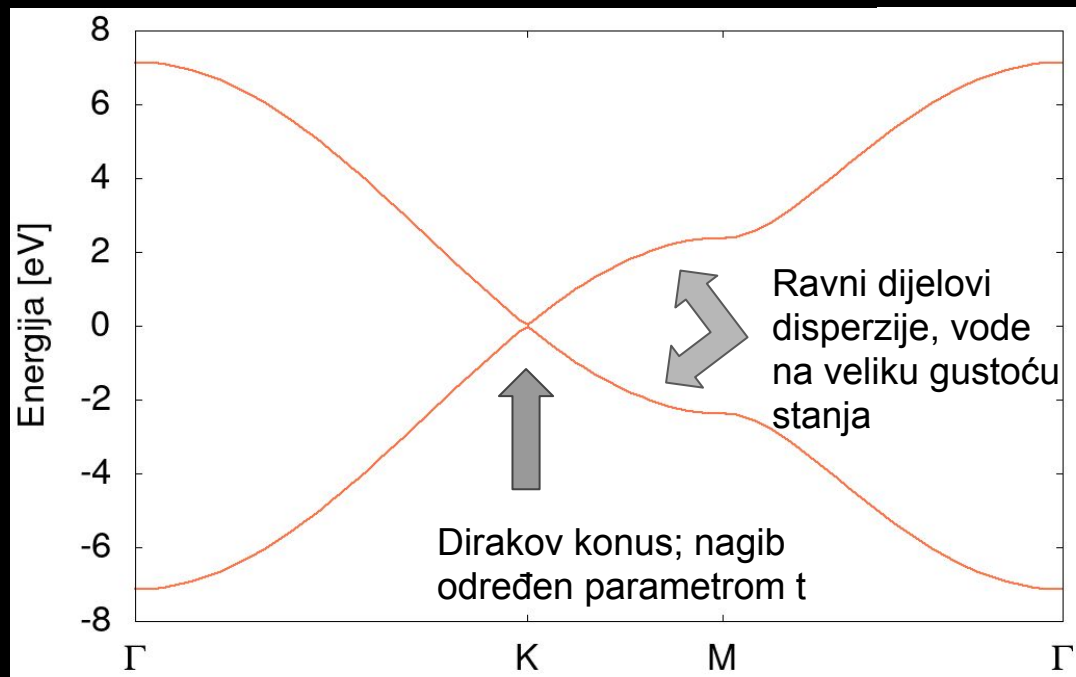
Disperzijska relacija grafena u modelu čvrste veze

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_x\right)}$$

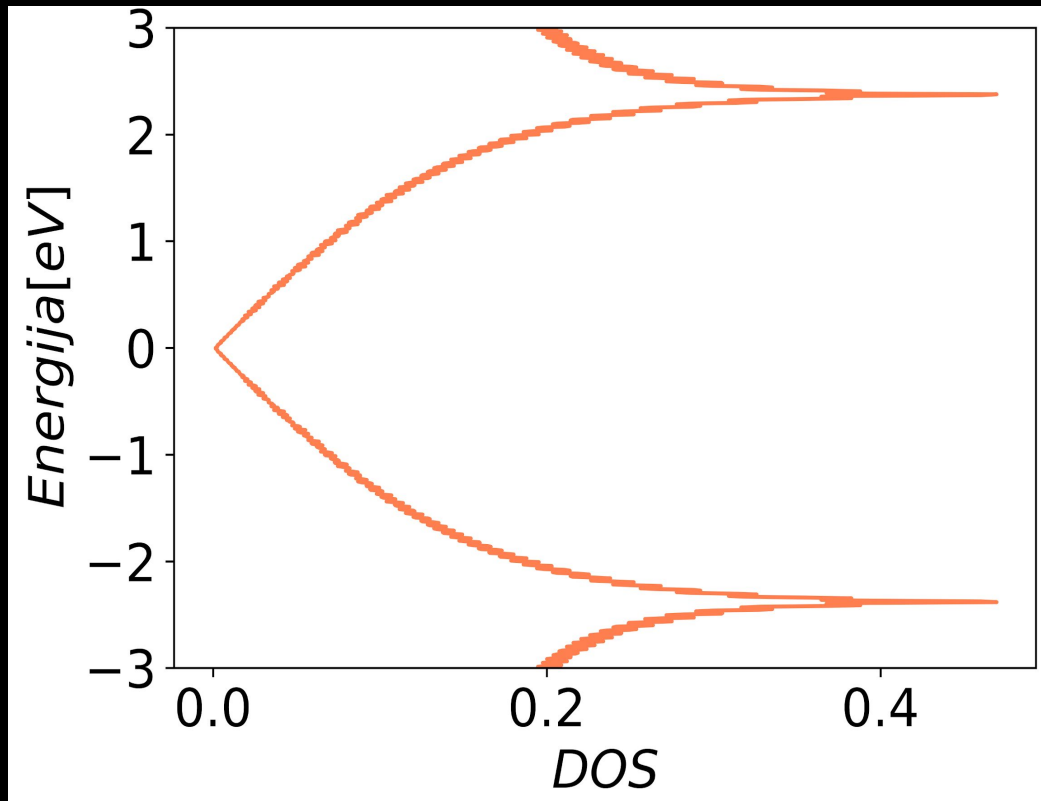


Disperzijska relacija grafena u modelu čvrste veze

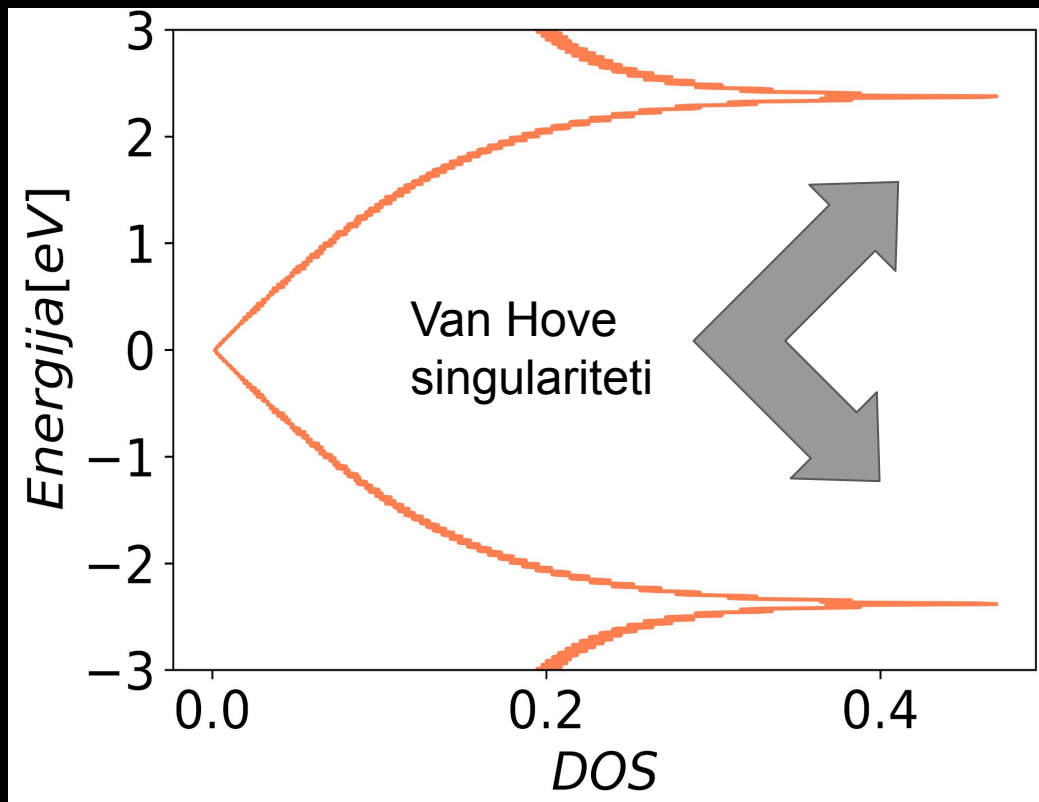
$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_x\right)}$$



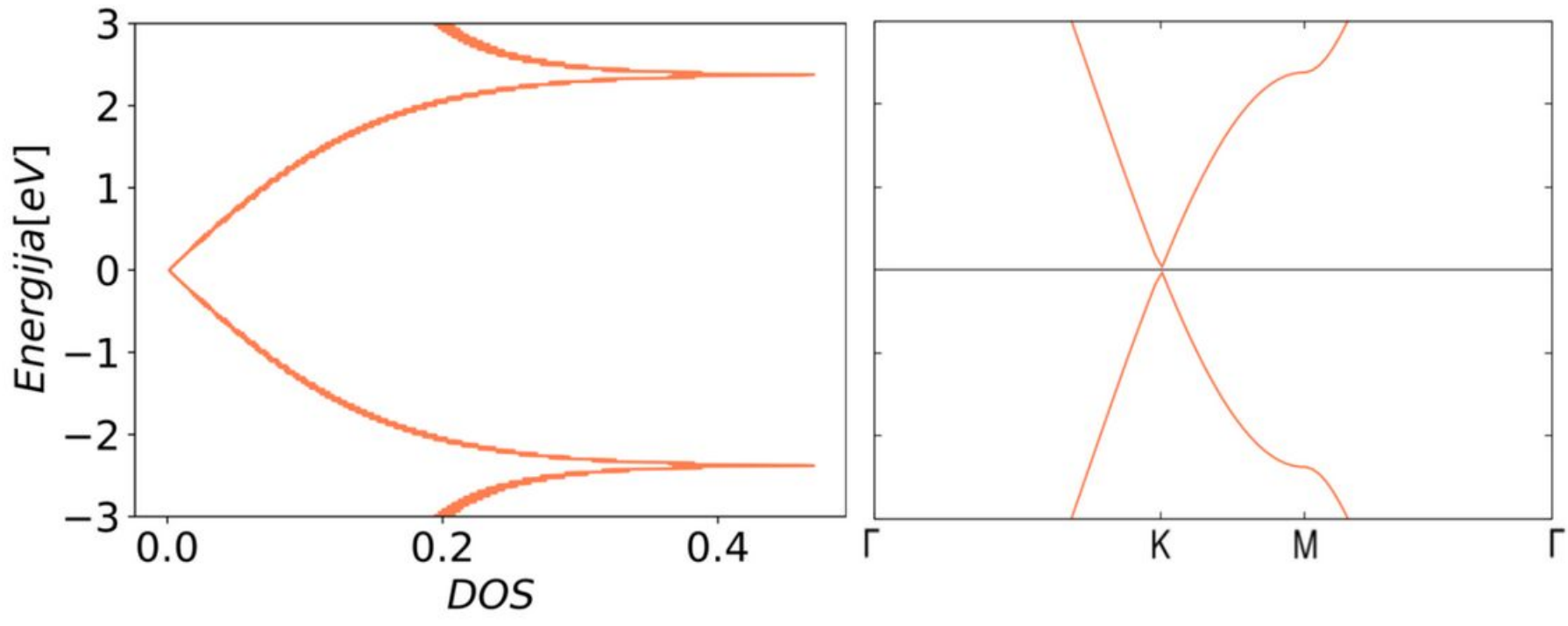
Gustoća stanja grafena, dobivena u TBA



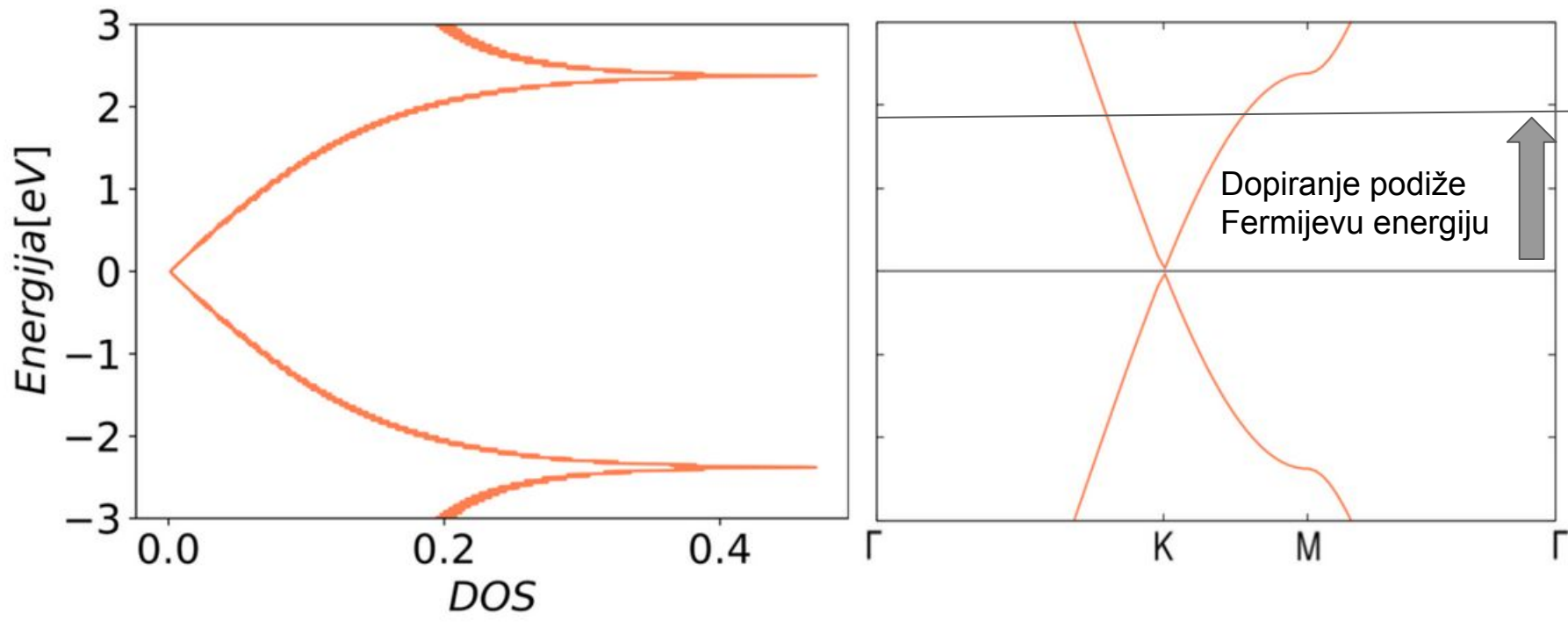
Gustoća stanja grafena, dobivena u TBA



Gustoća stanja grafena, dobivena u TBA



Gustoća stanja grafena, dobivena u TBA



Teorija funkcionala gustoće (DFT)

- pseudopotencijali: efekti valentnih elektrona i jezgre

Teorija funkcionala gustoće (DFT)

- pseudopotencijali: efekti valentnih elektrona i jezgre
- stanja valentnih elektrona opisana pseudo-valnom funkcijom

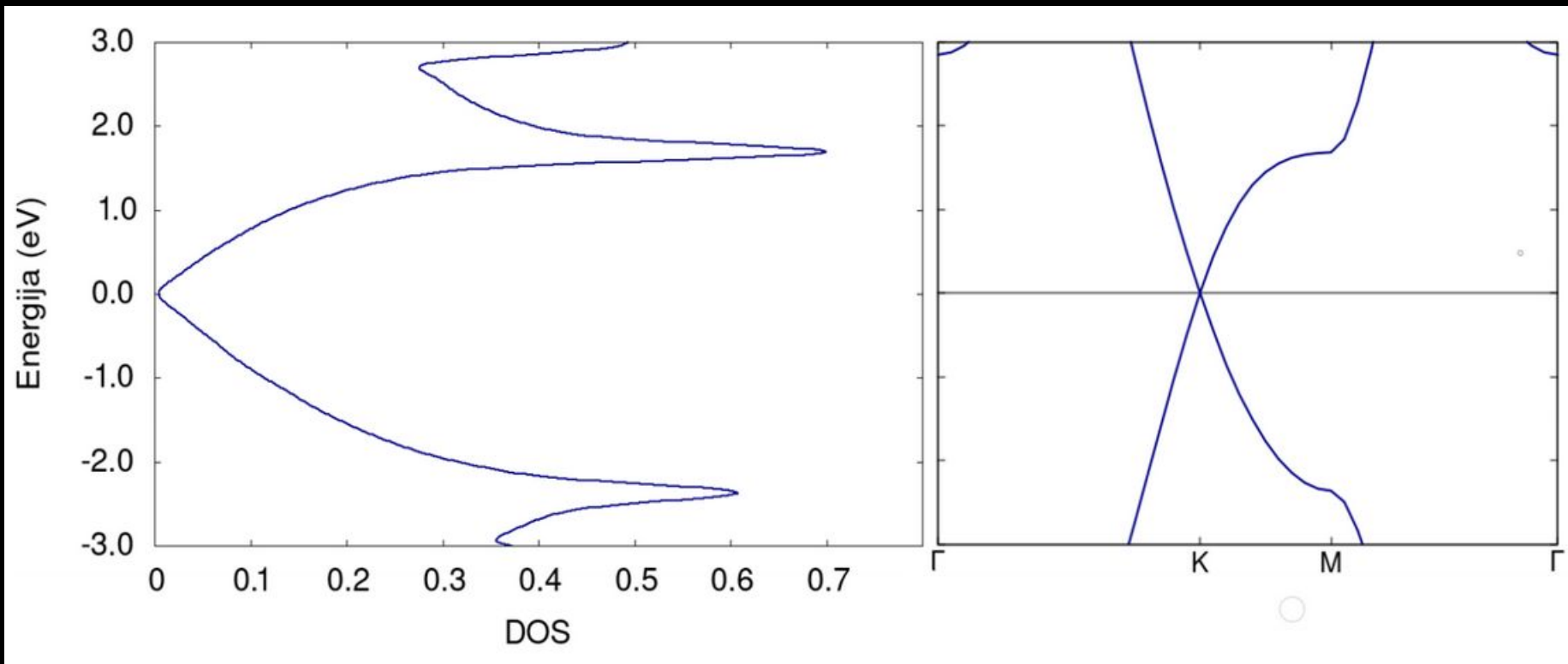
Teorija funkcionala gustoće (DFT)

- pseudopotencijali: efekti valentnih elektrona i jezgre
- stanja valentnih elektrona opisana pseudo-valnom funkcijom
- Born-Oppenheimer aproksimacija: DFT je adijabatski!

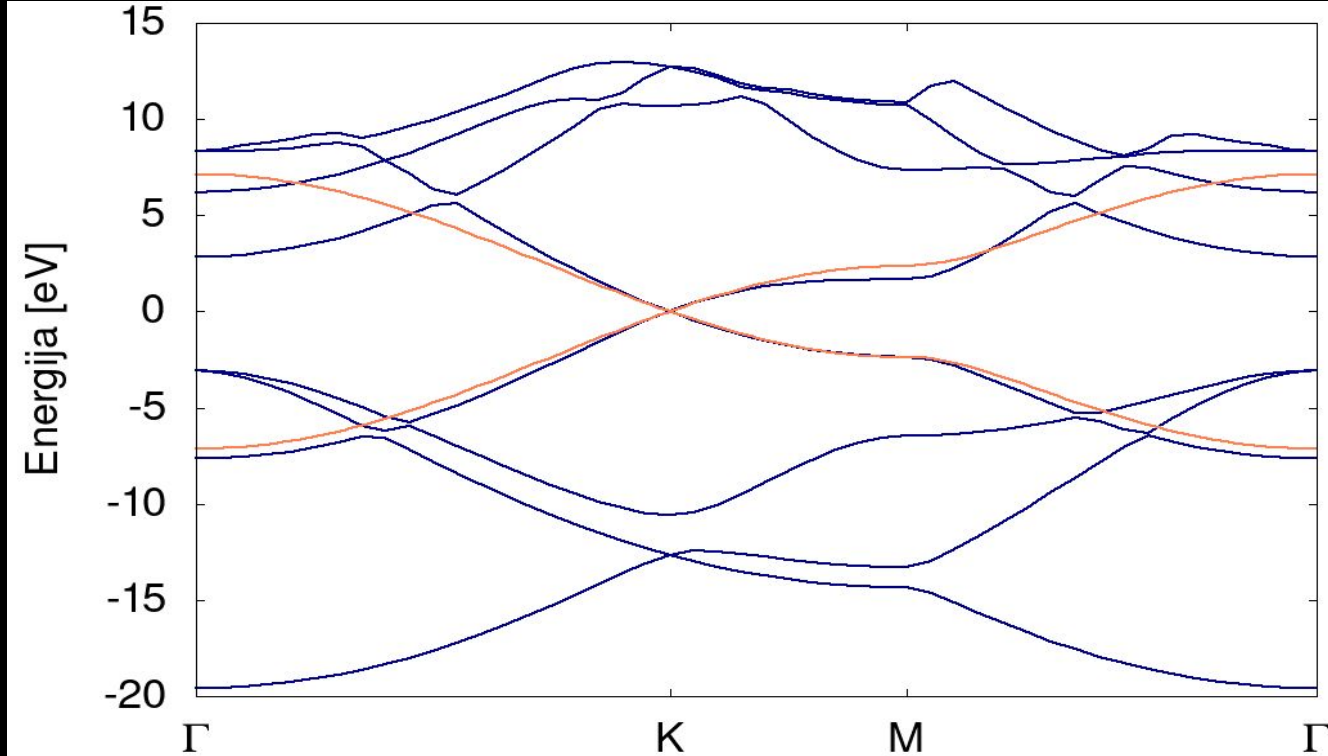
Teorija funkcionala gustoće (DFT)

- pseudopotencijali: efekti valentnih elektrona i jezgre
- stanja valentnih elektrona opisana pseudo-valnom funkcijom
- Born-Oppenheimer aproksimacija: DFT je adijabatski!
- omogućuje da kvantitativno izračunamo parametar preskakanja iz modela čvrste veze

Struktura vrpca i gustoća stanja u DFT-u



Struktura vrpci u DFT-u i usporedba s TBA



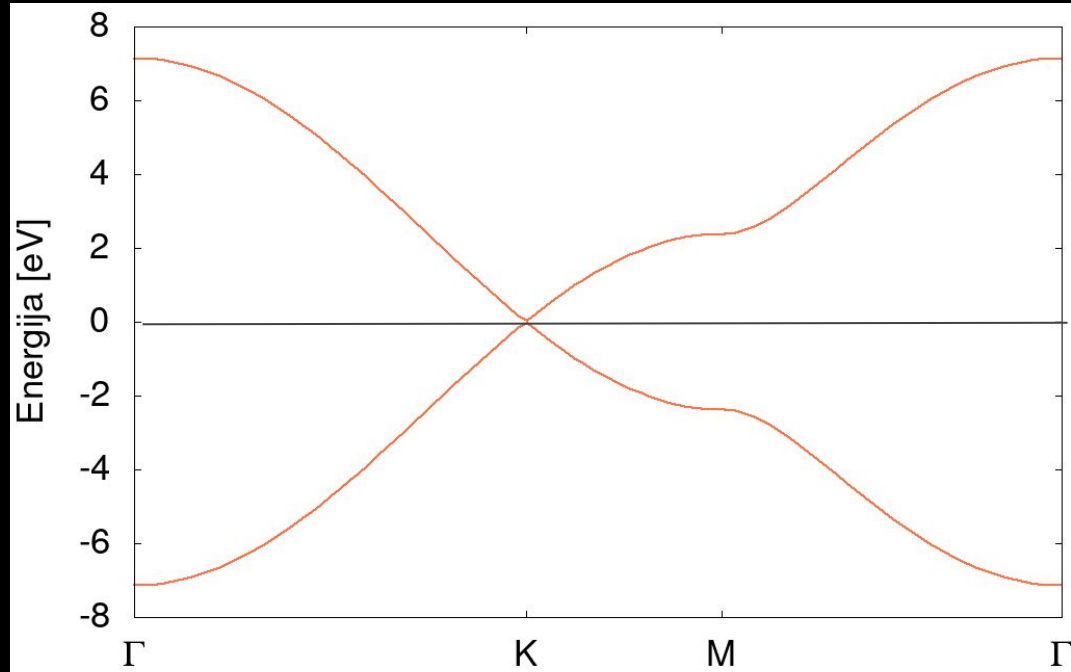
Parametar
preskakanja:
 $t = 2.38 \text{ eV}$

Fermijeva površina grafena

Gdje Fermijeva energija sječe pojedinu vrpcu?

Fermijeva površina grafena

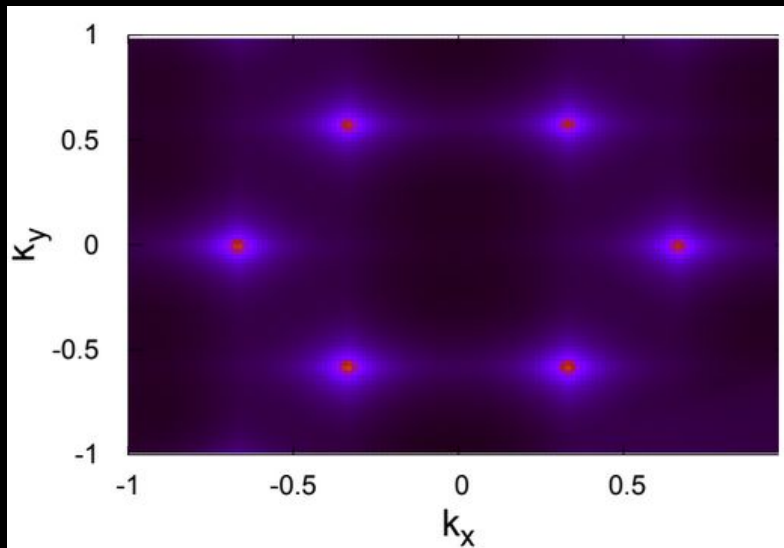
Gdje Fermijeva energija sječe pojedinu vrpcu?



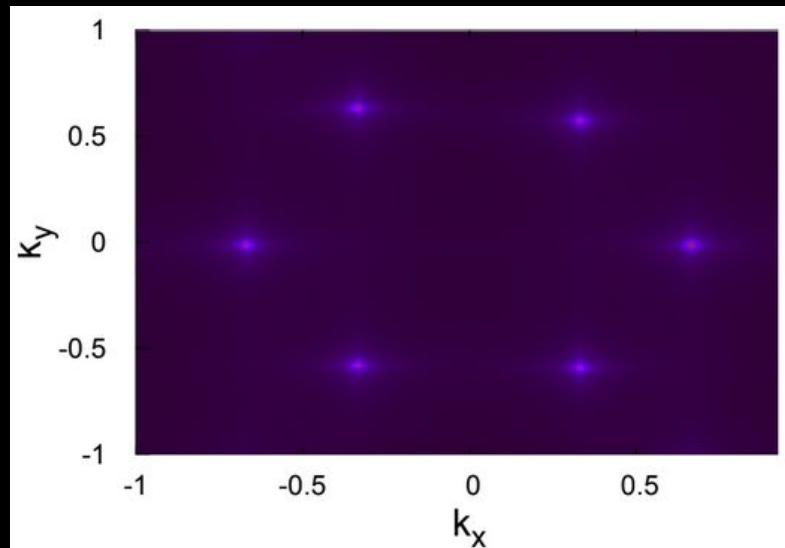
Fermijeva površina grafena

Gdje Fermijeva energija sječe pojedinu vrpcu? U 6 K točaka Brillouinove zone

TBA



DFT

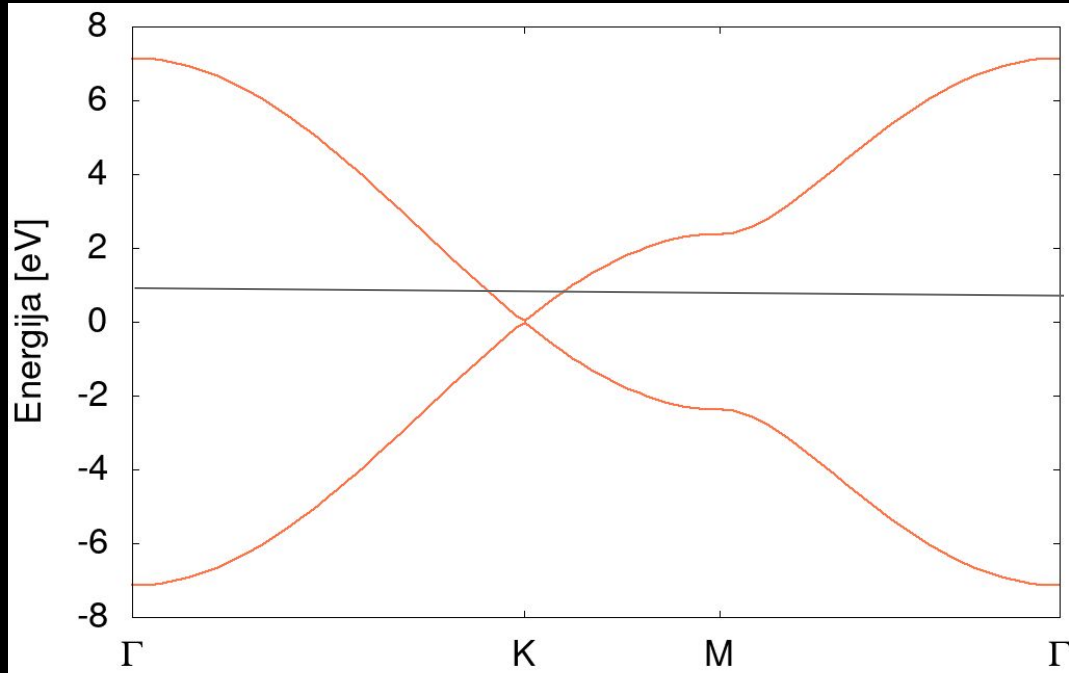


Fermijeva površina dopiranog grafena

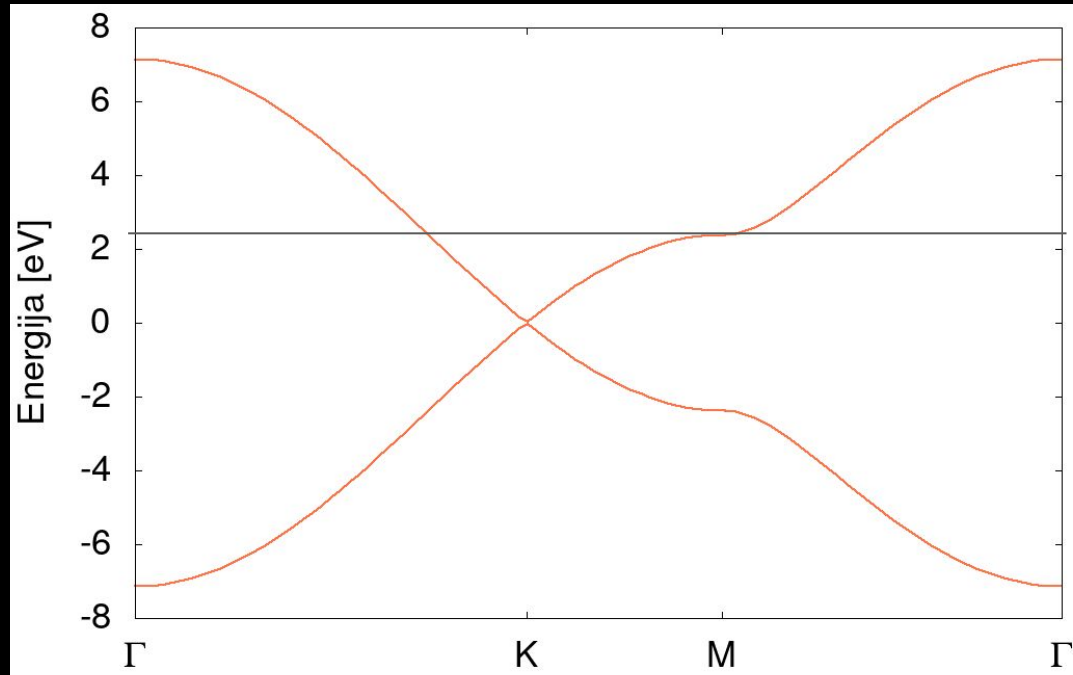
Gdje Fermijeva energija sječe pojedinu vrpcu?

Fermijeva površina dopiranog grafena

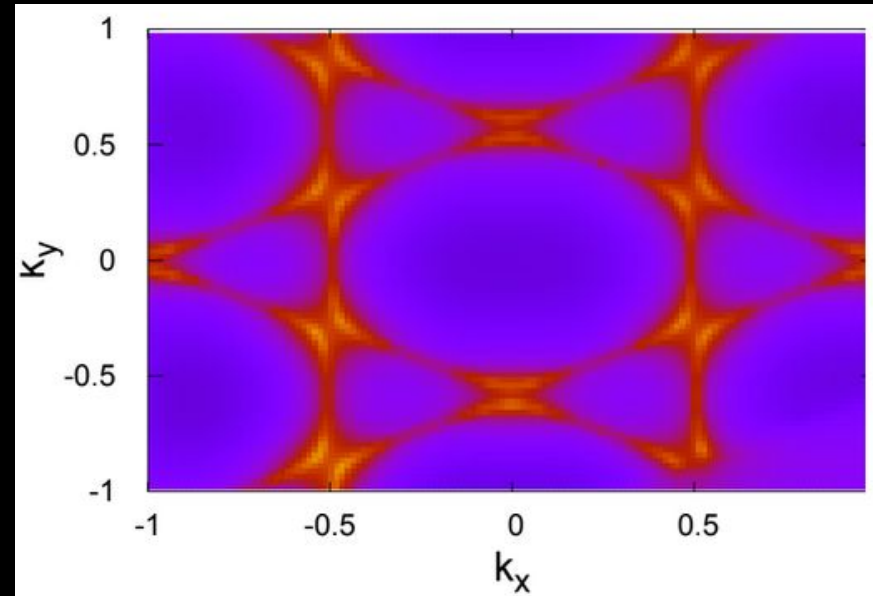
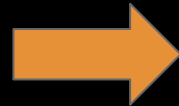
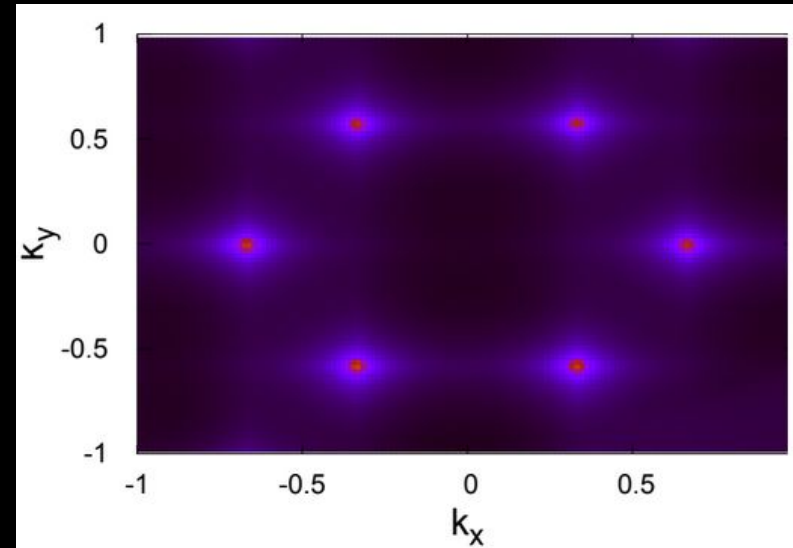
Gdje Fermijeva energija sječe pojedinu vrpcu?



Fermijeva površina grafena dopiranog do Van Hove singulariteta



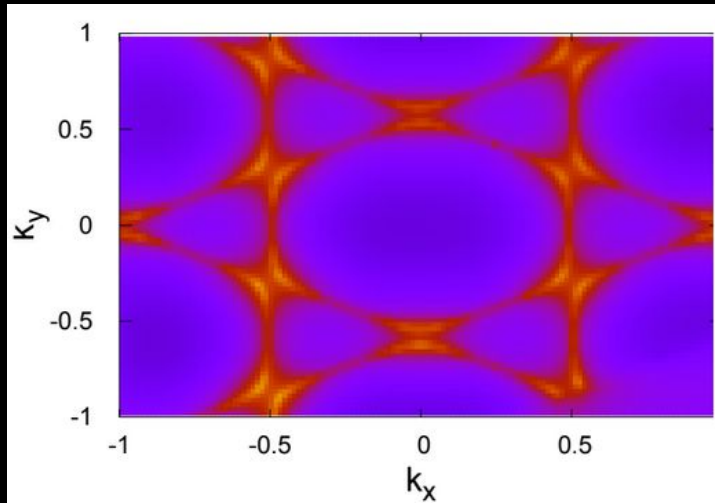
Fermijeva površina grafena dopiranog do Van Hove singulariteta



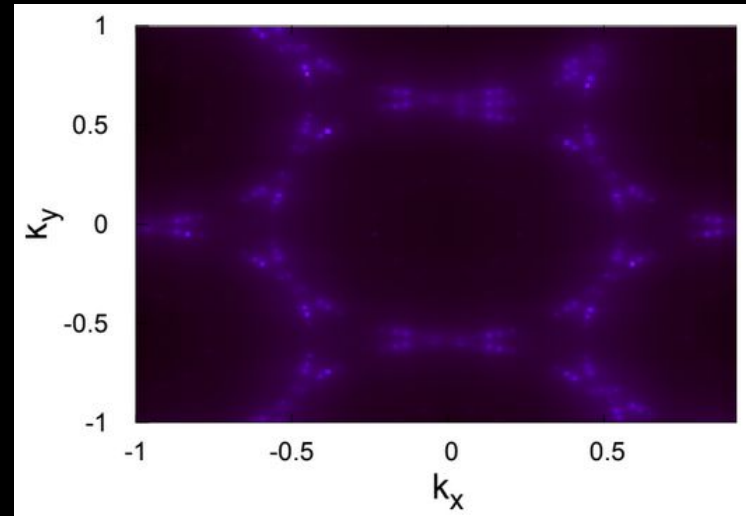
Fermijeva površina grafena dopiranog do Van Hove singulariteta

Trokuti oko K-točaka; dopiranjem se dogodila topološka promjena Fermijeve površine

TBA

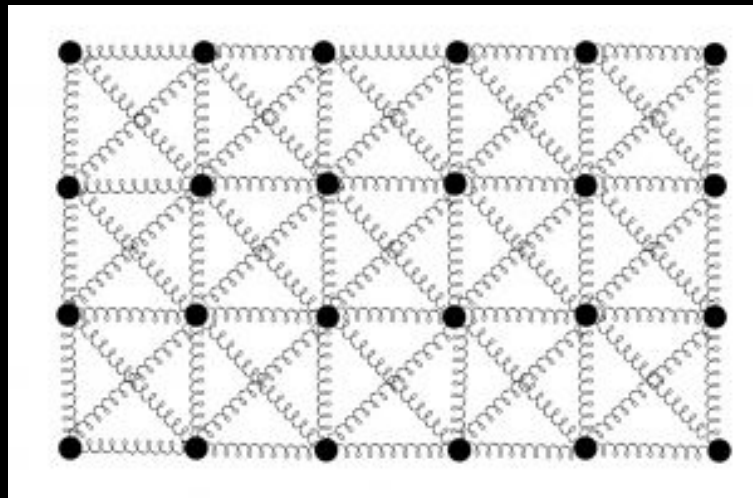


DFT



Disperzija fonona

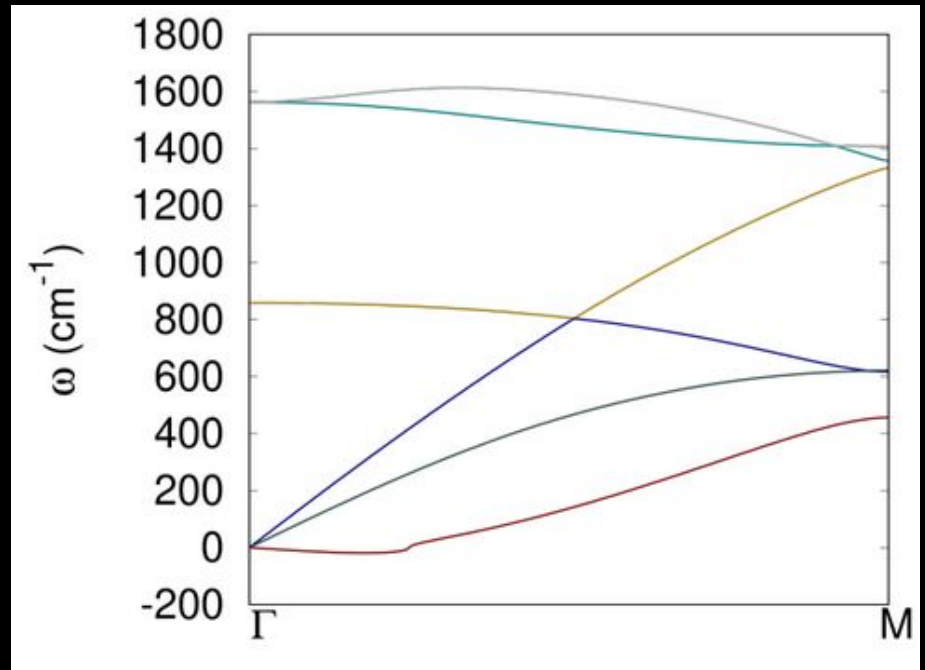
- Newtonove jednačbe gibanja



- Adijabatski DFT: Svojevne vrijednosti dinamičke matrice

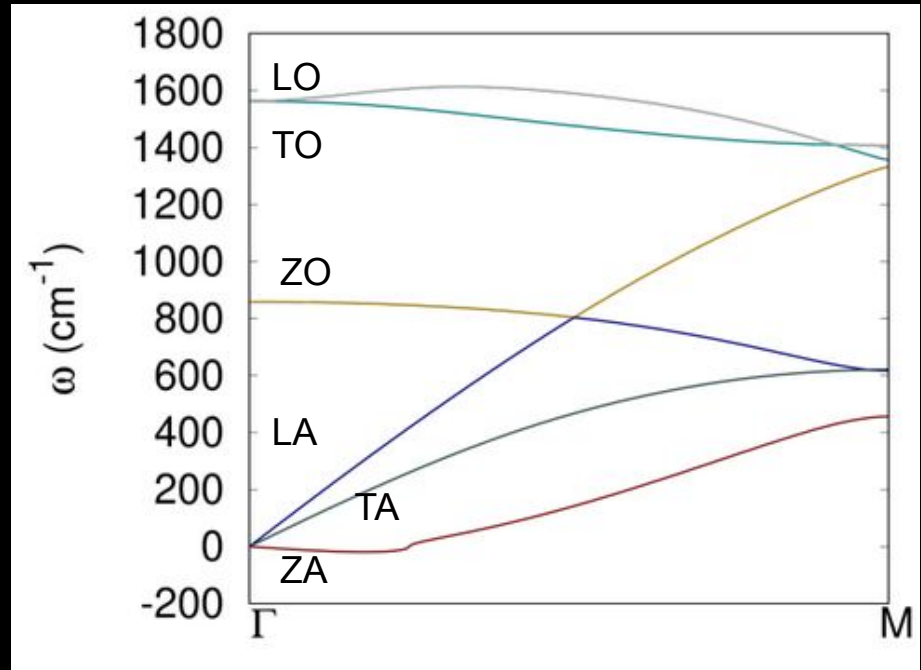
Disperzija fonona grafena dobivena adijabatskim DFT-om

- Tri akustične i tri optičke grane:
- Longitudinalne, transverzalne vibracije i vibracije okomite na ravninu grafenskog sloja

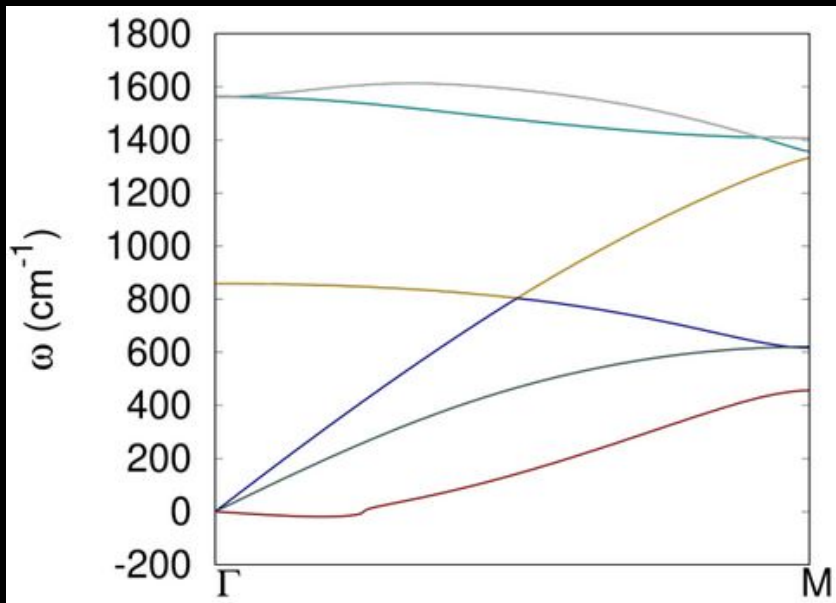


Disperzija fonona grafena dobivena adijabatskim DFT-om

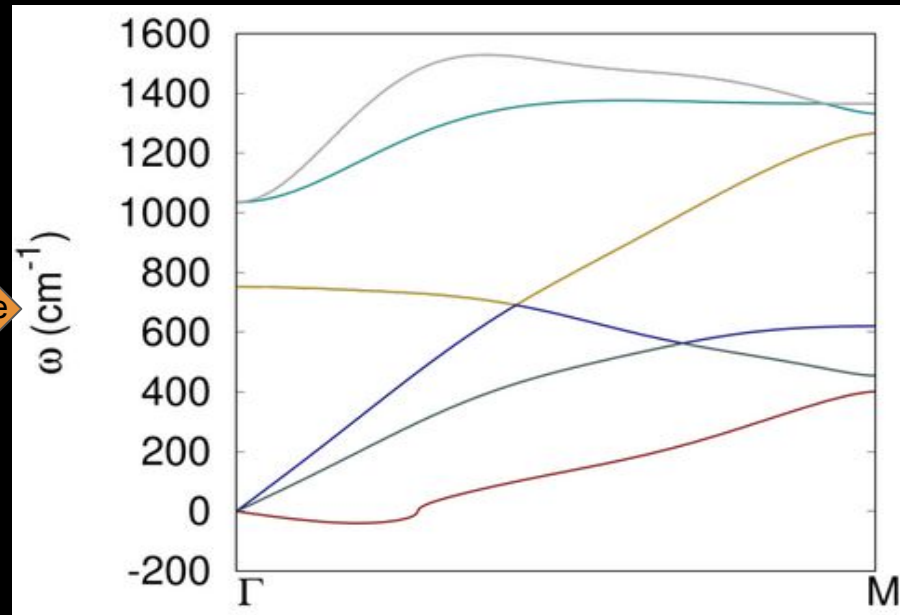
- Tri akustične i tri optičke grane:
- Longitudinalne, transverzalne vibracije i vibracije okomite na ravninu grafenskog sloja



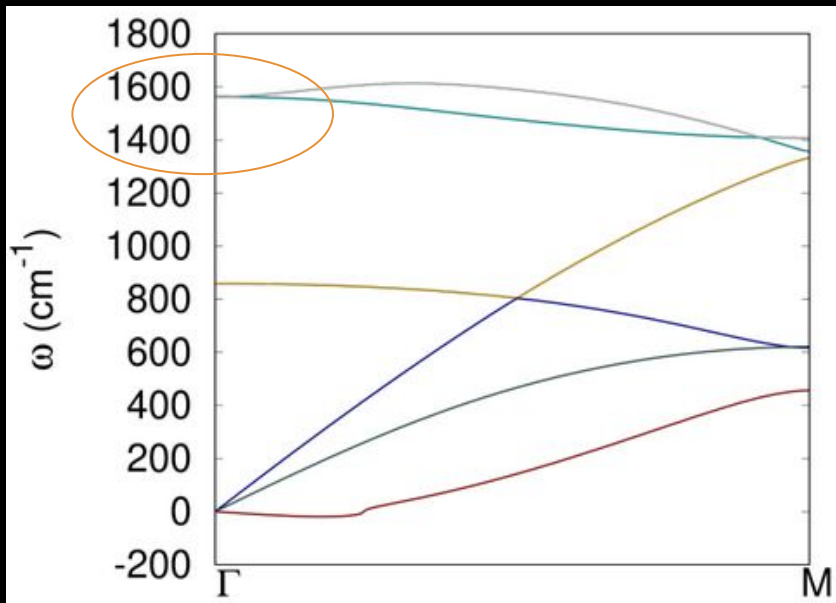
Disperzija fonona dopiranog grafena dobivena adijabatskim DFT-om



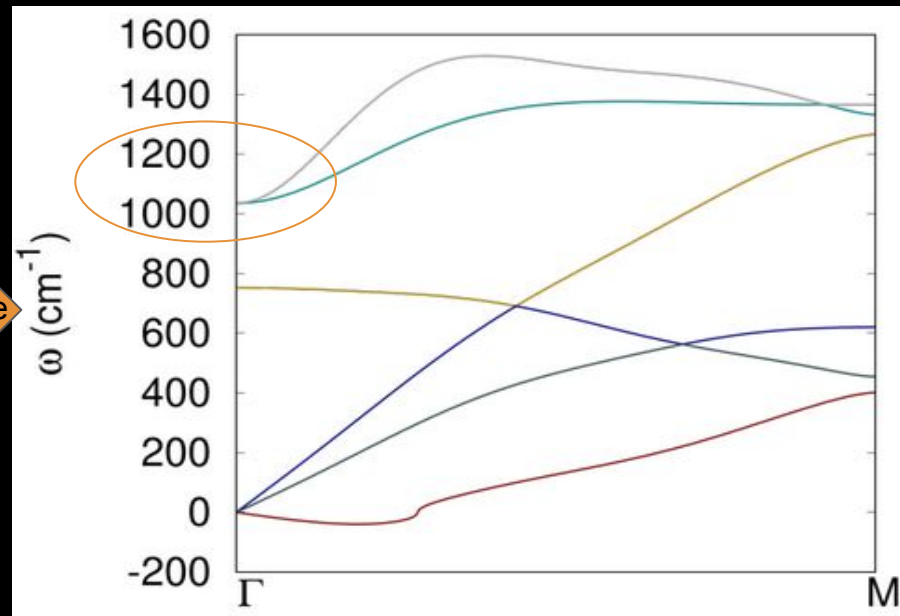
Dopiranje



Disperzija fonona dopiranog grafena dobivena adijabatskim DFT-om



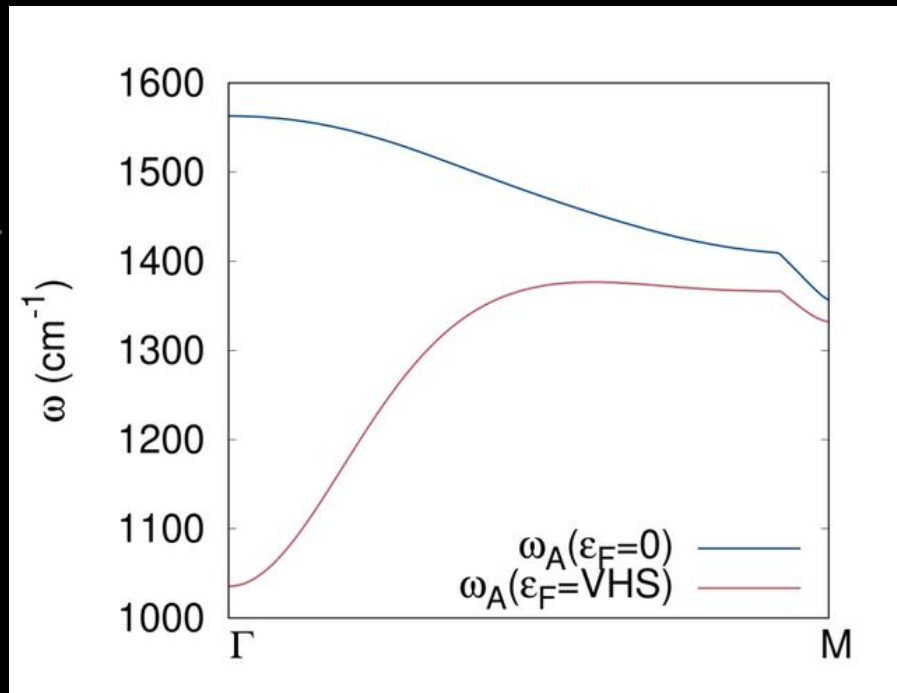
Dopiranje



Disperzija fonona dopiranog grafena dobivena adijabatskim DFT-om

Mekšanje fononskog moda u Γ točki nije ekperimentalno uočeno!

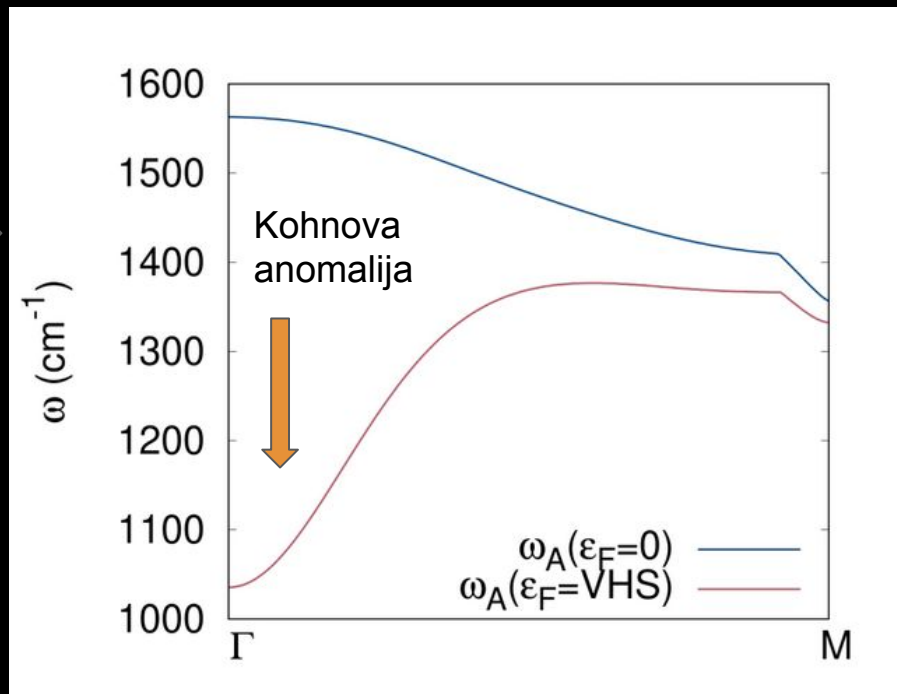
Usporedba LO fononskog moda nedopiranog i dopiranog grafena



Disperzija fonona dopiranog grafena dobivena adijabatskim DFT-om

Mekšanje fononskog moda u Γ točki nije ekperimentalno uočeno!

Usporedba LO fononskog moda nedopiranog i dopiranog grafena



Što je Kohnova anomalija?

- Fermijeva površina određuje svojstva kroz elektronsku sposobnost zasjenjenja
- Ioni efektivno interagiraju kroz zasijenjeni potencijal
- diskontinuiteti u elektronskoj funkciji odgovora očituju se u fononskom spektru
- Pad fononske disperzije govori da su elektroni uspješno zasjenili Coulombski potencijal
- Takva anomalija u spektru zove se Kohnova anomalija

Što je Kohnova anomalija?

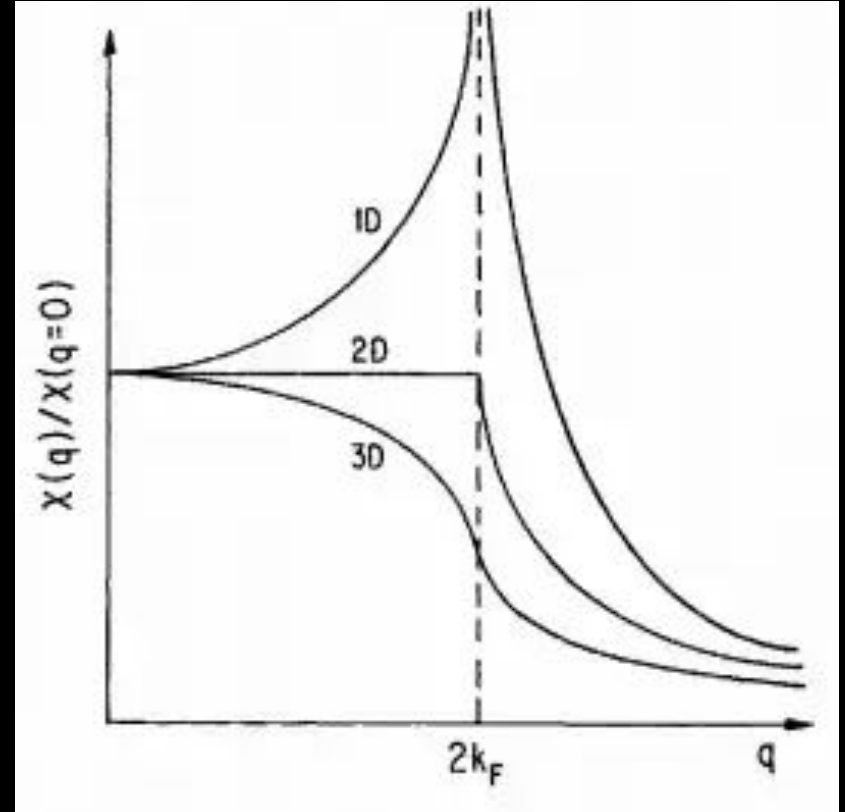
- Fermijeva površina određuje svojstva kroz elektronsku sposobnost zasijanja
- Ioni efektivno interagiraju kroz zasijeni potencijal
- diskontinuiteti u elektronskoj funkciji odgovora očituju se u fononskom spektru
- Pad fononske disperzije govori da su elektroni uspješno zasijenili Coulombski potencijal
- Takva anomalija u spektru zove se Kohnova anomalija

Što je Kohnova anomalija?

- Fermijeva površina određuje svojstva kroz elektronsku sposobnost zasjenjenja
- Ioni efektivno interagiraju kroz zasijenjeni potencijal
- diskontinuiteti u elektronskoj funkciji odgovora očituju se u fononskom spektru
- Pad fononske disperzije govori da su elektroni uspješno zasjenili Coulombski potencijal
- Takva anomalija u spektru zove se Kohnova anomalija

Funkcija odgovora slobodnog elektronskog plina (Lindhardova funkcija)

- logaritamski singularitet
- dolazi do promjene elektronske sposobnosti da zasjane ionski potencijal



Što je Kohnova anomalija?

- Fermijeva površina određuje svojstva kroz elektronsku sposobnost zasjenjenja
- Ioni efektivno interagiraju kroz zasijenjeni potencijal
- diskontinuiteti u elektronskoj funkciji odgovora očituju se u fononskom spektru
- Pad fononske disperzije govori da su elektroni uspješno zasjenili Coulombski potencijal
- Takva anomalija u spektru zove se Kohnova anomalija

Što je Kohnova anomalija?

- Fermijeva površina određuje svojstva kroz elektronsku sposobnost zasjenjenja
- Ioni efektivno interagiraju kroz zasijenjeni potencijal
- diskontinuiteti u elektronskoj funkciji odgovora očituju se u fononskom spektru
- Pad fononske disperzije govori da su elektroni uspješno zasjenili Coulombski potencijal
- Takva anomalija u spektru zove se Kohnova anomalija

Vlastita energija fonona

- interagirajući sustav rješavamo računom smetnje
- vlastita energija je objekt koji sadrži sve ono što donose efekti interakcije

Vlastita energija fonona

- interagirajući sustav rješavamo računom smetnje
- vlastita energija je objekt koji sadrži sve ono što donose efekti interakcije
- ona izravno daje promjenu disperzije neinteragirajućih čestica zbog interakcija i uvodi disipaciju (brzinu raspada fonona)

$$\varepsilon_k \rightarrow (\varepsilon_k + \text{Re } \tilde{\pi}(k)) + i \text{Im } \tilde{\pi}(k)$$

Vlastita energija fonona

- interagirajući sustav rješavamo računom smetnje
- vlastita energija je objekt koji sadrži sve ono što donose efekti interakcije
- ona izravno daje promjenu disperzije neinteragirajućih čestica zbog interakcija i uvodi disipaciju

$$\varepsilon_k \rightarrow (\varepsilon_k + \text{Re } \tilde{\pi}(k)) + i \text{Im } \tilde{\pi}(k)$$

- vlastita energija je vlastita energija fonona uslijed elektron-fonon vezanja.
- Izraz prema kojem ju računamo:

$$\pi_v(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{nm\mathbf{k}} |g_{nm}^v(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \frac{f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega + i\eta + \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}}$$

Vlastita energija fonona

$$\pi_v(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{nm\mathbf{k}} |g_{nm}^v(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \frac{f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega + i\eta + \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}}$$



Elektron-fonon
konstanta vezanja

- konstantu vezanja aproksimiramo konstantom po valnom vektoru
- uzimamo da o energiji ovisi kao gustoća stanja

Vlastita energija fonona u granici malih valnih brojeva

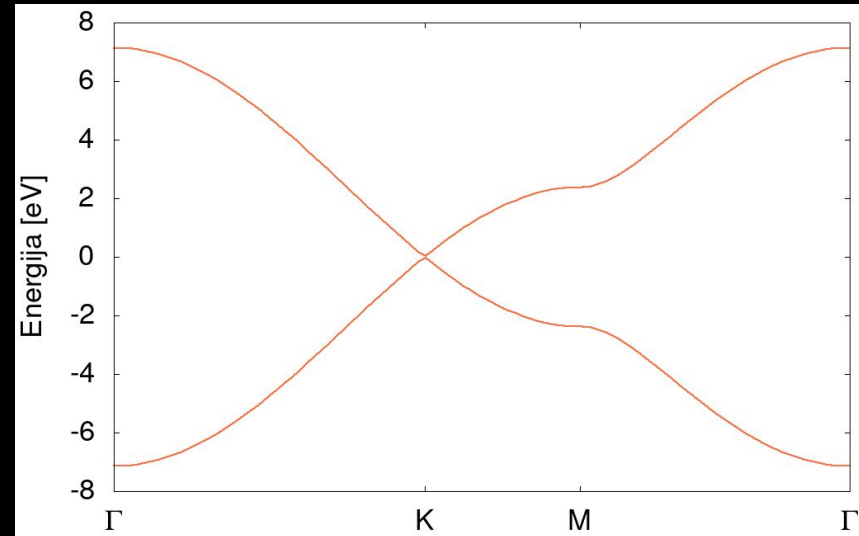
- mjerljivo unutar Raman spektroskopije
- unutarvrpčani i međuvrpčani doprinos vlastitoj energiji

Vlastita energija fonona u granici malih valnih brojeva

- mjerljivo unutar Raman spektroskopije
- unutarvrpčani i međuvrpčani doprinos vlastitoj energiji

↑
Doprinos
proporcionalan
gustoći stanja

↑
Značajan samo u
blizini K točke,
gdje se vrpce
dodiruju

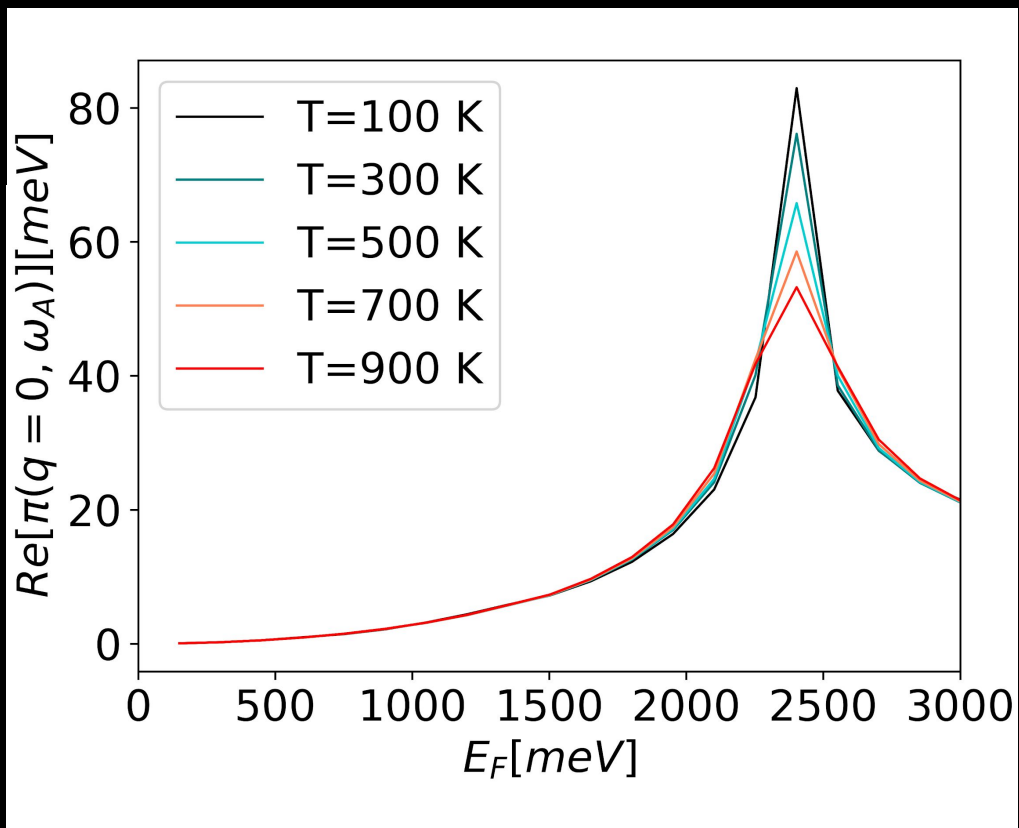


Vlastita energija fonona u granici malih valnih brojeva

$$\tilde{\pi}_{intra}(\vec{q} = 0, \omega_A) = -g^2 \frac{\omega}{\omega + i\eta} \sum_{\vec{k}, n} \frac{\partial f(\epsilon_{n, \vec{k}})}{\partial \epsilon_{n, \vec{k}}}$$



Ovisnost o temperaturi;
porastom temperature
smanjuje se oštrina
Fermijeve stepenice



Vlastita energija fonona, za $q > 0$

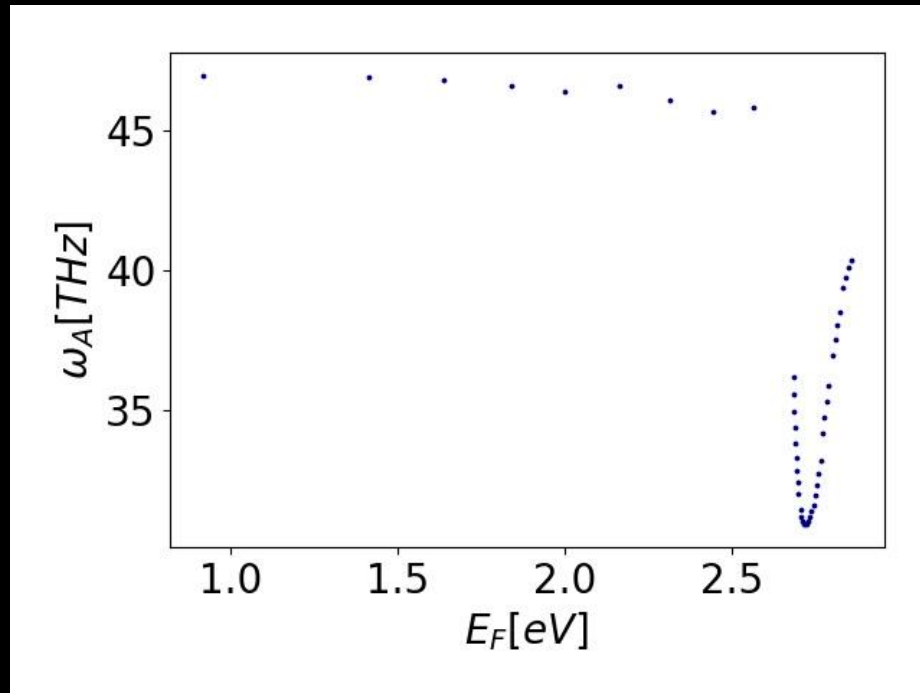
- Realni dio vlastite energije pomiče adijabatske frekvencije

$$\omega_{NA} = \omega_A + \text{Re}(\tilde{\pi}(\omega_A))$$

- možemo provesti korekciju adijabatskih DFT rezultata da jedna optička grana u Γ točki postaje mekša

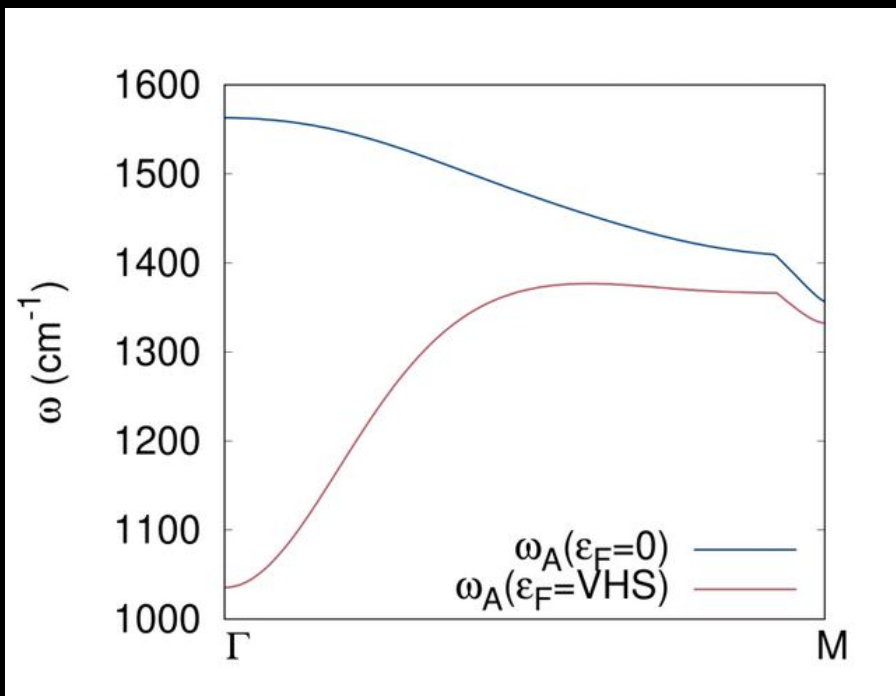
Vlastita energija fonona, za $q > 0$

- anomalija E2g fononskog optičkog moda do koje dolazi dopiranjem sustava (rezultat dobiven adijabatskim DFT-om)
- Fononska frekvencija naglo pada za iznos dopiranja koji odgovara energiji VHS-a.



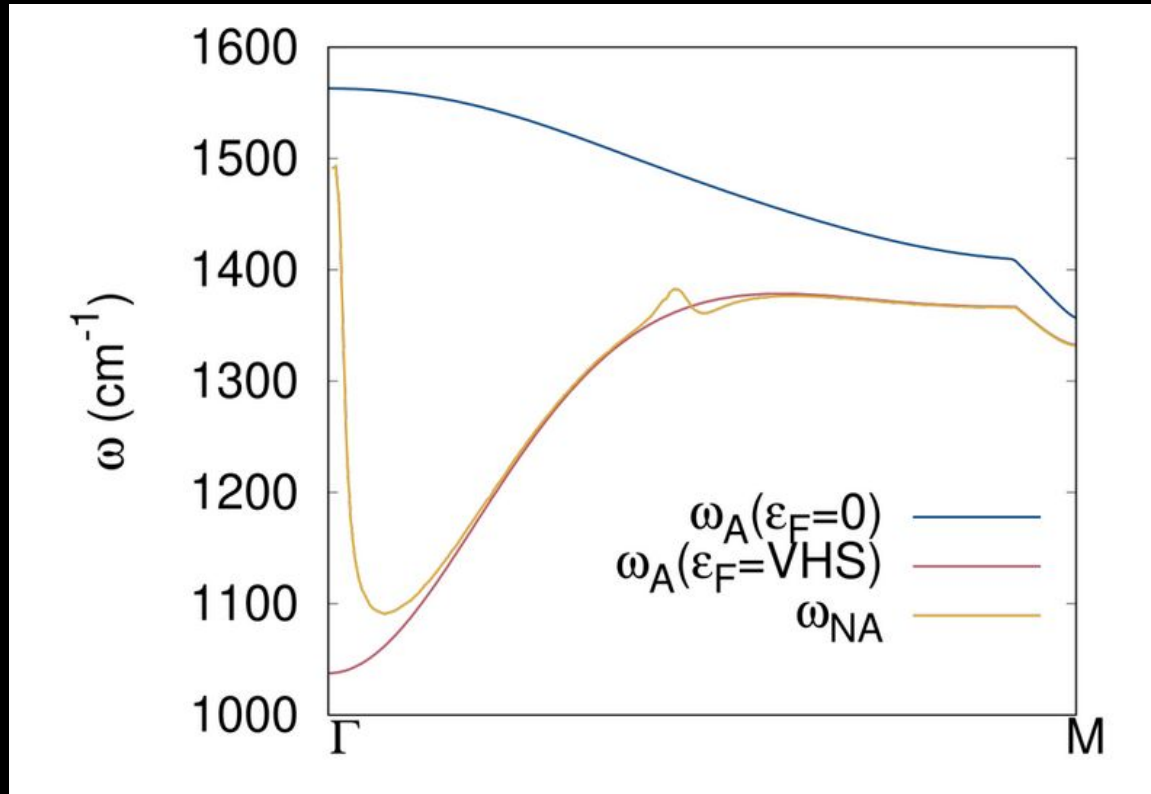
Vlastita energija fonona

$$\omega_{NA} = \omega_A + \text{Re}(\tilde{\pi}(\omega_A))$$



Korekcija je potrebna ukoliko je energija fonona ω usporediva s energijom elektronskih prijelaza, dakle samo za optičke grane!

Neadijabatska korekcija disperzije E2g optičke grane

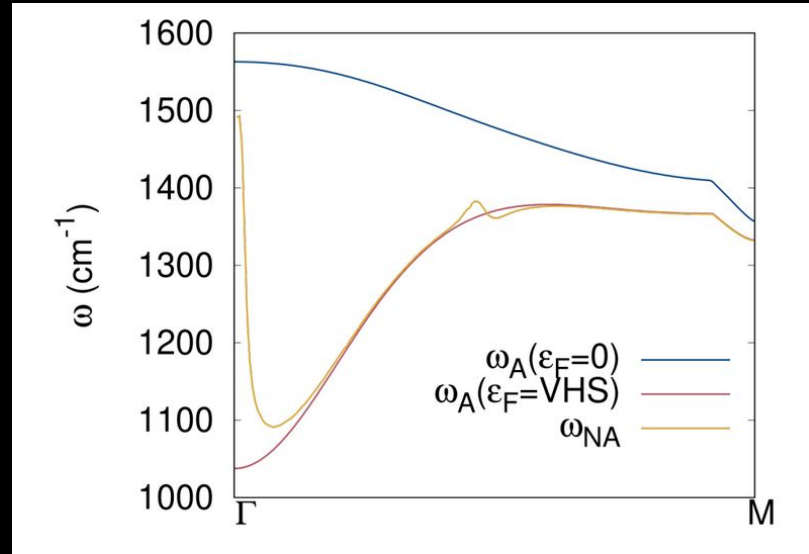


Neadijabatska korekcija disperzije E2g optičke grane

- Značajna renormalizacija na $q = 0$
- Takva korekcija, odraziti će se u izračunu elektron-fonon konstante vezanja
- za nju vrijedi:

$$\lambda \sim \frac{1}{\omega^2}$$

- korekcija visoke temperature prijelaza u supravodljivo stanje

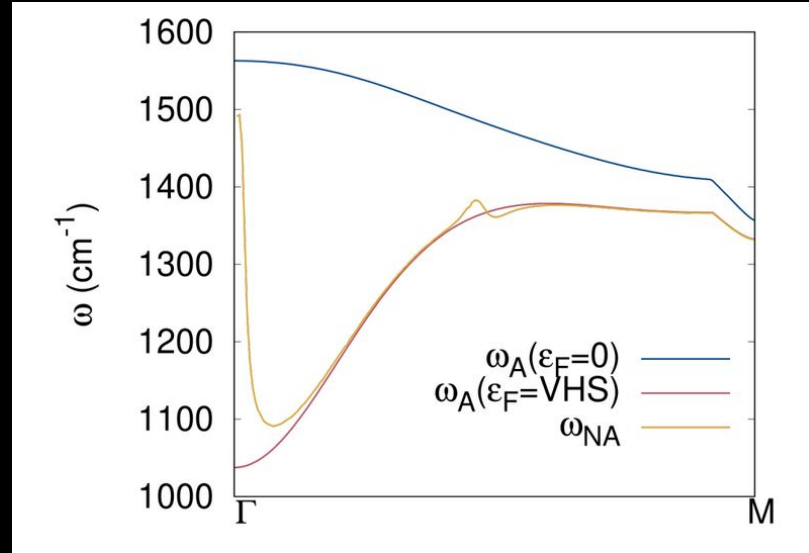


Neadijabatska korekcija disperzije E2g optičke grane

- Značajna renormalizacija na $q = 0$
- Takva korekcija, odraziti će se u izračunu elektron-fonon konstante vezanja
- za nju vrijedi:

$$\lambda \sim \frac{1}{\omega^2}$$

- korekcija visoke temperature prijelaza u supravodljivo stanje



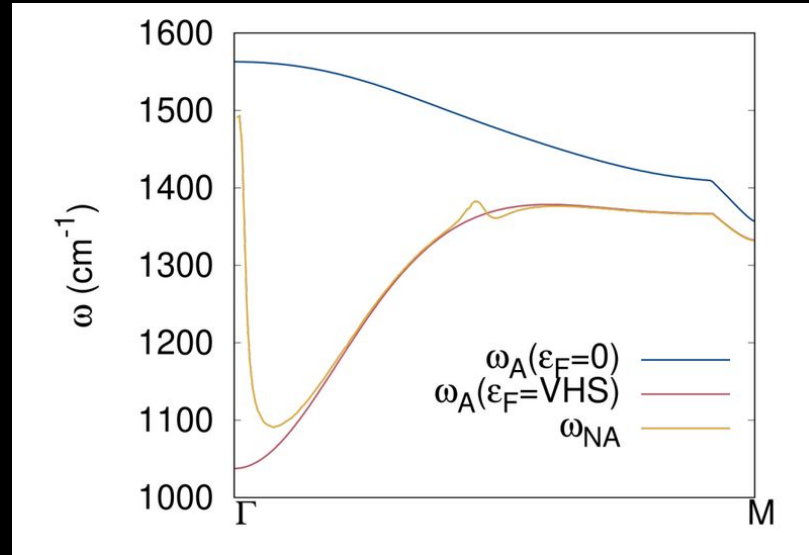
$$\lambda \sim \frac{1}{\omega^2}$$

Neadijabatska korekcija disperzije E2g optičke grane

- Značajna renormalizacija na $q = 0$
- Takva korekcija, odraziti će se u izračunu elektron-fonon konstante vezanja
- za nju vrijedi:

$$\lambda \sim \frac{1}{\omega^2}$$

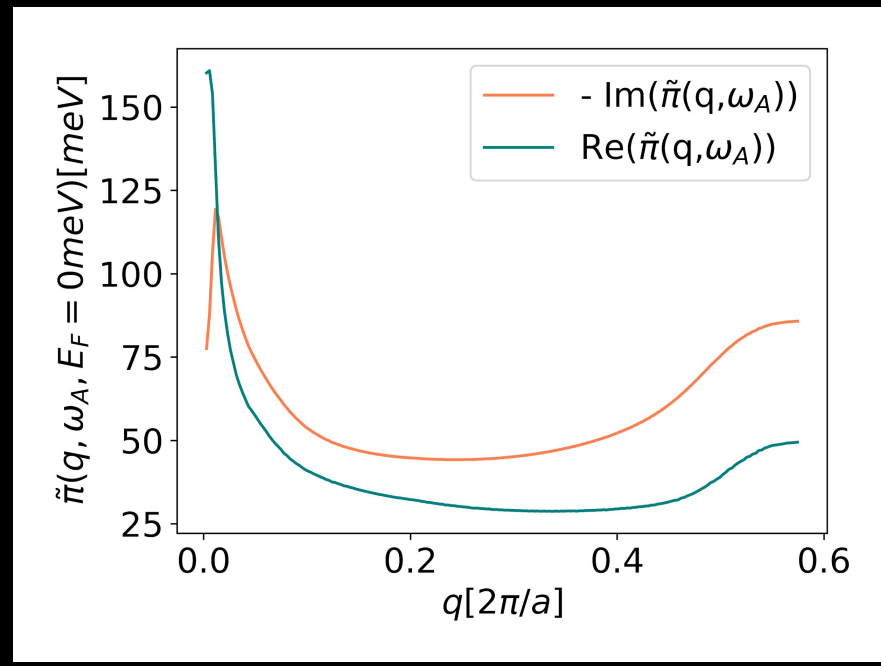
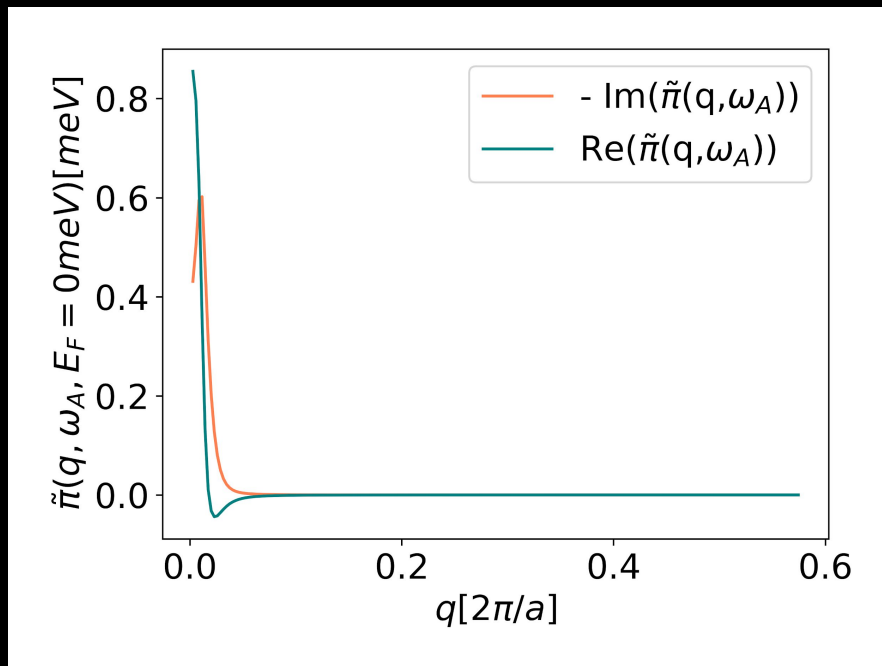
- korekcija visoke temperature prijelaza u supravodljivo stanje



Imaginarni dio vlastite energije

- Određuje konačno vrijeme života fonona
- velika brzina raspada

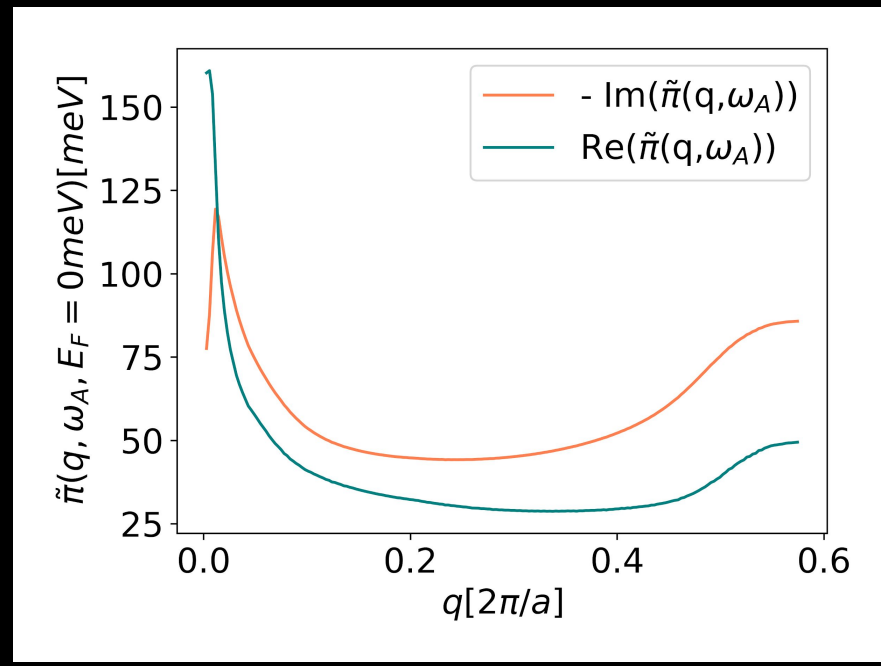
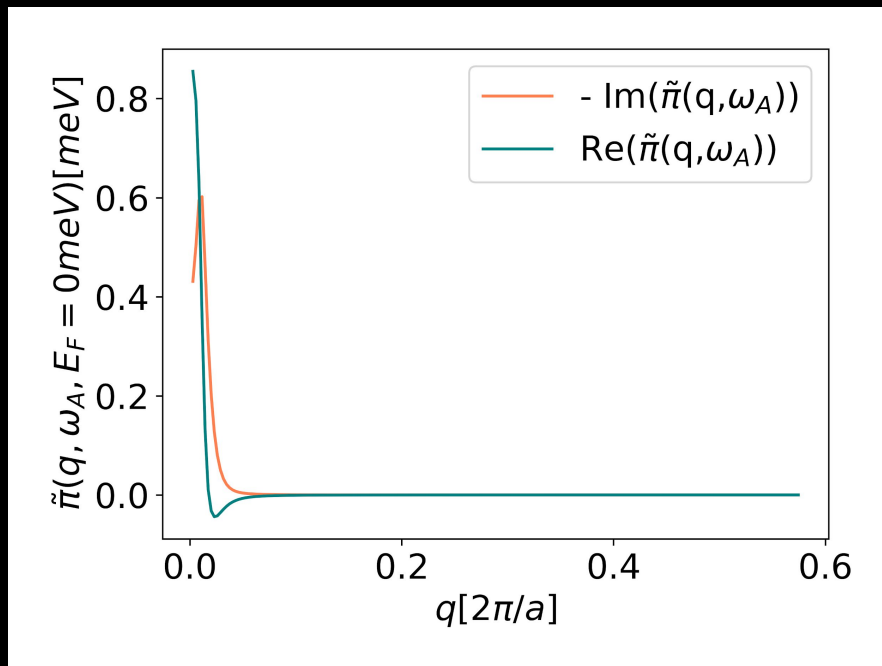
$$\Gamma = -2 \operatorname{Im}(\pi)$$



Imaginarni dio vlastite energije

- Određuje konačno vrijeme života fonona
- velika brzina raspada

$$\Gamma = -2 \operatorname{Im}(\pi)$$



Zaključak

- DFT i TBA struktura vrpce i gustoća stanja
- Fermijeva površina grafena - radi dopiranja dolazi do njene topološke promjene. Posljedično, mijenja se dinamika fonona.
- Mekšanje LO fononske grane u Γ točki rezultat je adijabatskog DFT-a
- Sličnost energetske skale fononske dinamike i elektronskih prijelaza, uvodi važnost neadijabatskih korekcija!
- Takve korekcije mogu utjecati i na ostala svojstva određena elektron-fonon interakcijom

Zaključak

- DFT i TBA struktura vrpce i gustoća stanja
- Fermijeva površina grafena - radi dopiranja dolazi do njene topološke promjene. Posljedično, mijenja se dinamika fonona.
- Mekšanje LO fononske grane u Γ točki rezultat je adijabatskog DFT-a
- Sličnost energetske skale fononske dinamike i elektronskih prijelaza, uvodi važnost neadijabatskih korekcija!
- Takve korekcije mogu utjecati i na ostala svojstva određena elektron-fonon interakcijom

Zaključak

- DFT i TBA struktura vrpce i gustoća stanja
- Fermijeva površina grafena - radi dopiranja dolazi do njene topološke promjene. Posljedično, mijenja se dinamika fonona.
- Mekšanje LO fononske grane u Γ točki rezultat je adijabatskog DFT-a
- Sličnost energetske skale fononske dinamike i elektronskih prijelaza, uvodi važnost neadijabatskih korekcija!
- Takve korekcije mogu utjecati i na ostala svojstva određena elektron-fonon interakcijom

Zaključak

- DFT i TBA struktura vrpce i gustoća stanja
- Fermijeva površina grafena - radi dopiranja dolazi do njene topološke promjene. Posljedično, mijenja se dinamika fonona.
- Mekšanje LO fononske grane u Γ točki rezultat je adijabatskog DFT-a
- Sličnost energetske skale fononske dinamike i elektronskih prijelaza, uvodi važnost neadijabatskih korekcija!
- Takve korekcije mogu utjecati i na ostala svojstva određena elektron-fonon interakcijom

Zaključak

- DFT i TBA struktura vrpce i gustoća stanja
- Fermijeva površina grafena - radi dopiranja dolazi do njene topološke promjene. Posljedično, mijenja se dinamika fonona.
- Mekšanje LO fononske grane u Γ točki rezultat je adijabatskog DFT-a
- Sličnost energetske skale fononske dinamike i elektronskih prijelaza, uvodi važnost neadijabatskih korekcija!
- Takve korekcije mogu utjecati i na ostala svojstva određena elektron-fonon interakcijom

Hvala na pažnji!