

Neadijabatski fononi u visoko dopiranom grafenu

Nina Girotto

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

Mentor: dr.sc Dino Novko

Institut za fiziku, Bijenička 46, Zagreb

21.1.2020.

1 Sažetak

U ovom radu, ispituje se valjanost upotrebe adijabatske Born-Oppenheimer aproksimacije kod opisa interakcije elektrona i jezgara u visoko dopiranom grafenu. Usporedbom rezultata modela čvrste veze i teorije funkcionala gustoće za disperziju fonona dopiranog grafena, pokazat će se da adijabatski tretman fonona dovodi do velike renormalizacije fononske frekvencije, što nije ispravan rezultat. Kako bi se dobio ispravan vibracijski spektar, potrebno je uključiti dinamičke (neadijabatske) efekte elektron-fonon interakcije. Oni izazivaju velike promjene u dugovalnom dijelu vibracijskog spektra.

2 Motivacija

Elektron-fonon interakcija igra važnu ulogu u velikom broju fizikalnih fenomena. Na primjer u metalima se niskoenergetska elektronska pobuđenja značajno modificiraju uvođenjem vezanja na vibracije rešetke, što utječe na njihova transportna i termodinamička svojstva [1]. Elektron-fonon vezanje, također, omogućuje indirektnu privlačnu interakciju između elektrona koja je u nekim metalima porijeklo supravodljive nestabilnosti [2]. Prema takozvanoj BCS teoriji koja je dobila ime prema svojim začetnicima (Bardeen-Cooper-Schrieffer), temperatura supravodljivog prijelaza određena je jačinom elektron-fonon vezanja te će biti to veća što je vezanje jače. Ideja je stoga da podudaranje Fermijevog nivoa s Van-Hove singularitetom vodi do visoke temperature prijelaza radi velike gustoće stanja i pojačanih elektron-elektron interakcija. Međutim, potrebno je voditi računa o energetskim skalama problema. U adijabatskoj aproksimaciji pretpostavlja se da su energije elektrona puno veće od fononskih zbog čega je sporo gibanje masivnih jezgara moguće zanemariti i sustav elektron-ion gledati kao da se elektroni trenutno prilagođavaju promijenjenim položajima jezgara. U metalima ili dopiranim sustavima, energije elektrona i fonona mogu se nalaziti na istoj skali te je tada bitno uključiti dinamičke efekte.

Neadijabatski efekti zbilja su i uočeni u dugovalnim modovima materijala koji se temelje na ugljikovim atomima. Na primjer, u nano-cijevima od ugljika [3,4], kod nekih materijala dobivenih interkaliranjem ugljika [5-8], u grafenu [9-11] i u dijamantu dopiranim borom [12].

Kod visoko dopiranog grafena očekuje se veliko elektron-fonon vezanje radi jake adijabatske renormalizacije optičkog moda u Γ točki, a zbog toga i visoka temperatura prijelaza u supravodljivo stanje [13]. Značajno smanjenje frekvencije u Γ točki, vodi do velikog iznosa konstante vezanja jer za nju vrijedi $\lambda \sim \frac{1}{\omega^2}$. Eksperimenti, međutim, ne pokazuju toliko veliko vezanje elektrona i fonona u alkali dopiranom grafenu. Stoga pretpostavljamo da to dolazi radi zanemarivanja neadijabatskih efekata od kojih očekujemo da će korigirati, odnosno povećati, fononsku frekvenciju optičkog moda u Γ točki i time smanjiti konstantu vezanja elektrona i fonona.

U ovom radu ćemo zato izračunati neadijabatsku korekciju na optičku fononsku granu kao ilustraciju netočnosti rezultata Born-Oppenheimer aproksimacije.

3 Uvod

Grafen je dvodimenzionalni materijal kojega čini šesterokutna mreža ugljikovih atoma. To je poluvodič bez energetskog procjepa između vodljive i valentne vrpce. Jedan sloj, odnosno, 2D ravnina grafena, bila je opisana još 1947., a izolirana i identificirana tek 2004-2005. godine [9]. Zanimljiva je jer je to građevna jedinica za 3D materijal, a pokazuje linearnu disperziju elektrona oko Fermijevog nivoa. To predlaže da bi materijali s sp^2 hibridizacijom bazirani na grafenu, mogli imati drugačija elektronska svojstva od klasičnih poluvodiča. Radi smanjene dimenzionalnosti, grafen je pogodan za modeliranje, a radi stabilnosti jedne ravnine, rezultati se mogu eksperimentalno provjeriti. Općenito je, međutim, nemoguće izračunati svojstva elektrona rješavajući Hamiltonian koji uključuje sve stupnjeve slobode i njihovu interakciju:

$$H_{el} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

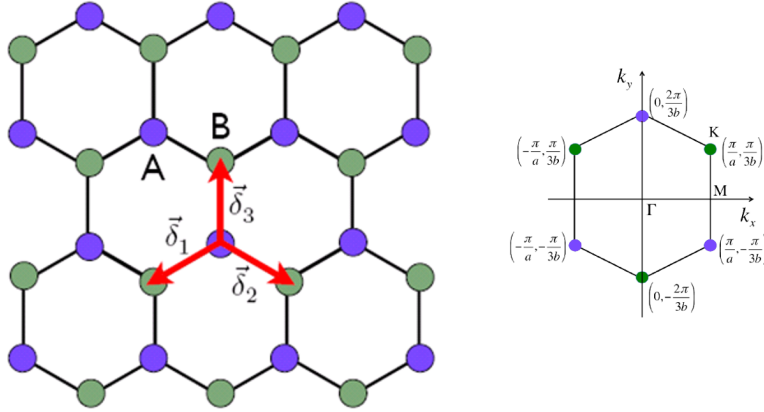
pa se često koriste teorijski modeli, poput modela čvrste veze (TBA - tight-binding approximation). To je jednostavan, kvanto-mehanički pristup izračunu elektronskoj strukturi materijala. Iako je često manje egzaktno od računa teorije funkcionala gustoće (DFT) s dobrim odabirom vektora baze, on nam pruža transparentan uvid i jednostavnu interpretaciju izračunatih veličina. U neinteragirajućim sustavima, model čvrste veze je izrazito jednostavan i često se može analitički riješiti. Prema adijabatskom DFT-u, se međutim svojstva osnovnog stanja sustava promatraju kao funkcionali gustoće osnovnog stanja $n_0(\vec{r})$, jednostavne skalarne funkcije položaja, čime se izbjegne direktno računanje s mnogočestičnom valnom funkcijom. Međutim, DFT računi oslanjaju se na Born - Oppenheimer aproksimaciju, odnosno, pretpostavljaju da se elektroni gibaju u polju fiksnih jezgara, koje se radi puno veće mase, gibaju zanemarivom brzinom. Takva pretpostavka može dovesti do krivih predviđanja nekih svojstava materijala do čega dolazi kada je energija fononskih vibracija usporediva s energijom elektronskih pobuđenja.

4 Grafen u modelu čvrste veze

Jedinična ćelija rešetke grafena sastoji se od dva atoma koje možemo nazvati A i B. Važno je zamisliti rešetku grafenu u terminima heksagonalne rešetke s dva atoma u bazi jer rešetka saća ('honeycomb lattice') ima dva neekvivalentna čvora i stoga nije Bravaisova. Sada možemo rešetku opisati translacijskim vektorima koji ju razapinju

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(1, 0) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \end{aligned} \quad (2)$$

Svaki atom jedinične ćelije ima četiri valentna elektrona, od kojih se tri vežu sp^2 vezama stvarajući σ orbitale, a četvrti elektron leži u π orbitali koja s proteže okomito na ravninu grafena. S obzirom da su σ veze puno jače od π veza, one ne sudjeluju u određivanju



Slika 1. Shematski prikaz strukture grafena i prve Brillouinove zone

elektronskih svojstava grafena. Hamiltonian u modelu čvrste veze sadrži kinetički član koji opisuje preskoke elektrona na susjedne atome. Za grafen, u modelu je dovoljno uzeti jedan valentni elektron po atomu. Uključimo li samo prve susjede, možemo vidjeti da su preskoci dozvoljeni samo između različitih atoma jedinične ćelije. Hamiltonian možemo pisati kao

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i \right) \quad (3)$$

gdje i (j) označava položaj na podrešetci A(B), fermionski operator \hat{a}_i^\dagger (\hat{a}_i) je operator stvaranja (poništenja) elektrona na atomu A čiji je položaj \vec{r}_i , a analogno vrijedi za \hat{b}_i^\dagger (\hat{b}_i). Sumira se samo po najbližim susjedima. Promatramo li atom A, prvi susjedi su od njega udaljeni za δ_1 , δ_2 , i δ_3 . Promatramo li atom B, prve susjede možemo doseći s istim vektorima, ali suprotnih preznaka. Zato Hamiltonian možemo prepisati kao

$$\sum_{\langle ij \rangle} \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i \right) = \sum_{i \in A} \sum_{\delta=1,2,3} \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_{i+\delta} + \hat{b}_{i+\delta}^\dagger \hat{a}_i \right) \quad (4)$$

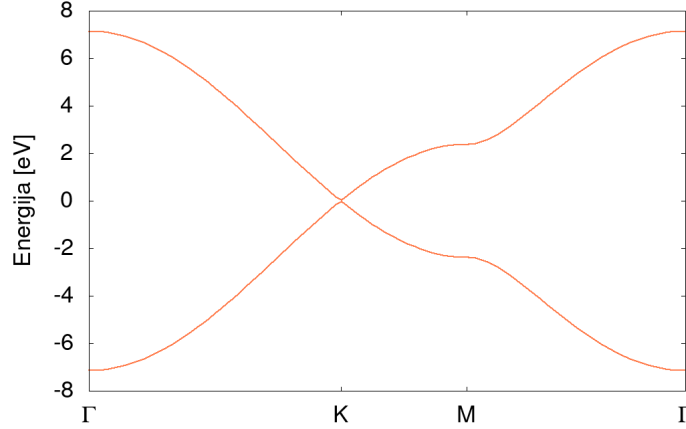
Budući da promatramo translacijsko invarijantni sustav, možemo prepisati Hamiltonian u Fourierovom prostoru koristeći

$$\hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (5)$$

$$\hat{b}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (6)$$

i hermitski konjugirane relacije za operatore poništenja. Uz prepoznavanje definicije delta funkcije, koja dvije sume po \vec{k} vektorima, svede na jednu, Hamiltonian se svodi na

$$\hat{H} = -t \sum_{\delta, \mathbf{k}} \left(e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \right) \quad (7)$$



Slika 2. Elektronska struktura vrpce grafena u TBA

Želimo li sada dijagonalizirati Hamiltonian, odnosno, pronaći disperzijsku relaciju opisanog sustava, problem možemo zapisati u matričnom obliku za svaki \mathbf{k} vektor i dijagonalizirati svaku od njih. Kao rezultat promjene baze u bazu Blochovih stanja koji dijagonaliziraju Hamiltonian, dobiti ćemo energetske vrpce.

$$\hat{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{k}} & \hat{b}_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{k}} \\ \hat{b}_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Uvedena je pokrata

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} \quad (9)$$

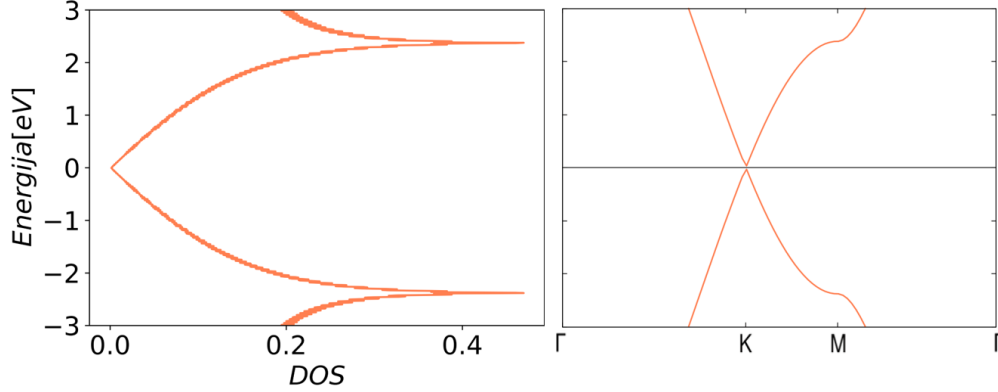
Napišemo li vektore koji povezuju prve susjede kao

$$\begin{aligned} \delta_1 &= -\frac{a}{2}(1, 1/\sqrt{3}) \\ \delta_2 &= \frac{a}{2}(1, -1/\sqrt{3}) \\ \delta_3 &= a(0, 1/\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (10)$$

možemo dobiti vlastite vrijednosti Hamiltoniana, za bilo koji \mathbf{k} vektor kao

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_x\right)} \quad (11)$$

Slika 2. prikazuje dobivenu disperzijsku relaciju, odnosno dozvoljene iznose energije za dani vektor \mathbf{k} . Za dobiti ovakav graf, potrebno je odabrati putanju u Brillouinovoj zoni jer disperzija ovisi o k_x i k_y . Možemo vidjeti da se u K točkama Brillouinove zone, disperzija ponaša linearno za male odmake od Fermijeve energije, koja je u ovom slučaju nula. Te točke zovemo Dirakovim točkama te su u njima energija valentne i vodljive



Slika 3. Gustoća stanja i elektronska struktura vrpce grafena u TBA

vrpce jednake, a oko njih vrpce stvaraju Dirakov konus. Doticanje tih dviju vrpce događa se u šest kuteva Brillouinove zone. Elektroni iz valente vrpce ne mogu se gibati slobodno kroz sustav, ali mogu ako prijeđu u vodljivu vrpcu, što uz jako malo dodatne energije mogu napraviti u K točkama Brillouinove zone. Možemo još uočiti ravne dijelove disperzije dalje od Dirakove točke. On će dovesti do Van Hove singulariteta (VHS) u gustoći stanja jer broj stanja brže raste kada Fermijev nivo prolazi kroz područja gdje su jednočestična stanja bliža u energiji. Tom razmatranju ćemo se vratiti kasnije, kada će biti važno dopiranjem podići Fermijev nivo da 'sjedne' na zaravnjeni dio disperzije, odnosno na VHS u gustoći stanja.

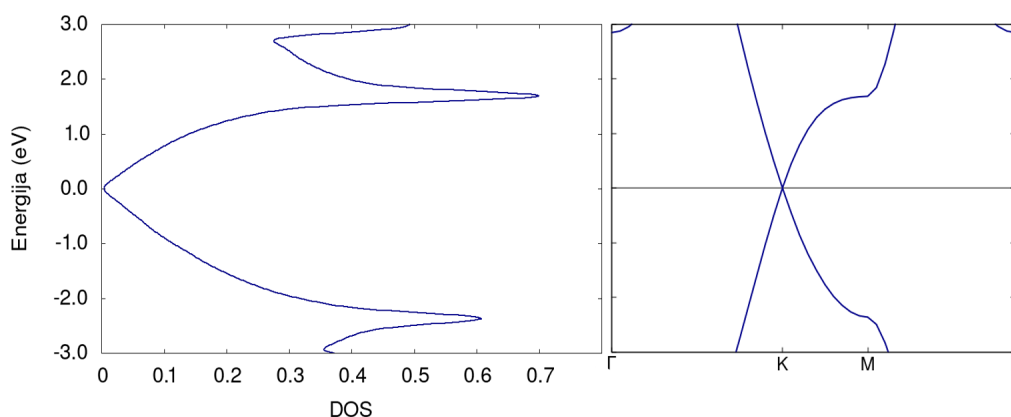
Gustoću stanja definiramo kao broj stanja po intervalu energije

$$g(\varepsilon) = \sum_{\vec{k},n} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k},n}) \quad (12)$$

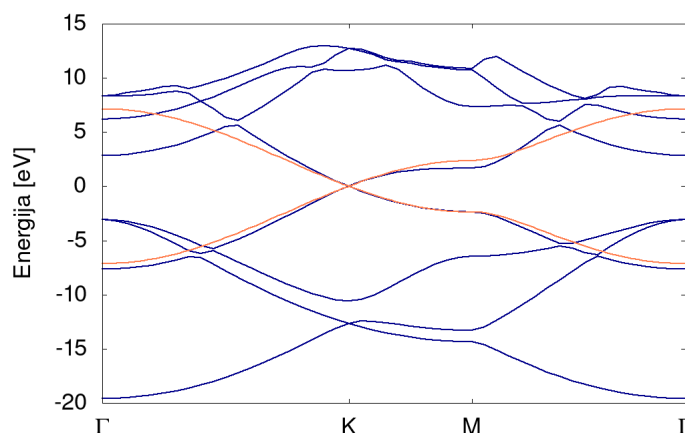
gdje indeks n označava indeks vrpce i u modelu čvrste veze se može odnositi na jednu od dvije π vrpce. Slika 3. pokazuje gustoću stanja dobivenu unutar modela čvrste veze. Ističu se spomenuti VHS na $\varepsilon \approx 2.4eV$ i iščezavajuća gustoća stanja u Diracovoj točki.

4.1 Usporedba s DFT strukturom vrpce

U DFT-u 2D periodični sustav kao što je grafen, modeliramo dodajući vakuum u treću dimenziju. Komplicirani efekti gibanja 'dubokih' valentnih elektrona na atomu i njegove jezgre su zamijenjeni efektivnim potencijalom, odnosno pseudopotencijalom. Takav pristup eliminira stanja elektrona koji su usko vezani uz jezgru, čime su zanimljiva stanja, stanja valentnih elektrona opisana pseudo-valnom funkcijom s manje čvorova jer ne mora paziti na ortogonalnost na valne funkcije elektrona na istom atomu jer su oni 'smrznuti'. Upravo opisani problem moguće je tako preformulirati ukoliko prihvatimo Born-Oppenheimer aproksimaciju. Naime, ako u adijabatskom DFT-u osnovno stanje

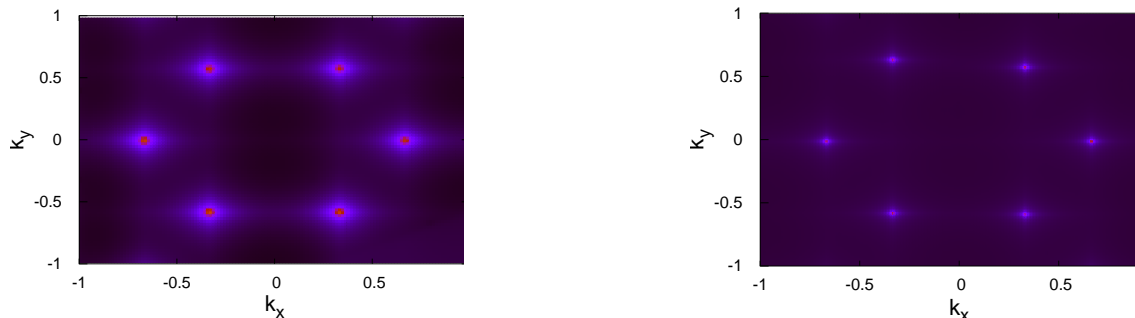


Slika 4. Gustoća stanja i elektronska struktura vrpce grafena dobiveni DFT-om



Slika 5. Usporedba DFT i TBA strukture vrpce

sustava dobijemo rješavanjem Schrödingerove jednačbe za interagirajuće elektrone koji se gibaju u fiksnom potencijalu smrznutih iona, zapravo promatramo statičku rešetku. Slika 4. pokazuje strukturu vrpce grafena dobivenu u DFT-u. Možemo opet prepoznati Dirakovu točku. DFT nam omogućuje da kvantitativno izračunamo parametar preskakanja iz modela čvrste veze (t). Samo je potrebno podesiti DFT i model čvrste veze da se slažu u K točki. Slika 5. pokazuje takvu situaciju koja je postignuta za $t = 2.38$ eV. Gustoću stanja u DFT-u možemo dobiti koristeći prethodnu formulu i energije dobivene izračunom strukturom vrpce. Na slici 4. možemo uočiti VHS na $\epsilon \approx 1.6$ eV. Položaj VHS-a se ne poklapa u modelu čvrste veze i u DFT -u.



Slika 6. Fermijeva površina grafena, u TBA i DFT modelima

5 Fermijeva površina

Fermijeva površina u recipročnom prostoru pokazuje granicu između popunjenih i slobodnih elektronskih stanja. Gledajući u elektronsku strukturu vrpce, već možemo zaključiti o njenom izgledu. Njen izgled određuju točke u kojima Fermijeva energija sječe pojedinu vrpcu. Na primjer, gledamo li strukturu vrpce dobivenu u TBA i Fermijevu energiju na 0 eV, vidimo da se sjecište događa samo u K točkama Brillouinove zone. Dakle, pogledamo li $k_x - k_y$ ravninu, imati ćemo šest točaka u kojima je potrebno odvojiti popunjen od praznih stanja, zbog čega pripadna Fermijeva površina izgleda kao na slici 6. Matematički takav uvjet možemo provjeriti s delta funkcijom $\sum_n \delta(\epsilon_F - \epsilon_{\vec{k},n})$ gdje je ostavljena rezolucija po k vektorima, a sumirano je po svim vrpcama na zadanom k-vektoru.

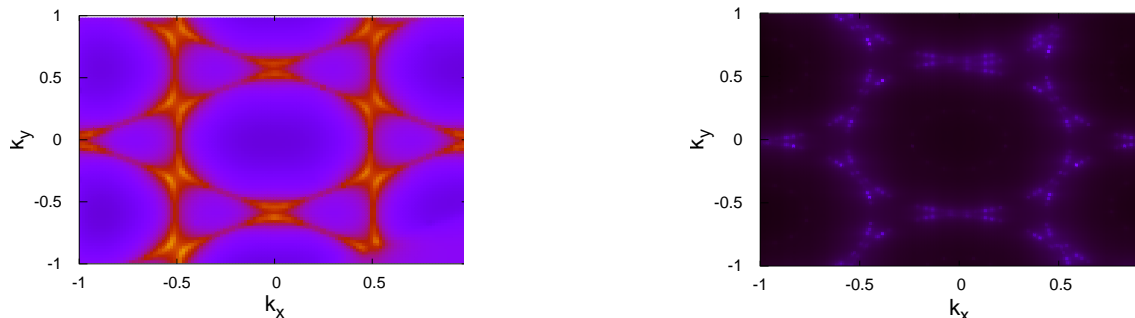
DFT-om dobijemo nešto više vrpce, ali za Fermijevu energiju od 0 eV, ponovno postoji samo jedno sjecište s vrpcom pa dobivamo istu površinu kao u modelu čvrste veze.

5.1 Utjecaj dopiranja na Fermijevu površinu

Dopiranje elektronima podiže Fermijev nivo. Zanima li nas malo dopiranje, prije promatrana elektronska struktura u aproksimaciji čvrste veze, je sada s Fermijevom energijom presječena na dva mjesta, što bi se na Fermijevoj površini vidilo kao krug oko K točke, ali se ovdje ne prikazuje takva situacija. Dopiramo li grafen toliko da Fermijeva energija bude jednaka Van-Hove singularitetu, Fermijev nivo sječe gornju vrpcu u gotovo cijelom zaravnatom djelu disperzije zbog čega Fermijeva površina poprima oblik trokuta oko K točaka.

Na slici 7. vidimo usporedbu Fermijevih površina na energiji Van-Hove singulariteta dobivenih u modelu čvrste veze i DFT-u. Osim iznosa samog Van-Hove singulariteta, razlike dolaze od većeg broja vrpce koje se dobiju unutar DFT-a. Oko Γ točke, nastaje prsten koji dolazi od parabolične vrpce, a u M točki doprinos VHS-a.

Dopiranje grafena u praksi se ostvaruje dodavanjem atoma cezija s donje i gornje



Slika 7. Fermijeva površina grafena dopiranog do VHS-a u TBA i DFT modelima

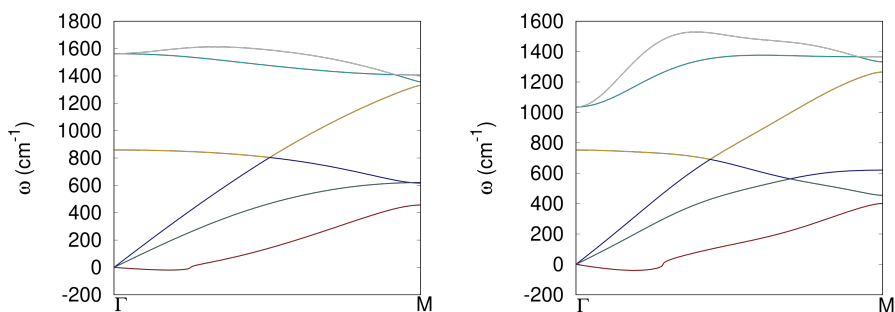
strane grafenske ravnine [5].

6 Disperzija fonona

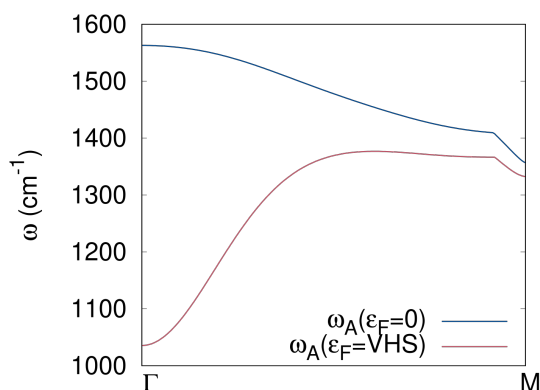
Disperziju fonona možemo najlakše izračunati koristeći Newtonove jednadžbe gibanja za tijela povezana oprugama. Unutar adijabatskog DFT-a, disperziju fonona možemo dobiti dijagonalizacijom dinamičke matrice. Dinamička matrica daje za svaki atom promjenu sile kojom djeluje na svoje susjede radi njihovog odmaka iz ravnotežne pozicije. Odnosno, derivaciju sile po odmaku iz ravnoteže. Svojevrsne vrijednosti dinamičke matrice su fononske frekvencije. Spektar dobiven u adijabatskom DFT-u vidimo na Slici 8. Tri akustičke grane i tri optičke odgovaraju longitudinalnim, transversalnim vibracijama i vibracijama izvan ravnine. Optičke vibracije možemo označiti kraticama LO, TO i ZO za longitudinalne, transversalne i vibracije izvan ravnine grafena. Možemo vidjeti da su dvije najviše optičke grane degenerirane u Γ točki. Dopiranje sustava mijenja fononske frekvencije. Na slici 9. vidimo usporedbu predzadnje optičke grane u dopiranom i nedopiranom sustavu. U Γ točki u dopiranom sustavu vidimo da dolazi do Kohnove anomalije, odnosno, frekvencija naglo pada približavanjem Γ točki i za fononski mod kažemo da je 'mekan'. Energija potrebna za pobuditi taj mod u dugovalnoj granici je jako malena, odnosno, mod se pojavljuje u obliku 'smrznutog' pomaka iona. Adijabatski DFT, kako vidimo, daje frekvenciju 1050 cm^{-1} . Eksperimentalno je, mjerenjem Raman raspršenja, dobiveno 1535 cm^{-1} [5], što ukazuje na netočnost rezultata DFT-a koji koristi adijabatsku aproksimaciju.

6.1 Kohnova anomalija

Vibracije atoma u metalu, fononi koji stvaraju određene promjene gustoće naboja, interagiraju s elektronima. Međutim, ta Coulombska interakcija je zasjenjena reorganizacijom elektrona, što smanjuje njenu dugogosežnost. Takav potencijal rješenje je zasjenjene Poissonove jednadžbe i umnožak je Coulombskog i eksponencijalno padajućeg člana te



Slika 8. Disperzija fonona nedopiranog i dopiranog grafena, dobivene iz adijabatskog DFT računa



Slika 9. Usporedba E_{2g} optičke fononske grane nedopiranog i dopiranog grafena, dobivene iz adijabatskog DFT računa

se naziva Yukawin potencijal. Već spomenuta elektronska sposobnost zasjenjenja, nije kontinuirana funkcija valnog broja potencijala, već ima singularitet na valnom broju koji je određen samo izgledom Fermijeve površine. Povratna sila vibracija rešetke uzrokovana je Coulombskim potencijalom, međutim, s obzirom na njegovu renormalizaciju u prisutstvu elektrona, dolazi i do renormalizacije fononske frekvencije. Diskontinuitet u višedimenzionalnoj, a divergencija u jednodimenzionalnoj elektronskoj funkciji odgovora χ_0 govori nam da elektroni uspješno zasjene Coulombski potencijal i tako reduciraju vibraciju rešetke. Zbog toga se takav singularitet očituje i u fononskoj disperziji koja je na tom valnom broju smanjena. Jedan od najvažnijih načina utjecaja Fermijeve površine na svojstva metala je upravo kroz elektronsku sposobnost zasjenjenja. Fononi danog valnog broja stvaraju potencijal kojega elektroni pokušavaju zasjeniti, tako da ioni efektivno interagiraju kroz takav zasjenjeni potencijal. Kohn je pokazao da se diskontinuiteti u elektronskoj funkciji odgovora mogu uočiti u fononskom spektru [4]. Međutim, mjeriti izgled Fermijeve površine iz fononskog spektra nije jednostavno jer su anomalije u spektru za većinu metala slabo izražene.

6.2 Fononska vlastita energija

Komplicirani problem interagirajućeg sustava možemo riješiti računom smetnje [10]. Zamislamo da imamo Hamiltonian koji je moguće podijeliti na dva djela

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (13)$$

gde je \hat{H}_1 interakcija među česticama, a \hat{H}_0 kinetički član. U slici interakcije, može se izračunati operator vremenske evolucije, odnosno operator koji evoluira valnu funkciju koja u slici interakcije zadovoljava vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi_I(t)\rangle}{\partial t} = e^{i\hat{H}_0 t} \hat{H}_1 e^{-i\hat{H}_0 t} |\Psi_I(t)\rangle \equiv \hat{H}_1(t) |\Psi_I(t)\rangle \quad (14)$$

Riješiti ovu jednadžbu znači da smo pronašli operator evolucije za koji vrijedi

$$|\Psi_I(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi_I(0)\rangle \quad (15)$$

Opći oblik rezultata za takav operator je

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^{t_1} dt_n T [\hat{H}_1(t_1) \cdots \hat{H}_1(t_n)] \quad (16)$$

gdje operator vremenskog poretka T osigurava da vremenske varijable rastu prema lijevo. Primjena računa smetnje sada omogućuje da djelovanjem ovakvog operatora na poznato osnovno stanje koje je rješenje neinteragirajućeg sustava, uspijemo izračunati matrični element nekog konkretnog operatora u Heisenbergovoj slici i egzaktном osnovnom stanju, odnosno

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{O}_H(t) | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} &= \frac{1}{\langle \Phi_0 | \hat{U}(\infty, -\infty) | \Phi_0 \rangle} \\ &\times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \langle \Phi_0 | T [\hat{H}_1(t_1) \cdots \hat{H}_1(t_n) \hat{O}_I(t)] | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (17)$$

Dakle, s desne strane jednadžbe imamo beskonačni red matričnih elemenata. Korisno je zapitati se, hoće li neki od njih biti nula. U drugoj kvantizaciji, matrični će element biti nula ukoliko se ne uravnoteži broj operatora stvaranja i poništenja. Prvi operator u kojemu je to zadovoljeno zovemo Greenova funkcija

$$iG_{\alpha\beta}(x, x') = \frac{\langle \Psi_0 | T [\hat{\psi}_{H\alpha}(x) \hat{\psi}_{H\beta}^\dagger(x')] | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (18)$$

Račun smetnje nam omogućuje da Greenovu funkciju zapišemo pomoću slobodnih Greenovih funkcija

$$iG_{\alpha\beta}^0(x, x') = \langle \Phi_0 | T [\hat{\psi}_{I\alpha}(x) \hat{\psi}_{I\beta}^\dagger(x')] | \Phi_0 \rangle \quad (19)$$

jer se u operativnom izrazu za razvoj Greenove funkcije, pojavljuje po jedna slobodna Greenova funkcija na početku i na kraju

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = G_{\alpha\beta}^0(x, x') + \sum_{\lambda\lambda'} \int dx_1 dx_1' G_{\alpha\lambda}^0(x, x_1) \pi_{\lambda\lambda'}(x_1, x_1') G_{\lambda'\beta}^0(x_1', x') \quad (20)$$

gdje objekt koji je označen sa π zovemo vlastita energija i on sadrži sve ono što donose efekti interakcije i što razlikuje slobodnu Greenovu funkciju od one s interakcijom. Vlastita energija izravno daje promjenu disperzije neinteragirajućih čestica zbog interakcija i uvodi disperziju

$$\varepsilon_k \rightarrow (\varepsilon_k + \text{Re } \tilde{\pi}(k)) + i \text{Im } \tilde{\pi}(k) \quad (21)$$

koja je dana njenim imaginarnim dijelom.

U ovom radu, zanima nas elektron-ion interakcija, a tražimo korekciju fononskih energija. Greenova funkcija zapravo je fononski propagator, a vlastita energija je vlastita energija fonona uslijed elektron-fonon vezanja. Izraz prema kojem možemo izračunati vlastitu energiju je

$$\pi_v(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{nm\mathbf{k}} |g_{nm}^v(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \frac{f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega + i\eta + \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \quad (22)$$

gdje je g označena elektron-fonon konstanta vezanja. Ona ovisi o valnom vektoru i energiji fonona i elektrona. Navedenom izrazu potrebno je oduzeti statički doprinos fononskoj vlastitoj energiji kako bi se izbjeglo dvostruko brojanje. Vlastita energija ima dva doprinosa; adijabatski, koji opisuje interakciju fonona i elektrona radi statičke elektron-fonon interakcije i neadijabatski, koji uvodi doprinose dinamičkih elektron-fonon interakcija. S obzirom da u DFT-u možemo izračunati adijabatsku fononsku frekvenciju, treba oduzeti dio vlastite energije s $\omega = 0$. U prvoj aproksimaciji, možemo uzeti da je konstanta vezanja g , zbilja konstanta, neovisna o valnom vektoru. Konačni izraz onda glasi

$$\tilde{\pi}_v(\mathbf{q}, \omega) \equiv \pi_v(\mathbf{q}, \omega) - \pi_v(\mathbf{q}, 0) \quad (23)$$

$$= g_v^2 \sum_{nm\mathbf{k}} \left[\frac{f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega + i\eta + \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} - \frac{f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right] \quad (24)$$

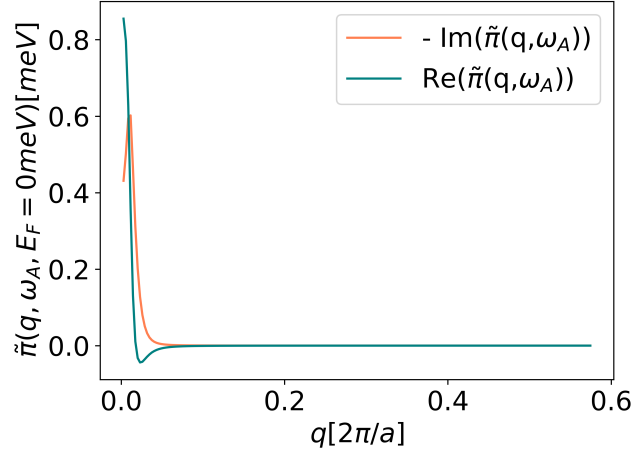
$$= g_v^2 [\chi_0(\mathbf{q}, \omega) - \chi_0(\mathbf{q}, 0)] \quad (25)$$

S χ_0 je označena funkcija odgovora elektrona. Realni dio vlastite energije pomiče adijabatske frekvencije. Zato korigiranu fononsku frekvenciju računamo prema izrazu

$$\omega_{NA}^2 = \omega_A^2 + 2\omega_A \text{Re}(\tilde{\pi}(\omega_A)) \quad (26)$$

što za male razlike između neadijabatske i adijabatske frekvencije fonona možemo aproksimirati izrazom

$$\omega_{NA} = \omega_A + \text{Re}(\tilde{\pi}(\omega_A)) \quad (27)$$



Slika 10. Realni i imaginarni dio vlastite energije nedopiranog grafena

Brzina raspada fonona definirana je kao

$$\Gamma_v = -2Im(\tilde{\pi}) \quad (28)$$

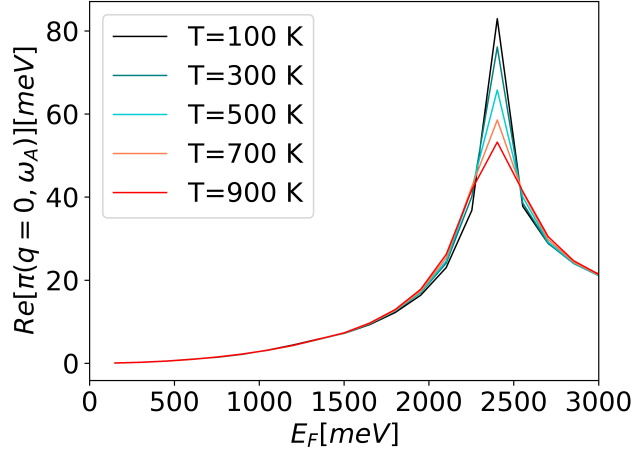
Na slici 10. možemo vidjeti iznose neadijabatske fononske vlastite energije u slučaju nedopiranog, odnosno intrinzičnog, grafena.

6.3 Neadijabatska korekcija

Korekcija je potrebna ukoliko je energija fonona ω usporediva s energijom elektronskih prijelaza. Grafen ima energiju optičkih fonona $\omega = 200$ meV-a u Γ točki što je usporedivo s Fermijevom energijom dopiranog grafena. Ta približna vrijednost iznosa Fermijeve energije i energije optičkih fonona, podrazumijeva da Born-Oppenheimer aproksimacija više nije važeća. Neadijabatski efekti su stoga važni samo za optičke modove. Važan parametar koji određuje hoće li takva korekcija biti značajna je i jačina elektron-fonon vezanja, a ono je najjače u dvije optičke grane LO i TO na $\vec{q} = 0$ i oko K točke [6]. Energetski je najpovoljnije da upravo ti modovi omoguće elektronske prijelaze, koji se za mali doping odvijaju oko K točke gdje Fermijev nivo sječe π vrpce. Dakle, na kružnici oko K točke, unutar iste vrpce.

Želimo li pogledati granicu jako malih valnih brojeva, što je radi dugovalne prirode svjetlosti mjerljivo unutar Raman spektroskopije, gornji izraz za vlastitu energiju svodi se na dva doprinosa, ovisno o tome pripadaju li energije u nazivniku istoj vrpce ili ne. Za energije s $n=m$, odnosno, energije iz iste vrpce, dobivamo izraz sličan gustoći stanja

$$\tilde{\pi}_{intra}(\vec{q} = 0, \omega_A) = -g^2 \frac{\omega}{\omega + i\eta} \sum_{\vec{k}, n} \frac{\partial f(\epsilon_{n, \vec{k}})}{\partial \epsilon_{n, \vec{k}}} \quad (29)$$



Sika 11. Realni dio vlastite energije fonona na $q = 0$

jer je doprinos proporcionalan derivaciji Fermijeve raspodjele na konačnoj temperaturi. Taj, unutarvrpčani (intraband) doprinos puno je veći od međuvrpčanog (interband, $n \neq m$) jer je razlika u energiji između dvije π vrpce prevelika da bi je elektroni u interakciji s fononima mogli prijeći. Međuvrpčani doprinos glasi

$$\tilde{\pi}_{inter}(\vec{q} = 0, \omega_A) = -g^2 \sum_{\vec{k}, n \neq m} \frac{\omega}{\epsilon_{n,\vec{k}} - \epsilon_{m,\vec{k}}} \frac{f(\epsilon_{n,\vec{k}}) - f(\epsilon_{m,\vec{k}})}{\epsilon_{n,\vec{k}} - \epsilon_{m,\vec{k}} + \omega + i\eta} \quad (30)$$

i značajan može biti samo u blizini K točke gdje se vrpce dotiču.

U boljoj aproksimaciji za konstantu vezanja, možemo reći da je g proporcionalna gustoći stanja, odnosno, da raste s energijom do VHS-a i zatim opada. Na valnom vektoru $q = 0$ i energiji $\epsilon_F = 0.2$ eV, DFT izračun daje konstantu vezanja $g^2 = 0.036$ eV² [7], zbog čega možemo uzeti da je njena ovisnost o energiji

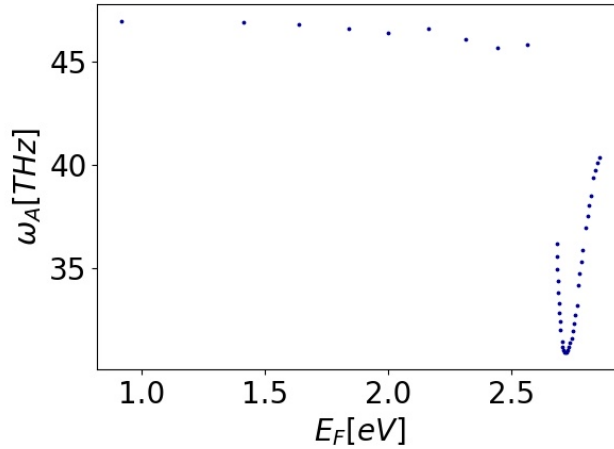
$$g(\epsilon_F)^2 = g(0)^2 N \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_F) \quad (31)$$

gdje je N norma.

Dakle, za granicu $q = 0$, realni dio vlastite energije izgleda kao na slici 11. Povećanje temperature smanjuje oštrinu vrha 'delta' funkcije, a u granici $T=0$ K, umjesto Fermijeve distribucije imali bismo derivaciju $\Theta(\epsilon - \epsilon_F)$ funkcije, a zbog toga i pravu divergenciju na Fermijevoj energiji.

6.4 Utjecaj dopiranja na fononski spektar

Dopiranjem, visoke optičke fononska grana koja odgovara E_{2g} modu u Γ točki postaje mekša. To se događa radi promjene Fermijeve površine. Njena topologija se promjeni



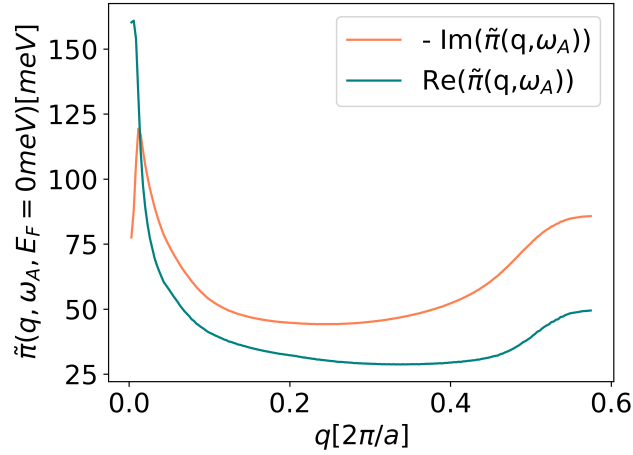
Slika 12. Ovisnost frekvencije E_{2g} optičkog moda o Fermijevoj energiji za $\mathbf{q}=0$, dobivena iz adijabatskog DFT-a

dopiramo li grafen do VHS-a jer se ona pretvori u heksagon koji povezuje susjedne M točke čime se stvaraju trokuti oko K točaka. Kao rezultat, omogućeno je raspršenje elektrona unutar ravnih dijelova π vrpce, što dovodi do mekšanja fononskih modova u Γ točki. Na slici 12. možemo vidjeti anomaliju E_{2g} fononskog optičkog moda do koje dolazi dopiranjem sustava, što je rezultat dobiven adijabatskim DFT-om. Fononska frekvencija naglo pada za iznos dopiranja koji odgovara energiji VHS-a.

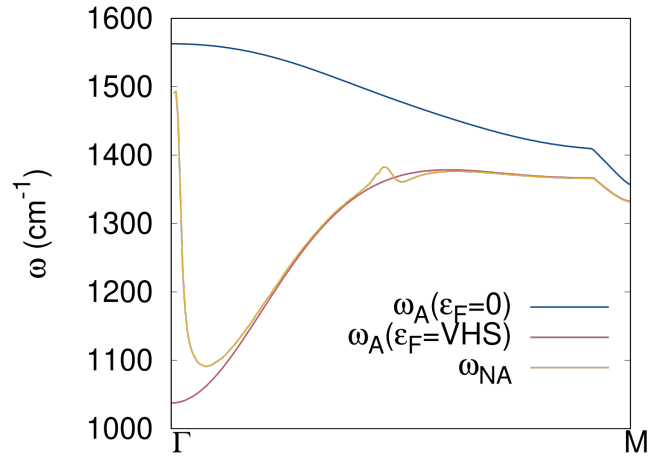
DFT izračun nam daje vrijednost konstante vezanja $g(q = 0, E = VHS)^2 = 0.272eV^2$. S njom možemo izračunati fononsku vlastitu energiju te njezin realni i imaginarni dio vidjeti na slici 13. gdje je zanemarena ovisnost konstante vezanja g o valnom vektoru q , zbog čega se vrijednosti vlastite energije na $q = 0$ i energiji VHS-a ne poklapaju egzaktno na slikama 11 i 13.

Neadijabatska korekcija na frekvencije fononske grane na kojoj je u DFT izračunu bila vidljiva Kohnova anomalija može se dobiti s prethodno izračunatom vlastitom energijom fonona. Rezultat računamo prema izrazu (27) i možemo vidjeti (slika 14.) značajnu renormalizaciju na $q = 0$. Korekcija podiže fononsku frekvenciju za više od 400 cm^{-1} što je velika korekcija koja će se odraziti u izračunu ukupnog elektron-fonon vezanja. To je lako razumjeti sjetimo li se izraza $\lambda \sim \frac{1}{\omega^2}$. Također, samim time će korigirati visoke temperature prijelaza u supravodljivo stanje [13].

Fononi su kvazičestice te konačno vrijeme njihova života određeno imaginarnim dijelom vlastite energije. Brzina raspada tih fonona je velika je je na skali fononskih energija, 100 meV zapravo puno. Spektralna funkcija fonona sastoji se od dobro definiranog maksimuma na korigiranoj frekvenciji fonona, čija je puna širina na pola maksimuma proporcionalna imaginarnom djelu vlastite energije.



Slika 13. Realni i imaginarni dio vlastite energije grafena dopiranog do VHS-a



Slika 14. Neadijabatska korekcija fononskog spektra

7 Zaključak

Provedena je usporedba DFT i TBA rezultata za strukturu vrpce, elektronsku gustoću stanja, Fermijevu površinu i fononsku disperziju. Struktura vrpce se podudara u blizini K-točki, odnosno za raspon energija $\pm 3eV$. Usporedbom gustoći stanja DFT-a i TBA vidimo da se položaj VHS-a malo razlikuje u ta dva modela (TBA: 2400 meV-a, DFT:1600 meV-a). Fermijeve površine razlikuju se radi prisutstva većeg broja vrpce u DFT izračunu, ali u oba slučaja vidimo da se dopiranjem Dirakovi stošci 'napune' što vodi do kružnica, a potom trokuta oko K točka. Takvu topološku promjenu Fermijeve površine zovemo Lifshitzovim prijelazom i on vodi do zanimljivih efekata u fononskoj disperziji, npr., promjena faznog prostora za elektron-fonon raspršenje, što mijenja dinamiku

fonona. Fononska disperzija grafena dobivena je DFT izračunom. Fononska disperzija dopiranog grafena razlikuje se u LO grani, gdje se u Γ točki vidi mekšanje moda, odnosno Kohnova anomalija. Neadijabatske efekte ovdje je bitno uzeti u obzir radi sličnosti energetske skale elektronskih prijelaza i fononske dinamike pa je na uočenu Kohnovu anomaliju dodana neadijabatska korekcija koja značajno mijenja disperziju u Γ točki. Born - Oppenheimer aproksimacija nije uvijek važeća i treba biti oprezan i provjeriti vrijede li njene pretpostavke u promatranom sustavu. Možemo si zamisliti da u grafenu E_{2g} fononske vibracije uzrokuju oscilacije Dirakovih konusa u recipročnom prostoru te da elektroni te promjene ne slijede adijabatski, odnosno, trenutno. Interakcija fonona i elektrona više nije statička, nego dinamička. Takvo ponašanje vodi do otvrđivanja fononskog moda, što je upravo ono što je ovdje i pokazano. Za kraj, potrebno je istaknuti da bi ovakve velike neadijabatske korekcije fononskog spektra mogle utjecati za ostala fizikalna svojstva određena elektron-fonon interakcijom, kao što su npr. supravodljivost, termalna vodljivost i električna mobilnost.

Literatura

- [1] Novko Dino, *Nonadiabatic coupling effects in MgB₂ reexamined*, Phys. Rev. B **98**, 041112 (2018)
- [2] Giustino Feliciano, *Electron-phonon interactions from first principles*, Rev. Mod. Phys. **89**, 015003 (2017)
- [3] Caudal N., Saitta A. M., Lazzeri M., Mauri F., *Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **75**, 115423 (2007)
- [4] Piscanec S., Lazzeri M., Robertson J., Ferrari A.C., Mauri F., *Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects* Phys. Rev. B **75**, 035427 (2007)
- [5] Saitta A.M., Lazzeri M., Calandra M., Mauri F., *Giant Nonadiabatic Effects in Layer Metals: Raman Spectra of Intercalated Graphite Explained*, Phys. Rev. Lett. **100**, 226401 (2008)
- [6] Zhao W., Tan P.H., Liu J., Ferrari A.C., *Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl₃: Raman Determination of Fermi Level, Layer by Layer Decoupling, and Stability*, Journal of the American Chemical Society **133**, 5941 (2011)
- [7] Chacón-Torres J. C., Ganin A. Y., Rosseinsky M. J., Pichler T., Phys. Rev. B **86**, 075406 (2012)
- [8] Chacón-Torres J. C., Wirtz L., Pichler T., *Raman spectroscopy of graphite intercalation compounds: Charge transfer, strain, and electron-phonon coupling in graphene layers*, ACS Nano **7**, 9249 (2013).
- [9] Lazzeri M., Mauri F., *Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer*, Phys. Rev. Lett. **97**, 266407 (2006)
- [10] Pisana S., Lazzeri M., Casiraghi C., Novoselov K. S., Geim A. K., Ferrari A. C., Mauri F., *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*, Nature Materials **6**, 198 (2007)
- [11] Howard C. A., Dean M. P. M., Withers F., *Phonons in potassium-doped graphene: The effects of electron-phonon interactions, dimensionality, and adatom ordering*, Phys. Rev. B **84**, 241404 (2011)
- [12] 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)
- [13] Margine E. R., Giustino Feliciano, *Two-gap superconductivity in heavily n-doped graphene: Ab initio Migdal-Eliashberg theory*, Phys. Rev. B **90**, 014518

- [14] Kohn Walter, *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*, Phys. Rev. Lett. **2**, 393 (1959)
- [15] Ehlen N., Hell M., Marini G., Hasdeo E.H., Saito R., Falke Y., Di Santo G., Petaccia L., Profeta G., Grüneis A., *Origin of the flat band in heavily Cs doped graphene*, ACS Nano (just accepted) (2019)
- [16] Piscanec S., Lazzeri M., Mauri Francesco, Ferrari A. C., Robertson, J., *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite*, Phys. Rev. Lett. **93**,185503 (2004)
- [17] Novko Dino, *Dopant-Induced Plasmon Decay in Graphene*, Nano Lett. **17**, 1530-6984, (2017)
- [18] Sadovskii M. V., *Electron – phonon coupling in Eliashberg – McMillan theory beyond adiabatic approximation*, Sov. Phys. JETP **128**: 455 (2019)
- [19] McCann E., Koshino Mikito, *Electronic properties of monolayer and bilayer graphene*, Reports on Progress in physics **76** 5 (2013)
- [20] Alexander L.Fetter, John Dirk Walecka: *Quantum theory of many body systems*
- [21] Denis Sunko: *Napredna koantna mehanika*
- [22] Gerald D. Mahan: *Many particle physics*
- [23] G. Grimvall: *The Electron-Phonon Interaction in Metals*