

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

Prírodovedecká fakulta

**TEÓRIA TESNEJ VÄZBY
ELEKTRONOVEJ ŠTRUKTÚRY
DVOJROZMERNÝCH MATERIÁLOV**

2020

Juraj Mnich

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Prírodovedecká fakulta

**TEÓRIA TESNEJ VÄZBY
ELEKTRONOVEJ ŠTRUKTÚRY
DVOJROZMERNÝCH MATERIÁLOV**

BAKALÁRSKA PRÁCA

Študijný odbor:

Fyzika

Školiace pracovisko:

Ústav fyzikálnych vied

Vedúci záverečnej práce:

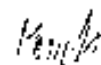
RNDr. Martin Gmitra, PhD.

Košice 2020

Juraj Mních

Čestné vyhlásenie

Týmto vyhlasujem, že som celú prácu vypracoval samostatne s použitím uvedenej literatúry



Juraj Mnich

Podakovanie

Moja vďaka patrí vedúcemu bakalárskej práce RNDr. Martinovi Gmitrovi, PhD. za odbornú pomoc, trpezlivosť a motiváciu pri vedení mojej bakalárskej práce.



Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach
Prírodovedecká fakulta

ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

- Meno a priezvisko študenta:** Juraj Mních
Študijný program: Fyzika (Jednoodborové štúdium, bakalársky I. st., denná forma)
Študijný odbor: Fyzika
Typ záverečnej práce: Bakalárska práca
Jazyk záverečnej práce: slovenský
Sekundárny jazyk: anglický
- Názov:** Teória tesnej väzby elektrónovej štruktúry dvojrozmerných materiálov
Názov EN: Tight-binding electronic structure theory of two-dimensional materials
Cieľ: Výpočet elektrónovej štruktúry pre dvojrozmerné systémy s jedným a viacerými atómami v jednotkovej bunke.
Literatúra: [1] P. Avouris, T. F. Heinz, T. Low, 2D Materials Properties and Devices, Cambridge University Press, 2017 ISBN 978-1-107-16371-3.
[2] J. Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids, Volume 2, Springer-Verlag, 2009 ISBN 978-3-540-85315-2.
[3] E. Kaxiras, Atomic and electronic structure of solids, Cambridge University Press, 2003 ISBN 9780521523394.
[4] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge Press, 2004 ISBN 9780521782852.
[5] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods, Cambridge Press, 2006 ISBN 9780521815918.
- Anotácia:** Dvojrozmerné materiály predstavujú základné stavebné elementy tzv. vertikálnych heteroštruktúr s novými exotickými materiálovými vlastnosťami. Prototypom dvojrozmerného materiálu je grafén a nedávno objavené ďalšie materiály ako silicén, germanén, stanén, bismutén [1]. Jeden zo základných teoretických prístupov k štúdiu elektrónových vlastností predstavujú aproximatívne metódy tesnej väzby [2] a metódy založené na prvých princípoch [3,4].
- Poznámka:** Absolvent počas štúdia nadobudne teoretické vedomosti a praktické skúsenosti s numerickými a analytickými prístupmi pre výpočet elektrónovej štruktúry.
- KLúčové slová:** Teória elektrónovej hustoty, numerické výpočty, metóda tesnej väzby, materiálový výskum, nanotechnológia.
- Vedúci:** RNDr. Martin Gmitra, PhD.
Ústav : ÚFV - Ústav fyzikálnych vied
Riaditeľ ústavu: prof. RNDr. Peter Kollár, DrSc.
Spôsob sprístupnenia elektronickej verzie práce: bez obmedzenia
Dátum schválenia: 09.10.2019

prof. RNDr. Peter Kollár, DrSc.
riaditeľ ústavu

Abstrakt

Bakalárska práca pojednáva o výpočte elektrónových vlastností pomocou metódy tesnej väzby. Hlavným záujmom bolo štúdium disperznej relácie energie a hustoty stavov. Pomocou uvedených teoretických úvah a metód sme dospeli k výsledným vzťahom potrebných na výpočet elektrónových vlastností ľubovoľného systému. Analyzovali sme postupy, ktorými je možné získať požadované výsledky. Teoreticky odvodené postupy sme následne aplikovali na dvojrozmerný materiál – grafén. Kľúčovou metódou bola metóda tesnej väzby, ktorá bola aplikovaná pri odvodzovaní vzťahov disperznej relácie energie v rôznych úrovniach aproximácie. Takto získané vzťahy boli využité pri analýze hustoty stavov. Výpočty boli vykonané prostredníctvom výpočtovej techniky a porovnanie výsledkov prezentované vo forme grafov.

Kľúčové slová: *metóda tesnej väzby, hustota stavov, grafén, spektrálna funkcia*

Abstract

The bachelor thesis deals with electronic structure calculations using tight-binding method. The main interest has been devoted to study dispersion relation and density of states. Based on introduced theoretical ideas and methods we obtain general formulas used to describe electronic properties of a general system. The calculation procedures were analyzed in detail. Theoretically achieved background was applied to study two-dimensional material – graphene. Essential method used to describe its dispersion relations was tight-binding method on different level of approximation. Obtained relations were used to calculate and analyze density of states. Calculations were supported by means of computer and results are presented in the form of figures.

Keywords: *tight-binding method, density of states, graphene, spectral function*

Obsah

Zoznam skratiek a značiek	7
Úvod	8
1 Metóda tesnej väzby	9
1.1 Blochove stavy	9
1.2 Superpozícia atómových orbitálov	13
1.3 Výpočet energie <i>s</i> -väzieb	13
1.4 Disperzné relácie energie pre jednoduché 1D, 2D a 3D kryštály	15
1.5 <i>M</i> atómov v elementárnej bunke	17
2 Grafén	19
2.1 Atóm uhlíka a typy hybridizácie	19
2.2 Štruktúra grafénu	20
2.3 Metóda tesnej väzby pre grafén	22
2.4 Metóda tesnej väzby pre druhé najbližšie susedné atómy	27
3 Hustota stavov	31
3.1 Využitie disperznej relácie	31
3.2 Definícia a výpočet hustoty stavov	31
3.3 Lineárna štvorstenová metóda	34
3.4 Trojuhelníková metóda pre dvojrozmernú Brillouinovu zónu	35
3.5 Spektrálna funkcia	39
Záver	42

Zoznam skratiek a značiek

LCAO	linear combination of atomic orbitals (lineárna kombinácia atómových orbitálov)
BZ	prvá Brillouinová zóna
Γ	stred Brillouinovej zóny
\mathbf{K}, \mathbf{K}'	rohové body Brillouinovej zóny
M	stred hrany Brillouinovej zóny
Å	Angström ($1\text{Å} = 10^{-10} m$)
eV	elektrónvolt ($1\text{eV} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} J$)
c	rýchlosť svetla ($c \approx 3 \cdot 10^8 m$)
m_e	hmotnosť elektrónu ($m_e \approx 9,11 \cdot 10^{-31} kg$)
\hbar	redukovaná Planckova konštanta ($\hbar \approx 1,05 \cdot 10^{-34} Js$)
∇	nabla operátor

Úvod

Exaktné riešenie Schrödingerovej rovnice mnohočasticového systému nemusí byť jednoduché. Problém zvyčajne narastá so zvyšujúcim sa počtom častíc, pričom po prekročení určitého množstva navzájom interagujúcich častíc nám nepomôže ani výpočet prostredníctvom v súčasnosti najvyspelejšej výpočtovej techniky. Preto je výhodné pozrieť sa na spôsob, ako využiť rozmiestnenie jednotlivých častíc v systéme za účasti periodicity a symetrie, a vhodných aproximácií pre redukciu mnohočasticového problému.

Základnou aproximačnou metódou, ktorú budeme v celej práci používať, je metóda tesnej väzby, pri ktorej sa berie do úvahy len vplyv najbližších susedných orbitálov na skúmaných atómoch. Celý systém sa rozdelí, ak je to možné, na elementárne bunky, ktoré sa periodicky opakujú v celom objeme systému. Následne môžeme celý systém opísať prostredníctvom analýzy jednej elementárnej bunky pomocou metódy tesnej väzby a použitím Blochovej teóremy.

Takto získané výsledky môžeme ďalej skúmať a umožnia nám lepšie porozumieť vlastnostiam skúmaného materiálu. V práci sa zameriame na výpočet pásmovej štruktúry a hustoty stavov grafénu, ktorý predstavuje základný dvojrozmerný kryštál. Jednotlivé výpočty vykonáme s rôznou presnosťou, prípadne aj rôznymi metódami a získané výsledky navzájom graficky porovnáme.

Kapitola 1

Metóda tesnej väzby

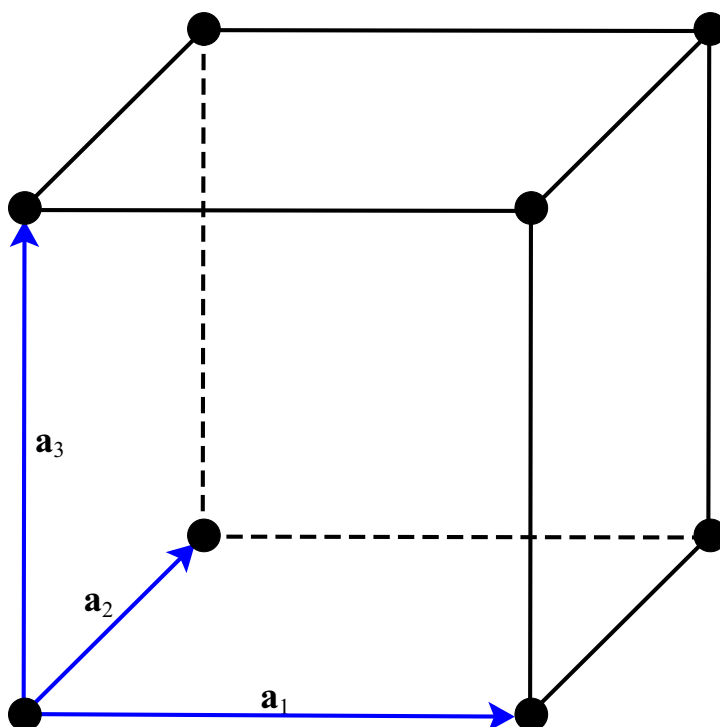
Vo fyzike tuhých látok sa často stretávame s problémom, pri ktorom potrebujeme študovať správanie sa veľkého systému atómov, ktoré môžu navzájom interagovať. Pri malých systémoch si vystačíme s exaktným počítaním vlnovej funkcie. Tento prístup sa stáva veľmi výpočtovo náročným pri zväčšujúcom sa počte atómov v systéme. Preto je výhodné použiť poloempirickú metódu tesnej väzby, príbuzná metóde lineárnej kombinácie atómových orbitálov (LCAO, z angl. linear combination of atomic orbitals) používaná v chémii, pri ktorej sa zavádzajú parametre charakterizujúce interakciu jednotlivých elektrónov v systéme. Ich hodnoty sa zväčša určia porovnaním s experimentom. Vlnová funkcia sa hľadá v tvare superpozície vlnových funkcií izolovaných atómov. Metóda tesnej väzby sa používa na výpočet elektrónovej pásmovej štruktúry kryštálov, ktorej vlnová funkcia podlieha Blochovej teoréme.[1]. Je to jednoelektrónová metóda ponúkajúca v mnohých prípadoch kvalitatívne správny fyzikálny opis.

1.1 Blochove stavy

Uvažujme kryštál v trojrozmernom priestore. Pri jeho skúmaní si môžeme všimnúť určitú periodicitu v umiestnení jednotlivých atómov. Najmenšia jednotka, duplikovaním ktorej môžeme vyplniť celý objem kryštálu, sa nazýva elementárna alebo primitívna bunka a objekt zložený z týchto buniek nazývame Bravaisova mriežka. Na správne určenie primitívnej bunky slúžia 3 Bravaisove kritéria [2] :

1. Symetria elementárnej bunky sa musí zhodovať so symetriou celej štruktúry.
2. V elementárnej bunke musí byť maximálny počet pravých uhlov.

3. Elementárna bunka musí nadobúdať čo najmenší objem.



Obr. 1.1: **Znázornenie primitívnej bunky.** Kubická primitívna bunka s vyznačenými vektormi primitívnej bunky \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 a \mathbf{a}_3 .

Primitívnu bunku môžeme opísať troma vektormi, ktoré budeme označovať \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Vektor smerujúci dovnútra jednej elementárnej bunky nazveme \mathbf{r} . Na obrázku 1.1 je zobrazená najjednoduchšia primitívna kubická bunka s vyznačenými vektormi primitívnej bunky.

Lineárnou kombináciou týchto vektorov dostaneme mriežkový vektor \mathbf{R} , ktorý spája všetky ekvivalentné body v kryštáli.

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (1.1)$$

Pre naše potreby je ale výhodnejšie pracovať v recipročnom priestore. Základnými vektormi sú recipročné primitívne vektory v tvare

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (1.2)$$

Zvyšné vektory dostaneme cyklickou zámenou indexov. Rovnakým spôsobom ako pri reálnom priestore 1.1 definujeme mriežkový vektor recipročného priestoru:

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i, \quad m_i \in \mathbb{Z}. \quad (1.3)$$

Dôležitým dôsledkom takto zadaných mriežkových vektorov je platnosť nasledujúcich rovníc:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} \cdot \mathbf{G} &= 2\pi l \\ e^{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{G}} &= 1, \end{aligned} \quad (1.4)$$

kde $l = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3$ je vždy celé číslo. Použitím vzťahu (1.4) dokážeme ľubovoľnú funkciu f premennej \mathbf{r} , ktorá spĺňa podmienku periodicity, zapísať ako Fourierovú transformáciu funkcie f s premennou \mathbf{G} :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{G}} f(\mathbf{G}). \quad (1.5)$$

Pozrime sa teraz na dôsledky Blochovej teóremy a využitie vzťahu (1.5).

Veta 1.1 (Blochova teórema) *Ak potenciál hamiltoniánu jednej častice nadobúda translačnú periodicitu v tvare*

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

potom vlnová funkcia jednej častice má až na fázový faktor rovnakú periodicitu

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Ekvivalentná formulácia Blochovej teóremy požaduje, aby vlnová funkcia jednej častice mala tvar

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \\ u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Na jej dôkaz využijeme operátor translácie $\hat{T}_{\mathbf{R}}$, ktorý zmení argument funkcie, na ktorú pôsobí o $-\mathbf{R}$, čiže $\hat{T}_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Tento operátor komutuje s operátorom kinetickej energie a zároveň aj s operátorom potenciálnej energie (ak potenciál spĺňa rovnicu (1.6)). Potom operátor translácie $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ komutuje aj s hamiltoniánom. To znamená, že ak nájdeme vlastné funkcie operátora translácie, tak tieto funkcie budú aj vlastné funkcie hamiltoniánu. Platí:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \epsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \hat{T}_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= c_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\end{aligned}\tag{1.9}$$

kde $c_{\mathbf{R}}$ a $\epsilon_{\mathbf{k}}$ sú vlastné hodnoty operátora translácie a hamiltoniánu. Pozrime sa teraz na vlastnosti $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ a $c_{\mathbf{R}}$:

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'}f(\mathbf{R}) &= \hat{T}_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \\ &= f(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &= \hat{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}f(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{1.10}$$

Na základe platnosti vzťahu $\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'} = \hat{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}$ môžeme usúdiť, že aj pre vlastné hodnoty operátora translácie bude platiť podobná rovnosť $c_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} = c_{\mathbf{R}}c_{\mathbf{R}'}$. Preto položíme vlastné hodnoty operátora translácie nasledovne

$$\begin{aligned}c_{\mathbf{R}} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ c_{\mathbf{a}_j} &= e^{2\pi i k_j}, \quad j = 1, 2, 3\end{aligned}\tag{1.11}$$

kde vektor $\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 k_j \mathbf{b}_j$ je vyjadrený ako lineárna kombinácia recipročných vektorov \mathbf{b}_j získaných podľa vzťahu (1.2). Vlastné funkcie potom nadobúdajú tvar $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$, čo overíme nasledovne:

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\mathbf{R}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} &= e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} \\ &= e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \\ &= c_{\mathbf{k}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.\end{aligned}\tag{1.12}$$

Pričom sme využili vlastnosť (1.4). To platí, samozrejme, pre všetky translačné operátory $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ s ľubovoľnými koeficientami n_i v mriežkovom vektore \mathbf{R} . Dostali sme bázu vlastných funkcií operátora translácie a následne ich využijeme na zápis vlastných funkcií hamiltoniánu:

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \\ &= e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\end{aligned}\tag{1.13}$$

kde sme označili funkciu $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, ktorá spĺňa Blochovu teorému. [3]

Pre naše účely budeme ďalej používať superpozíciu atómových orbitálov v tvare:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1.14)$$

kde N je počet elementárnych buniek a ϕ_n označuje vlnové funkcie atómových orbitálov.

1.2 Superpozícia atómových orbitálov

Nech hamiltonián jednej častice v kryštáli má tvar:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{at}} + \Delta U, \quad (1.15)$$

$\hat{\mathcal{H}}_{\text{at}}$ je hamiltonián pre izolovaný atóm a ΔU je potenciálna energia získaná pôsobením zvyšných atómov mriežky. Vlastná funkcia takto definovaného hamiltoniánu je $\psi_{n\mathbf{k}}$, definovaná vzťahom (1.14). V danom vzťahu vystupujú aj vlnové funkcie atómových orbitálov, ktoré sú vlastnými funkciami atómového hamiltoniánu $\hat{\mathcal{H}}_{\text{at}}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{at}}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.16)$$

pričom ϵ_i je energia i -tej energetickej hladiny izolovaného atómu. Zdefinujeme si výmenný integrál (po angl. hopping integral) nasledovne:

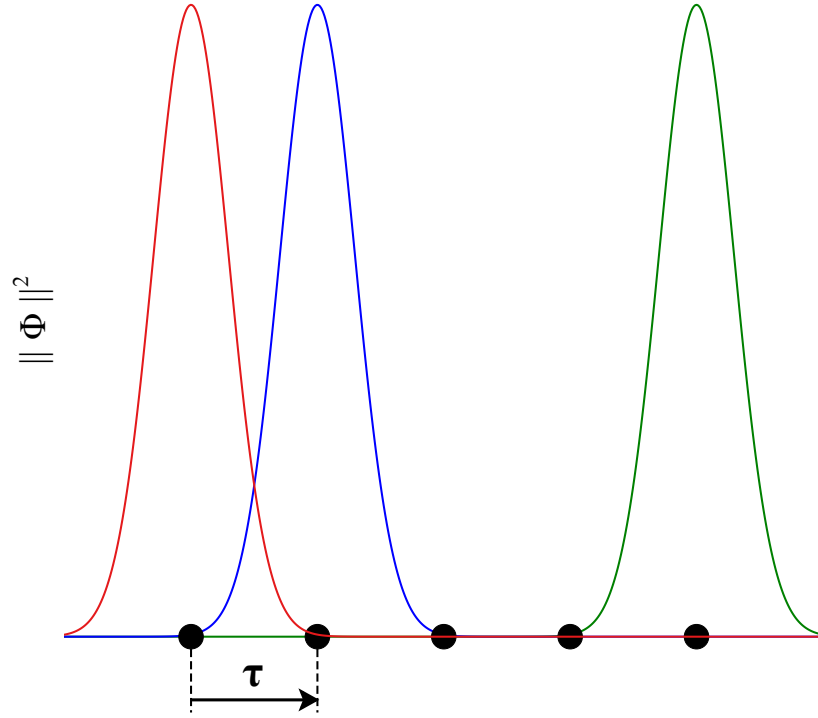
$$\gamma(|\mathbf{R}|) = \int \phi_i^*(\mathbf{r})\hat{\mathcal{H}}\phi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R})d\mathbf{r}. \quad (1.17)$$

Výmenný integrál rýchlo klesá s rastúcim modulom $|\mathbf{R}|$ kvôli veľmi rýchlo klesajúcim modulom vlnových funkcií atómových orbitálov so zväčšujúcou sa vzdialenosťou od miesta, v ktorom sú centrovane ($\mathbf{r} = 0$). Obrázok 1.2 schematicky zobrazuje amplitúdy funkcií atómových orbitálov centrovaných okolo jednotlivých atómov mriežky.

1.3 Výpočet energie s -väzieb

V tejto časti využijeme znalosti z predchádzajúcich sekcií, aby sme vypočítali disperzný vzťah, energiu ako funkciu vlnového vektora k . Uvažujme kryštál s elementárnou bunkou, ktorá obsahuje len jeden atóm s s -atómovým orbitálom ϕ_s , ktorý vstupuje do väzieb. Potom Blochov stav môžeme zostrojiť v tvare

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1.18)$$



Obr. 1.2: **Schematické znázornenie amplitúd atómových orbitálov.** Hustoty pravdepodobnosti výskytu elektrónov, centrovaných v okolí atómov na jednorozmernej mriežke. Translačný vektor $\boldsymbol{\tau}$ smeruje k najbližšiemu atómu.

ktorého energia je rovná

$$E(\mathbf{k}) = \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.19)$$

Dosadením vlnovej funkcie (1.18) do vzťahu pre energiu a zavedením substitúcie $\mathbf{x} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ dostaneme:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \int \phi_s^*(\mathbf{x}) \hat{\mathcal{H}} \phi_s(\mathbf{x} - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})) d\mathbf{x}. \quad (1.20)$$

Následne je vhodné zaviesť ďalšiu substitúciu, v ktorej si zavedieme ďalší translačný vektor $\mathbf{R}'' = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$. Výhodou danej substitúcie je to, že množina translačných vektorov \mathbf{R}' a \mathbf{R}'' je rovnaká a môžeme vykonávať sumu cez náš nový vektor \mathbf{R}''

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}''} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}''} \int \phi_s^* \hat{\mathcal{H}} \phi_s(\mathbf{x} - \mathbf{R}'') d\mathbf{x} \\ &= \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}''} \int \phi_s^*(\mathbf{x}) \hat{\mathcal{H}} \phi_s(\mathbf{x} - \mathbf{R}'') d\mathbf{x}, \end{aligned} \quad (1.21)$$

kde sme využili nezávislosť celého výrazu od translačného vektora \mathbf{R} a platnosť rovnice $\sum_{\mathbf{R}} 1 = N$. Dostali sme tak všeobecný predpis pre hodnoty energie platnú pre systémy s jedným s -orbitálom v elementárnej bunke. Príkladom takého systému je kryštál sodíka s jedným s valenčným elektrónom. Využitím metódy tesnej väzby, kde do úvahy zoberieme len vplyv najbližších atómov v mriežke, dostaneme reláciu pre energiu v tvare:

$$E(\mathbf{k}) = \underbrace{\int \phi_s^*(\mathbf{x}) \hat{H} \phi_s(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}_{I.} + \underbrace{\sum_{\boldsymbol{\tau}} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}} \int \phi_s^*(\mathbf{x}) \hat{H} \phi_s(\mathbf{x} - \boldsymbol{\tau}) d\mathbf{x}}_{II.} . \quad (1.22)$$

V prechádzajúcej rovnici sme vyňali zo sumy prípad, keď $\mathbf{R}'' = \mathbf{0}$. Označili sme ho $I.$ a predstavuje energiu s -orbitálu izolovaného atómu ϵ_s .

V druhom člene $II.$ vykonávame sumu cez vektory $\boldsymbol{\tau}$, ktoré predstavujú špeciálne translačné vektory (1.1) spájajúce atóm s jeho najbližšími susednými atómami. Tieto translačné vektory majú práve jeden koeficient n_i , $i = 1, 2, 3$ nenulový a s hodnotou $n_i = \pm 1$. Inak povedané, sú to jednotlivé mriežkové vektory. Pri zložitejších elementárnych bunkách to, samozrejme, nemusí byť také jednoduché. V našom jednoduchom prípade s jedným atómom v elementárnej bunke sú to práve tieto vektory. Výraz $\int \phi_s^*(\mathbf{x}) \hat{H} \phi_s(\mathbf{x} - \boldsymbol{\tau}) d\mathbf{x}$ nahradíme parametrom (výmenným integrálom) $\gamma(|\boldsymbol{\tau}|)$, ktorého hodnota sa zvyčajne určuje na základe experimentu.

Sumu cez členy s translačným vektorom $\mathbf{R}'' \neq \mathbf{0}$, $\boldsymbol{\tau}$ zanedbáme. Pri metóde tesných väzieb sa zavádzajú aj ďalšie parametre, ktoré vznikajú pôsobením ďalších najbližších atómov mriežky, ale pre jednoduchosť nebudeme teraz uvažovať ich vplyv na konečný vzťah pre energiu. Dostaneme tak výslednú reláciu pre energiu v tvare:

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_s + \sum_{\boldsymbol{\tau}} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}} \gamma(|\boldsymbol{\tau}|) . \quad (1.23)$$

1.4 Disperzné relácie energie pre jednoduché 1D, 2D a 3D kryštály

Najprv si rozoberieme prípad 1D kryštálu, pričom zoberieme do úvahy opäť len vplyv s -orbitálov jednotlivých atómov. V tomto prípade sú atómy ekvidištančne rozmiestnené na jednej priamke a translačný vektor nadobúda tvar $\mathbf{R} = na_0\mathbf{e}_1$, n môže byť ľubovoľné celé číslo a a_0 je konštantná vzdialenosť dvoch susedných atómov na priamke. Využitím disperznej relácie odvodenej v predchádzajúcej časti (1.23) dosta-

neme:

$$E(k) = \epsilon_s + \gamma(a_0)(e^{ika_0} + e^{-ika_0}), \quad (1.24)$$

kde sme využili to, že existujú len dva vektory $\boldsymbol{\tau}$, ktoré spájajú atóm s jeho najbližšími susedmi na priamke. Majú navzájom opačný smer, čo môžeme vidieť na ich predpise $\boldsymbol{\tau} = \pm a_0 \mathbf{e}_1$ a na obrázku 1.2. Ďalšiu úpravu disperznej relácie vykonáme aplikáciou komplexnej definície funkcie kosínus, $\cos(x) = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix})$:

$$E(k) = \epsilon_s + 2\gamma(a_0) \cos(ka_0). \quad (1.25)$$

Analýzou výsledného vzťahu môžeme povedať, že energia s -väzby v 1D kryštáli fluktuje okolo strednej hodnoty vzhľadom na veľkosť vektora \mathbf{k} , ktorý je úmerný hybnosti častice, s elektrónu v kryštáli. Jasne je viditeľná aj periodicita funkcie energie, preto sa nám stačí zamerať na k z intervalu $k \in \langle 0, \frac{2\pi}{a_0} \rangle$. Stredná hodnota energie predstavuje energiu s -orbitálu izolovaného atómu. Zároveň môžeme jednoducho určiť šírku pásma ako rozdiel maxima a minima tejto funkcie. V našom prípade je šírka pásma rovná $4\gamma(a_0)$.

Podobný výsledok dostaneme pre 2D a 3D kryštály. V oboch prípadoch budeme vychádzať zo vzťahu (1.23). V 2D prípade zvolíme všeobecnú elementárnu bunku v tvare obdĺžnika so stranami a a b . Rozdiel oproti 1D prípadu nastáva v tom, že neexistujú len dva najbližšie susedné atómy, ale štyri. Preto identifikujeme 4 vektory $\boldsymbol{\tau}$ v tvare $\boldsymbol{\tau} = \pm a\mathbf{e}_1, \pm b\mathbf{e}_2$, v dôsledku čoho je aj vektor $\mathbf{k} = k_x\mathbf{e}_1 + k_y\mathbf{e}_2$ tiež dvojrozmerný. Disperzná relácia potom nadobúda tvar:

$$\begin{aligned} E(k_x, k_y) &= \epsilon_s + 2\gamma(a) (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) + 2\gamma(b) (e^{ik_y b} + e^{-ik_y b}) \\ &= \epsilon_s + 2\gamma(a) \cos(k_x a) + 2\gamma(b) \cos(k_y b), \end{aligned} \quad (1.26)$$

pričom $k_x \in \langle 0, \frac{2\pi}{a} \rangle$ a $k_y \in \langle 0, \frac{2\pi}{b} \rangle$. Šírku pásma určíme ako rozdiel extrémov funkcie a nadobúda hodnotu $4\gamma(a) + 4\gamma(b)$.

Analyzujme teraz zložitejšiu elementárnu bunku. Uvažujme kubickú plošne centrovanú bunku, v ktorej má každý atóm 12 najbližších susedných atómov. Vektory smerujúce od jedného atómu k jeho susedným môžeme vyjadriť v tvare $\boldsymbol{\tau}_a = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0)$, $\boldsymbol{\tau}_b = \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1)$ a $\boldsymbol{\tau}_c = \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1)$, kde a predstavuje dĺžku vektora elementárnej bunky (mriežkovú konštantu). Našou úlohou je využitím vzťahu (1.23) dostať predpis

pre energiu. Pozrime sa bližšie na hodnotu sumy pre štvoricu vektorov $\boldsymbol{\tau}_a$:

$$\begin{aligned}
\sum_{\boldsymbol{\tau}} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}} &= e^{ik_x\frac{a}{2}+ik_y\frac{a}{2}} + e^{ik_x\frac{a}{2}-ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_x\frac{a}{2}+ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_x\frac{a}{2}-ik_y\frac{a}{2}} \\
&= e^{ik_x\frac{a}{2}} \left(e^{ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_y\frac{a}{2}} \right) + e^{-ik_x\frac{a}{2}} \left(e^{ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_y\frac{a}{2}} \right) \\
&= \left(e^{ik_x\frac{a}{2}} + e^{-ik_x\frac{a}{2}} \right) \left(e^{ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_y\frac{a}{2}} \right) \\
&= 4 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right), \tag{1.27}
\end{aligned}$$

kde sme pri úprave využili vlastnosti exponenciálnej funkcie a komplexnú definíciu funkcie kosínus. Opakovaním daného postupu dostaneme obdobné výsledky pre štvoricu vektorov $\boldsymbol{\tau}_b$ a $\boldsymbol{\tau}_c$. Preto celkový vzťah pre energiu vyzerá nasledovne:

$$\begin{aligned}
E(k_x, k_y, k_z) &= \epsilon_s + 4\gamma(|\boldsymbol{\tau}|) \left[\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \right. \\
&\quad \left. + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right], \quad |\boldsymbol{\tau}| = \frac{a}{\sqrt{2}}. \tag{1.28}
\end{aligned}$$

1.5 M atómov v elementárnej bunke

V praxi sa často stretávame s prípadmi, keď elementárna bunka kryštálu neobsahuje len jeden atóm. Predpokladajme štruktúru, ktorej elementárna bunka obsahuje M atómov, pričom len jeden druh orbitálov vstupuje do vytvárania jednotlivých väzieb. Za týmto účelom zostrojme superpozíciu týchto orbitálov, ktorá bude spĺňať Blochovu teorému:

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \tag{1.29}$$

Index j označuje jednotlivé atómy elementárnej bunky a vektory \mathbf{R}_j sú translačné vektory medzi všetkými j -tými atómami. Kvantovo-mechanický stav kryštálu potom možno opísať lineárnou kombináciou M Blochových stavov:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M c_{j\mathbf{k}} \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{1.30}$$

kde koeficienty $c_{j\mathbf{k}}$ sú pre nás neznáme. Na ich zistenie použijeme nasledujúci systém rovníc:

$$\sum_i (H_{ij} - \delta_{ij} E(\mathbf{k})) c_{j\mathbf{k}} = 0, \tag{1.31}$$

kde $H_{ij} = \int \Phi_{ik}^* \hat{\mathcal{H}} \Phi_{jk} d\mathbf{r}$ predstavuje maticový element matice hamiltoniánu. Netri-
viálne riešenie systému rovníc dostaneme pri splnení nasledujúcej rovnice:

$$|\mathbf{H} - E(\mathbf{k})\mathbf{I}| = 0, \quad (1.32)$$

kde \mathbf{H} predstavuje maticu hamiltoniánu systému v báze atómových orbitálov a \mathbf{I} je
jednotková matica. [1]

Kapitola 2

Grafén

Grafén je jeden z najznámejších dvojrozmerných materiálov v súčasnej dobe. Je to alotropická modifikácia atómu uhlíka vo forme jeden atóm tenkej vrstvy usporiadanej v šesťuholníkovej mriežke. Je základnou výstavbovou štruktúrou ďalších alotropických modifikácií ako sú grafit, uhlikové nanorúrky a fullerény. Špecifické vlastnosti grafénu sú dôsledkom jeho výnimočnej elektrónovej štruktúry. Grafén je možné charakterizovať ako polovodič s nulovou energetickou medzerou pretože jeho vodivostné a valenčné elektrónove pásma sa stretávajú v tzv. Diracových bodoch v Brillouinovej zóny. Ukazuje sa, že Diracové body sú chránené symetriou šesťuholníkovej mriežky a typom atomového valenčné orbitálu.

2.1 Atóm uhlíka a typy hybridizácie

Uhlík je biogénny prvok, ktorý sa nachádza v periodickej tabuľke chemických prvkov. Chemická značka ${}_6C$ prezrádza, že je umiestnený v 2. perióde a 14. skupine. Prvky patriace do 13. - 18. skupiny, vrátane uhlíka, nazývame p -prvky alebo neprechodné prvky. V prírode sa vyskytuje v čistom stave hlavne v dvoch alotropických modifikáciách a to vo forme diamantov alebo grafitu. Ďalšou v súčasnosti známou a často skúmanou formou sú fullerény, ktoré sa v prírode nachádzajú len zriedka, preto sa prevažne pripravujú synteticky. [4]

Pozrime sa teraz na elektrónovú konfiguráciu atómu uhlíka v základnom stave $C =$

$$\boxed{\uparrow\downarrow}_{1s^2} \quad \boxed{\uparrow\downarrow}_{2s^2} \quad \boxed{\uparrow \uparrow \square}_{2p^2} .$$

Pri takýchto typoch elektrónovej konfigurácie dochádza pri vzniku chemickej väzby ku hybridizácii. To znamená, že dôjde ku kríženiu jednotlivých orbitálov (lineárnou kombináciou $\psi_j = Ns + \sum_i N_i p_i$, $i = x, y, z$, kde N, N_i sú normalizačné konštanty) a vzniku nových, energeticky ekvivalentných. V našom

prípade sa atóm uhlíka excituje a prejde do vzbudeného stavu, ktorého elektrónovú konfiguráciu môžeme zapísať nasledovne: $C^* = \boxed{\uparrow\downarrow}_{1s^2} \boxed{\uparrow}_{2s^1} \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow}_{2s^3}$. Môžeme si všimnúť, že vo valenčnej vrstve excitovaného atómu uhlíka sa nachádzajú štyri nespárené elektróny, ktoré majú potenciál vytvárať chemické väzby. Hybridizácia v tomto prípade môže dopadnúť tromi spôsobmi v závislosti od podmienok, v ktorých sa atóm uhlíka nachádza.

Môže dôjsť ku **sp** hybridizácii, pri ktorej vzniknú dva energeticky ekvivalentné **sp** orbitály z jedného **2s** a jedného **2p** orbitálu. Tieto dva **sp** orbitály podmieňujú vznik dvoch σ -väzieb. Zvyšné dva **2p** orbitály ostávajú nehybridizované. Sú následne príčinou vzniku π -väzieb. Typickým príkladom **sp** hybridizácie uhlíka je molekula eténu C_2H_2 .

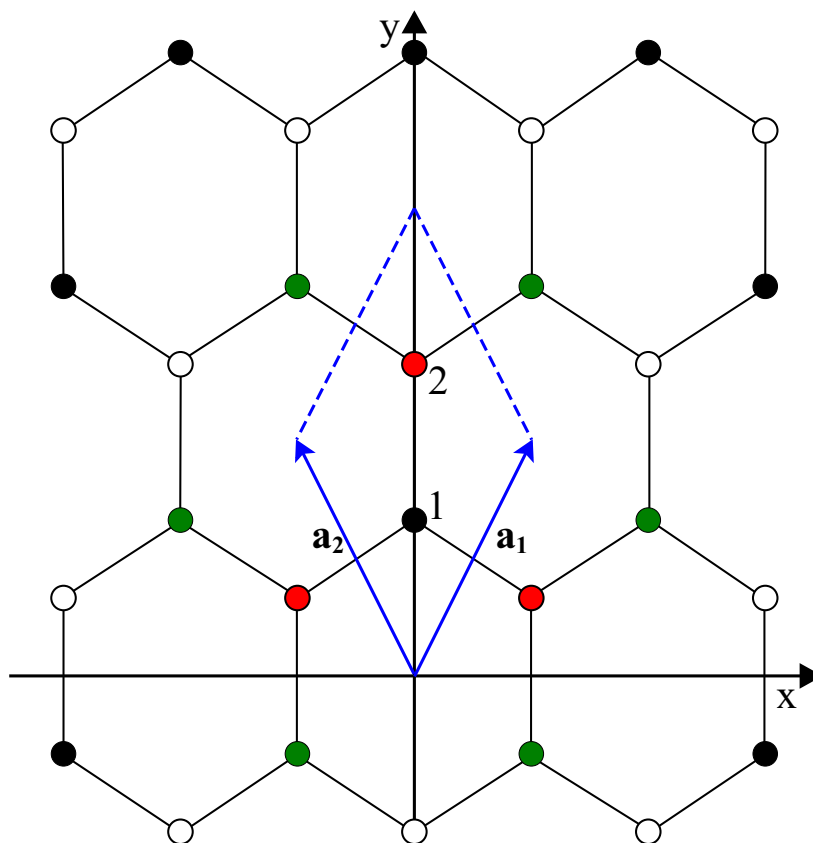
Ďalším možným typom hybridizácie je **sp²** hybridizácia. Hybridizované orbitály sú tvorené lineárnou kombináciou jedného orbitálu **2s** a dvoch orbitálov **2p**. Vzniknú tak tri energeticky ekvivalentné orbitály nachádzajúce sa v jednej rovine a zvierajúce medzi sebou uhol $\alpha = 120^\circ$. Vytvárajú tri σ -väzby a nehybridizovaný orbitál **2p**, ktorý zvykne byť kolmý na rovinu troch hybridizovaných **sp** orbitálov vstupuje do tvorby π -väzieb. Daná situácia nastáva napríklad v prípade grafitu.

Pre úplnosť, poslednou formou hybridizácie je **sp³** hybridizácia, pri ktorej nové hybridizované orbitály vznikajú lineárnou kombináciou všetkých valenčných orbitálov atómu uhlíka. Vytvárajú tak tetraéder, v ktorom zvierajú medzi sebou uhol $\beta = 109^\circ 28'$. Vznikajú štyri σ -väzby a žiadna π -väzba. Vzorovým príkladom môže byť molekula metánu CH_4 . [2]

2.2 Štruktúra grafénu

Zamerajme sa teraz na grafit, ktorý sme už spomenuli v predchádzajúcej podkapitole. Atómy uhlíka sú v grafitе usporiadané vo vodorovných vrstvách, ktoré majú šesťuholníkovú kryštalovú štruktúru. Jedna vrstva grafitu sa nazýva grafén a medzi jednotlivými vrstvami pôsobia slabé van der Waalsove sily. Vďaka jeho štruktúre je preto vhodné používať grafit ako tuhu na písanie. Pri otieraní sa grafitu o pevnú podložku sa postupne začnú tieto slabé väzby narúšať a na podložke ostávajú tenké vrstvy grafitu. Svoje využitie grafit nájde aj pri výrobe ocele, elektród a moderátorov v jadrových elektrárnach. [4]

Názorné vykreslenie časti grafénu s vyznačenou elementárnou bunkou je zobrazené



Obr. 2.3: **Štruktúra grafénu.** Jednotlivé body označujú atómy uhlíka, pričom červenou farbou sú označené najbližšie susedné atómy k uhlíku s číslom 1 a zelenou farbou sú označené druhé najbližšie susedné atómy opäť prislúchajúce k uhlíku 1. Vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 sú vektory elementárnej bunky obsahujúcej 2 uhlíkové atómy (atóm uhlíka s číslom 1 a s číslom 2).

na obrázku 2.3. Z obrázka je zjavné, že sa pri graféne jedná o elementárnu bunku, ktorá obsahuje 2 uhlíkové atómy. Vektory elementárnej bunky označíme \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 , pre ktoré v našej súradnicovej sústave platí:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\ \mathbf{a}_2 &= a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right),\end{aligned}\tag{2.1}$$

kde $a = \sqrt{3}a_0$ je mriežková konštanta a $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ je vzdialenosť dvoch najbližších atómov uhlíka. [5]

Vypočítajme si teraz vektory recipročnej mriežky pomocou elementárnych vektorov priamej mriežky \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 . Môžeme použiť všeobecný vzťah (1.2), ale vďaka tomu, že grafénová kryštálová mriežka je len dvojrozmerná, vzťahy sa nám zjednodušia na-

sledovne [6] :

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{R}\mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{R}\mathbf{a}_2} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{R}\mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{R}\mathbf{a}_1}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

kde \mathbf{R} je matica rotácie o uhol $\alpha = 90^\circ$ daná vzťahom

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dostaneme tak pre prvý recipročný vektor \mathbf{b}_1 rovnicu

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{a \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}}{a^2 \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}} \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

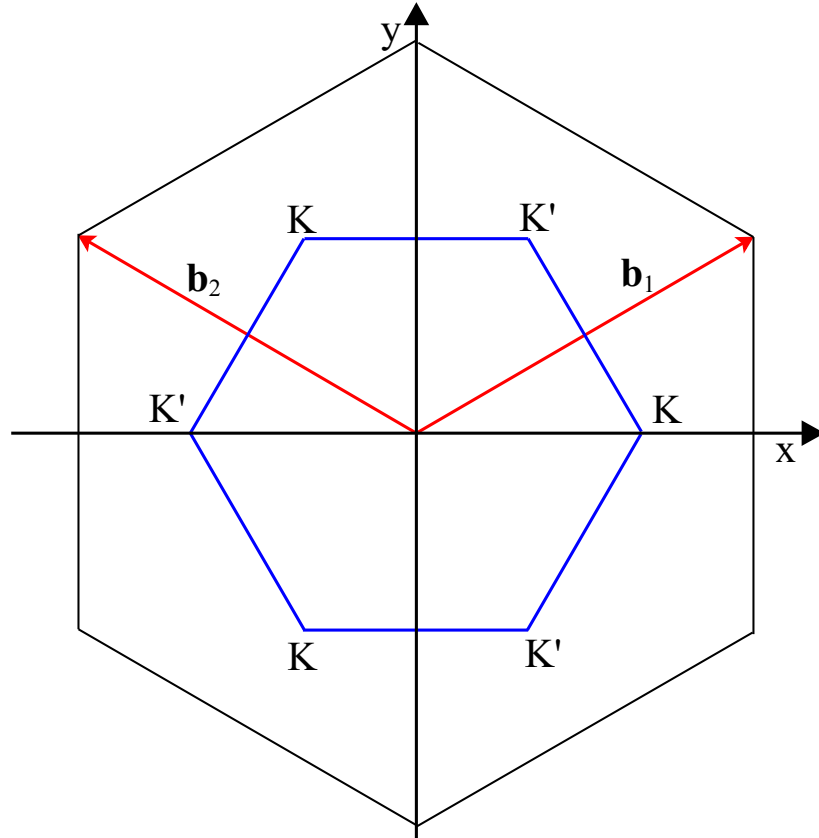
Podobným postupom dospejeme aj k výrazu pre druhý recipročný vektor

$$\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Na obrázku 2.4 je zobrazená časť recipročnej mriežky so zvýraznenou prvou Brillouinovou zónou (BZ). BZ v recipročnom priestore je analogický pojem k primitívnej bunke v reálnom priestore. Je to najmenšia jednotka, duplikovaním ktorej môžeme vyplniť celú recipročnú mriežku. [3]

2.3 Metóda tesnej väzby pre grafén

Každý atóm uhlíka v graféne má 4 valenčné elektróny, pričom podliehajú \mathbf{sp}^2 hybridizácii. To znamená, že vytvárajú tri σ -väzby troma \mathbf{sp} orbitálmi v rovine grafénu. Štvrtý nezhybridizovaný orbitál je $2\mathbf{p}_z$ orientovaný kolmo na rovinu grafénu. Zatiaľ čo elektróny sprostredkujúce σ -väzby neovplyvňujú elektrickú vodivosť materiálu, elektróny nachádzajúce sa v $2\mathbf{p}_z$ ju výrazne ovplyvňujú. Preto sa budeme zaoberať práve



Obr. 2.4: **Recipročná mriežka.** Vektory \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 sú vektormi recipročnej mriežky. Modrou farbou je zvýraznená prvá Brillouinová zóna s vrcholmi K a K' .

týmito elektrónmi. V jednej elementárnej bunke grafénu sa nachádzajú dva atómy uhlíka a preto obsahuje dva $2\mathbf{p}_z$ orbitály. Jeden z nich patrí do valenčného pásma a nazýva sa väzbový π , druhý patrí do vodivostného pásma a nazýva sa protiväzbový π^* .

Na výpočet pásmovej štruktúry grafénu využijeme vlastnosti Blochovej vlnovej funkcie (1.14), kde suma prebieha cez vektory \mathbf{R} dané lineárnou kombináciou vektorov elementárnej bunky grafénu (2.1). Predpokladáme, že atómové vlnové funkcie sú lokalizované v kryštálovej mriežke na pozíciách atómov, ktorým patria. Zároveň prekryv medzi susednými atómovými vlnovými funkciami je veľmi malý, ale nenulový. Funkciu ϕ_n v rovnici (1.14) označíme ϕ a je daná lineárnou kombináciou dvoch $2\mathbf{p}_z$ orbitálov elementárnej bunky grafénu (ϕ_1 a ϕ_2).

$$\phi = b_1\phi_1 + b_2\phi_2. \quad (2.6)$$

Hamiltonián prislúchajúci grafénu má tvar:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}} [V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) + V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2 - \mathbf{R})], \quad (2.7)$$

kde \mathbf{r}_1 a \mathbf{r}_2 sú pozície atómov v elementárnej bunke. Pre konštanty c_1 a c_2 z rovnice (2.6) platí normalizačná podmienka $|b_1|^2 + |b_2|^2 = 1$ a ich hodnoty môžeme určiť vyriešením Schrödingerovej rovnice. Pre jednoduchosť prejdime do Diracovej (bracketovej) symboliky a zavedme substitúciu $c_j = \frac{b_j}{\sqrt{N}}$, $j = 1, 2$, vďaka ktorej normovaniu konštantu z Blochovej vlnovej funkcie (1.14) vložíme do koeficientov lineárnej kombinácie (2.6).

Schrödingerovú rovnicu

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.8)$$

vynásobíme zľava $\langle\phi_j|$, $j = 1, 2$. Dostaneme tak nasledujúcu rovnosť:

$$\langle\phi_j|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E\langle\phi_j|\psi\rangle, \quad (2.9)$$

kde sa vyskytuje člen $\langle\phi_j|\psi\rangle$. Na výpočet jeho hodnoty použijeme metódu tesnej väzby a budeme predpokladať, že do výslednej hodnoty tohto výrazu budú prispievať len najbližšie susedné atómy. V závislosti od funkcie $\langle\phi_j|$ môžu nastať dva prípady:

$$\begin{aligned} \langle\phi_1|\psi\rangle &= \langle\phi_1|\left(\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}(c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle)\right), \quad \mathbf{R} = \mathbf{0}, -\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_2 \\ \langle\phi_2|\psi\rangle &= \langle\phi_2|\left(\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}(c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle)\right), \quad \mathbf{R} = \mathbf{0}, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Množinu vektorov \mathbf{R} , cez ktorú vykonávame sumu v jednotlivých prípadoch sme zvolili v súlade s obrázkom 2.3 tak, aby do výpočtu vstupovali len vlnové funkcie od najbližších atómov pre dané j . Roznásobením týchto vzťahov a využitím ortogonalít dostaneme relatívne jednoduché vzťahy v tvare

$$\begin{aligned} \langle\phi_1|\psi\rangle &= c_1 + c_2\langle\phi_1|\phi_2\rangle(1 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}) \\ \langle\phi_2|\psi\rangle &= c_2 + c_1\langle\phi_2|\phi_1\rangle(1 + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Člen $\langle\phi_1|\phi_2\rangle = \langle\phi_2|\phi_1\rangle$ sa nazýva prekryvový integrál a budeme ho označovať γ_0 .

Ďalšie členy, ktoré musíme z rovnice (2.9) vypočítať, majú tvar $\langle\phi_j|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle$. Kvôli tomu bude vhodné, aby sme si upravili tvar hamiltoniánu (2.7). Nech hamiltonián pre atóm 1 má tvar $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \Delta\hat{\mathcal{H}}_1$ a pre atóm 2 tvar $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_2 + \Delta\hat{\mathcal{H}}_2$. Kde $\hat{\mathcal{H}}_j =$

$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ je hamiltonián jedného atómu uhlíka a $\Delta \hat{\mathcal{H}}_j$ je potenciál od všetkých ostatných atómov. To znamená, že funkcie ϕ_j sú vlastné funkcie časti hamiltoniánu $\hat{\mathcal{H}}_j$, čo môžeme zapísať nasledovne:

$$\hat{\mathcal{H}}_j |\phi_j\rangle = \epsilon_j |\phi_j\rangle, \quad (2.12)$$

kde ϵ_j je energia $2\mathbf{p}_z$ orbitálu. Platí $\epsilon_1 = \epsilon_2$ a pre jednoduchosť ich položíme nule. To nám výrazne zjednoduší výpočet členov $\langle \phi_j | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle$. Dostaneme tak nasledujúce rovnice:

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle &= \langle \phi_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 + \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi \rangle \\ &= \langle \phi_1 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi \rangle \\ \langle \phi_2 | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle &= \langle \phi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 + \Delta \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi \rangle \\ &= \langle \phi_2 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Opäť budeme pri výpočte brať do úvahy len príspevok od najbližších atómov podľa obrázka 2.3:

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi \rangle &= c_1 \beta + c_2 \gamma_1 f^*(\mathbf{k}) \\ \langle \phi_2 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi \rangle &= c_2 \beta + c_1 \gamma_1 f(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

kde sme označili zmenu energie $2\mathbf{p}_z$ orbitálu spôsobenej potenciálom zvyšných atómov uhlíka v graféne Coulombovským integrálom $\beta = \langle \phi_1 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_2 \rangle$. Člen $\gamma_1 = \langle \phi_1 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_1 \rangle$ sa nazýva výmenný integrál (hopping integral) a súčet $1 + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2}$ sme označili ako $f(\mathbf{k})$.

Sústavu rovníc (2.9) si prepíšeme podľa vyjadrených vzťahov

$$\begin{aligned} c_1 \beta + c_2 \gamma_1 f^*(\mathbf{k}) &= E [c_1 + c_2 \gamma_0 f^*(\mathbf{k})] \\ c_2 \beta + c_1 \gamma_1 f(\mathbf{k}) &= E [c_2 + c_1 \gamma_0 f(\mathbf{k})] \end{aligned} \quad (2.15)$$

a prevedieme do maticového zápisu:

$$\begin{pmatrix} \beta - E & f^*(\mathbf{k})(\gamma_1 - \gamma_0 E) \\ f(\mathbf{k})(\gamma_1 - \gamma_0 E) & \beta - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Netriviálne riešenie problému získame tak, že položíme determinant matice sústavy rovný nule:

$$\begin{vmatrix} \beta - E & f^*(\mathbf{k})(\gamma_1 - \gamma_0 E) \\ f(\mathbf{k})(\gamma_1 - \gamma_0 E) & \beta - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.17)$$

Dostaneme jednoduchú kvadratickú rovnicu

$$(\beta - E)^2 - |f(\mathbf{k})|^2(\gamma_1 - \gamma_0 E)^2 = 0, \quad (2.18)$$

ktorej riešením je :

$$E(\mathbf{k})_{\pm} = \frac{\beta - \gamma_0 \gamma_1 |f(\mathbf{k})|^2 \pm |f(\mathbf{k})|(\gamma_1 - \beta \gamma_0)}{1 - \gamma_0^2 |f(\mathbf{k})|^2}. \quad (2.19)$$

Prekryvový integrál γ_0 je zväčša malý, a preto sa často zanedbáva. Keďže parameter β po zanedbaní γ_0 renormalizuje energiu je možné disperznú reláciu pre energiu zapísať v tvare:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_1 |f(\mathbf{k})|.$$

Aby sme dospeli k výslednému vzťahu pre energiu, musíme najprv vyrátať modul funkcie $f(\mathbf{k})$, ktorý je rovný:

$$|f(\mathbf{k})| = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_x}{2}\right)}. \quad (2.20)$$

Potom dostaneme disperzný vzťah v nasledovnom tvare:

$$E(\mathbf{k})_{\pm} = \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_x}{2}\right)}. \quad (2.21)$$

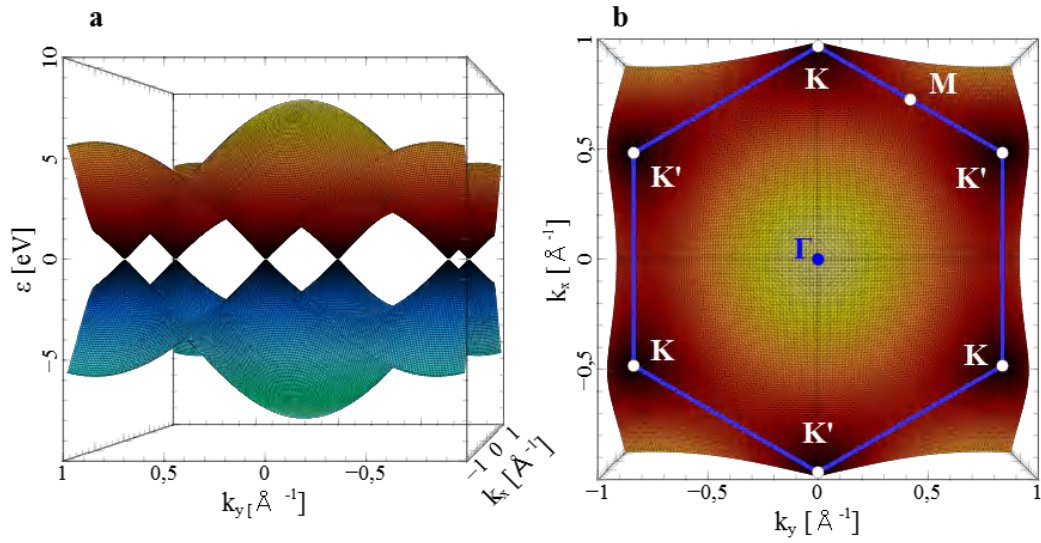
Disperznú reláciu pre energiu na prvej Brillouinovej zóne môžeme vidieť na grafe 2.5, ktorý je rozdelený na dve časti. Časť, pre ktorú platí $E < 0$ sa nazýva valenčné pásmo a druhá časť, $E > 0$, je vodivostné pásmo. Vodivostné a valenčné pásmo sa stretávajú v šiestich bodoch \mathbf{K}, \mathbf{K}' , ktoré sa nazývajú Diracove body. Na grafe 2.5 v časti **a.)** sú Diracove body jasne viditeľné a určujú hodnotu Fermiho energie. V okolí bodov \mathbf{K}, \mathbf{K}' pozorujeme približne lineárnu závislosť energie vzhľadom na vzdialenosť v recipročnom priestore od daného bodu \mathbf{K} , respektíve \mathbf{K}' . Rozvinutím funkcie $f(\mathbf{k})$ do prvého rádu v okolí bodu \mathbf{K} dostaneme pre disperznú reláciu vzťah:

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon(\boldsymbol{\kappa}) + E(\mathbf{K}), \quad (2.22)$$

$$(2.23)$$

kde $E(\mathbf{K}) = 0$ a $\mathbf{k} = \boldsymbol{\kappa} + \mathbf{K}$. Následne dostaneme pre disperznú reláciu jednoduchý lineárny vzťah:

$$\epsilon(\boldsymbol{\kappa}) = \pm \hbar v_F |\boldsymbol{\kappa}|, \quad (2.24)$$



Obr. 2.5: **Disperzná relácia energie pre grafén.** Pri výpočte bol zarátany vplyv len najbližších susedných atómov podľa vzťahu (2.21). **a.)** 3D plot disperzie. **b.)** Pohľad na disperznú reláciu z kladného smeru osi energie. Modrou farbou je znázornená prvá Brillouinová zóna

pričom $v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_1 a}{2\hbar}$ je Fermiho rýchlosť. Elektróny sa pohybujú v okolí bodov \mathbf{K} a \mathbf{K}' touto konštantnou rýchlosťou a majú vlastnosti relativistických častíc s nulovou hmotnosťou, ako sú fotóny alebo neutrína. V našom prípade je Fermiho rýchlosť $v_F \approx 10^6 m/s$, čo je oveľa menšia rýchlosť ako pri relativistických časticách $c \approx 3 \cdot 10^8 m/s$, c je rýchlosť svetla vo vákuu. [5]

2.4 Metóda tesnej väzby pre druhé najbližšie susedné atómy

Metóda tesnej väzby sa pre presnejšie výsledky dá rozšíriť o vplyv ďalších atómov. Uvažujúc iba najbližšie susedné atómy získame symetrickú disperznú reláciu energie, pozri vzťah 2.21, pre valenčné a vodivostné elektróny. Experimentálne je ale pozorovaná asymetrická disperzia, ktorú je možné získať rozšíreným modelom. V tejto časti sa pozrieme, ako sa zmení disperzná relácia pre energiu, ak započítame vplyv aj druhých najbližších susedných atómov a jej vylepšenie vzhľadom k experimentál-

ným pozorovaniam. Na obrázku 2.3 vidíme, že každý atóm uhlíka v graféne má šesť druhých najbližších susedných atómov. To zohľadníme v rovniciach (2.10) a (2.14). Dostaneme tak vzťahy:

$$\begin{aligned}\langle \phi_1 | \psi \rangle &= c_1 + c_2 \gamma_0 f^*(\mathbf{k}) + c_1 \alpha_0 f_2(\mathbf{k}) \\ \langle \phi_2 | \psi \rangle &= c_2 + c_1 \gamma_0 f(\mathbf{k}) + c_2 \alpha_0 f_2(\mathbf{k})\end{aligned}\quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}\langle \phi_1 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi \rangle &= c_1 \beta + c_2 \gamma_1 f^*(\mathbf{k}) + c_1 \alpha_1 f_2(\mathbf{k}) \\ \langle \phi_2 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi \rangle &= c_2 \beta + c_1 \gamma_1 f(\mathbf{k}) + c_2 \alpha_1 f_2(\mathbf{k}),\end{aligned}\quad (2.26)$$

kde sme zaviedli substitúcie:

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= \langle \phi_1 | \phi'_1 \rangle \\ &= \langle \phi_2 | \phi'_2 \rangle \\ \alpha_1 &= \langle \phi_1 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_1 | \phi'_1 \rangle \\ &= \langle \phi_2 | \Delta \hat{\mathcal{H}}_2 | \phi'_2 \rangle \\ f_2(\mathbf{k}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_1)} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}\end{aligned}\quad (2.27)$$

Funkcia $f_2(\mathbf{k})$ je reálna a dá sa vyjadriť pomocou Eulerovej formuly a následnou úpravou prostredníctvom goniometrických funkcií do tvaru:

$$f_2(\mathbf{k}) = 4 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) + 3 \cos(ak_x). \quad (2.28)$$

Prepísaním rovníc (2.9) do maticového zápisu a použitím vhodných substitúcií dostaneme formálne rovnaký vzťah ako v rovnici (2.16):

$$\begin{pmatrix} B - D & f^*(\mathbf{k})(\gamma_1 - \frac{\gamma_0}{A}D) \\ f(\mathbf{k})(\gamma_1 - \frac{\gamma_0}{A}D) & B - D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

kde sme použili označenie $A = 1 + \alpha_0 f_2(\mathbf{k})$, $D = EA$ a $B = \beta + \alpha_1 f_2(\mathbf{k})$. Hľadáme netriviálne riešenie, za týmto účelom položíme determinant matice sústavy rovný nule, vyriešime kvadratickú rovnicu a dostaneme riešenie pre D v tvare:

$$D = \frac{B - \frac{\gamma_0}{A}\gamma_1 |f(\mathbf{k})|^2 \pm |f(\mathbf{k})|(\gamma_1 - B\frac{\gamma_0}{A})}{1 - \frac{\gamma_0^2}{A^2} |f(\mathbf{k})|^2} \quad (2.30)$$

Následne za D dosadíme EA a dostaneme výslednú disperznú reláciu pre energiu:

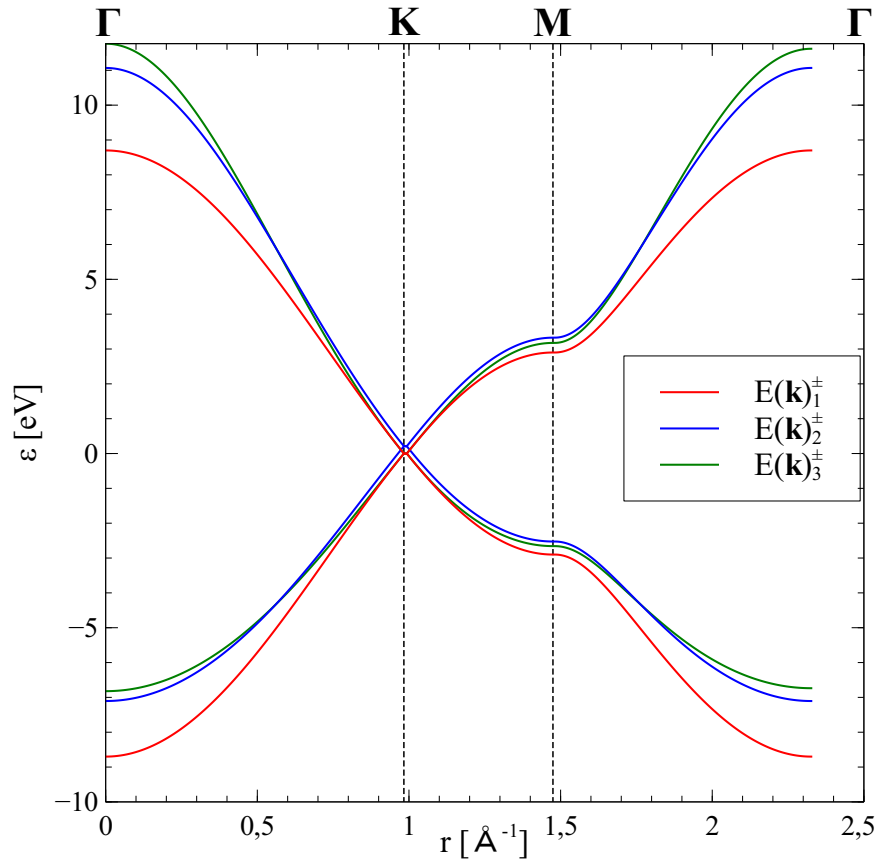
$$E(\mathbf{k})_{\pm}^3 = \frac{B - \frac{\gamma_0}{A}\gamma_1 |f(\mathbf{k})|^2 \pm |f(\mathbf{k})|(\gamma_1 - B\frac{\gamma_0}{A})}{A - \frac{\gamma_0^2}{A} |f(\mathbf{k})|^2} \quad (2.31)$$

Parametre metódy tesnej väzby				
β	γ_1	γ_0	α_1	α_0
0,21 eV	2,9 eV	-0,065	0,07 eV	-0,002

Tabuľka 2.1: **Parametre metódy tesnej väzby pre grafén.** Parameter β je Coulombovský integrál, γ_1 a α_1 sú výmenné integrály pre najbližších susedov a druhých najbližších susedov, γ_0 a α_0 sú prekryvové integrály pre najbližších susedov a druhých najbližších susedov. Hodnoty parametrov sú prevzaté z referencie [7].

Na grafe 2.6 môžeme vidieť porovnanie disperznej relácie energie, ak sme zarátali vplyv len najbližších susedných atómov podľa vzťahov (2.21) a (2.19) s prípadom, kde sme zobrali do úvahy aj vplyv druhých najbližších susedných atómov (2.31). Na vykreslenie grafu sme použili hodnoty z tabuľky 2.4.

Na grafe 2.6 pozorujeme posun jednotlivých energetických pásov smerom ku kladným hodnotám energie so zvyšujúcou sa presnosťou výpočtu. Pásmová štruktúra zjednodušeného prípadu vykazuje symetriu okolo nulovej hladiny energie, ktorá sa narúša pri započítaní ďalších susedných atómov v mriežke. Bod Γ znázorňuje stred Brillouinovej zóny, bod \mathbf{K} je jeden z vrcholov hranice Brillouinovej zóny a bod \mathbf{M} sa nachádza v strede na hranici Brillouinovej zóny medzi bodmi \mathbf{K} a \mathbf{K}' . Konkrétne rozmiestnenie bodov je tiež zobrazené na grafe 2.5.



Obr. 2.6: **Porovnanie disperzných relácií energie pre grafén.** Červenou a modrou farbou sú označené pásy vypočítané podľa vzťahu pre energiu (2.21), kde sme uvažovali len najbližšie susedné atómy, pričom pri červenej krivke sme zanedbali aj členy γ_0 a β , vzťah (2.21). Zelenou farbou sú označené energetické pásy z disperzného vzťahu (2.31), kde sme uvažovali aj vplyv druhých najbližších susedných atómov.

Kapitola 3

Hustota stavov

3.1 Využitie disperznej relácie

V predchádzajúcej časti sme aplikovali metódu tesnej väzby na jednu vrstvu grafitu a vyrátali disperznú reláciu energie. Dostali sme tak pásmovú štruktúru grafénu, pričom sme zarátali vplyv len $2p_z$ orbitálu, ktorý sa do veľkej miery podieľa na vodičovných vlastnostiach grafénu. Disperzná relácia nám dokáže aj povedať, ako sa budú elektróny skúmanej látky správať pri vhodnej zmene vonkajších podmienok. Určuje optické a elektrické vlastnosti a celkovú energiu materiálu.

Disperzná relácia sama o sebe dáva mnoho informácií o systéme. Jej aplikácia na reálnych problémoch nie je vždy veľmi praktická. Preto je výhodné prísť s inou funkciou, ktorá bude nielen niesť informáciu o energii systému, ale bude sa s ňou lepšie, jednoduchšie a rýchlejšie pracovať. Touto hľadanou funkciou môže byť funkcia popisujúca hustotu stavov $g(\epsilon)d\epsilon$, ktorou sa budeme zaoberať v nasledujúcej časti. [3]

3.2 Definícia a výpočet hustoty stavov

Ako sme už naznačili, funkcia hustoty stavov bude veľmi úzko súvisieť s disperznou reláciou pre energiu. Pre jednoduchosť sa pozrime, ako bude táto funkcia vyzeráť pre jednoduchý model voľného elektrónu v kryštáli s objemom elementárnej bunky V . Energia elektrónu má potom tvar:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m_e} \quad (3.1)$$

Hustota stavov $\rho(\epsilon)d\epsilon$ je daná súčtom cez všetky stavy \mathbf{k} , ktoré prislúchajú energii z intervalu $\langle\epsilon, \epsilon + d\epsilon\rangle$:

$$\begin{aligned}\rho(\epsilon)d\epsilon &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \epsilon_{\mathbf{k}} \in \langle\epsilon, \epsilon + d\epsilon\rangle} 2 \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\epsilon_{\mathbf{k}} \in \langle\epsilon, \epsilon + d\epsilon\rangle} d\mathbf{k}\end{aligned}\quad (3.2)$$

Zaviedli sme normalizačnú konštantu Ω , ktorá pochádza zo vzťahov pre hustotu dovolených stavov $\frac{V}{\Omega}$. Člen 2 reprezentuje možnosť obsadenia daného stavu dvomi elektrónmi s rozdielnymi spinmi. Následne je vhodné využiť symetriu problému a prejsť do sférických súradníc:

$$\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |J| dk d\theta d\varphi, \quad (3.3)$$

kde $|J|$ je Jakobián regulárnej transformácie a nadobúda hodnotu $|J| = k^2 \sin \theta$. Dosadením do rovnice (3.3) a preintegrovaním dostaneme pre interval energií $\langle\epsilon, \epsilon + d\epsilon\rangle$ hustotu stavov danú vzťahom:

$$\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{1}{\pi^2} k^2 dk. \quad (3.4)$$

Využitím rovnice (3.1), ktorú zdiferencujeme, dostaneme výsledný vzťah pre hustotu stavov voľného elektrónu v kryštáli:

$$\begin{aligned}kdk &= \frac{m_e}{\hbar^2} d\epsilon \\ k &= \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \\ \rho(\epsilon) &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon}.\end{aligned}\quad (3.5)$$

Vo všeobecnosti, na výpočet hustoty stavov budeme musieť použiť vzťah pre disperznú reláciu energie, získanú napríklad pomocou metódy tesných väzieb. Dostaneme vzťah:

$$\begin{aligned}\rho(\epsilon) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{n, \mathbf{k}} 2\delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) d\mathbf{k} \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} = \epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}|} dS_{\mathbf{k}}.\end{aligned}\quad (3.6)$$

Množina bodov v \mathbf{k} -priestore, pre ktoré je hodnota energie konštantná ϵ , vytvára dvojrozmernú plochu v trojrozmernom priestore. Preto v rovnici (3.6) sa pôvodne

objemový integrál zmenil na plošný, pričom v menovateli vystupuje veľkosť gradientu energie vzhľadom na \mathbf{k} -priestor. Zároveň sme vo vzťahu (3.6) zaviedli index n , ktorý označuje jednotlivé energetické pásma. Ak uvažujeme len jedno energetické pásmo, tento index a aj sumu môžeme zanedbať.

Pri tejto metóde môže dôjsť k niekoľkým problémom. Integrál rátame na ploche \mathbf{k} -priestoru, na ktorej je hodnota energie konštantná. Nájst túto plochu nemusí byť vždy jednoduché vzhľadom na to, že disperzná relácia pre energiu môže byť veľmi zložitá, prípadne nemáme explicitný vzťah na jej výpočet. V rovnici (3.6) sa tiež v menovateli nachádza veľkosť gradientu energie $|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}|$, ktorá môže byť aj nulová. Tento problém sa dá jednoducho vyriešiť. Korene tohto výrazu sú len prvého stupňa, preto je vhodné rozvinúť vzťah pre energiu do Taylorovho polynómu v okolí bodov \mathbf{k}_0 , kde platí $[\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = \mathbf{0}$:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}_0} + \sum_{i=1}^d \alpha_i (k_i - k_{0,i})^2, \quad (3.7)$$

kde index d označuje veľkosť dimenzie systému. Uvažujme trojrozmerný systém, preto d je rovné 3. V závislosti od znamienka koeficientov α_i v Taylorovom rozvoji, môže závislosť hustoty stavov v kritických bodoch \mathbf{k}_0 nadobúdať rôzne tvary, ktoré sa nazývajú van Hoveove singularity. Na identifikovanie druhov singularít, potrebujeme poznať teorému, ktorá bude spájať počet záporných koeficientov Taylorovho rozvoja s tvarom funkcie hustoty stavov.

Veta 3.1 (Charakterizácia kritických bodov) *Ak funkcia d premených, ktorá je v týchto premenných aj periodická, má l záporných koeficientov v Taylorovom rozvoji, potom počet kritických bodov typu l je daný vzťahom $n = \frac{d!}{l!(d-l)!}$.*

Na základe teorémy o charakterizácii kritických bodov môžeme predpovedať tvar funkcie hustoty stavov:

1. Počet záporných koeficientov v Taylorovom rozvoji je $l = 0$. Potom funkcia nadobúda v tomto bode minimum.
2. Počet záporných koeficientov v Taylorovom rozvoji je $l = 1 \vee 2$. Funkcia má potom v tomto bode sedlový bod prvého alebo druhého druhu.
3. Počet záporných koeficientov v Taylorovom rozvoji je $l = 3$. Potom funkcia nadobúda v tomto bode maximum.

Daným spôsobom môžeme aj bez reálneho rátania funkcie hustoty stavov odhadnúť jej tvar. Na výpočet môžeme použiť aj rôzne aproximačné metódy, ktoré nám umožnia jednoducho zrátať hustotu stavov bez špeciálneho riešenia kritických bodov. Jednou z týchto metód sa budeme zaoberať v nasledujúcej časti. [3]

3.3 Lineárna štvorstenová metóda

Hlavnou myšlienkou tejto metódy je zobrať prvú Brillouinovú zónu a rozdeliť ju na veľký počet malých štvorstenov. Tieto štvorsteny nemusia byť rovnakej veľkosti, ale dôležité je to, aby vyplnili celú Brillouinovú zónu a zároveň, aby sa neprekrývali. Druhým krokom je vyčíslenie hodnoty energie vo vrcholoch jednotlivých štvorstenov. Následne sa vykoná lineárna interpolácia energie cez jednotlivé štvorsteny.

Výpočet hustoty stavov pomocou integrálu cez Brillouinovú zónu sa potom zmení na sumu integrálov cez jednotlivé štvorsteny:

$$\rho(\epsilon) = \sum_{i=1}^{n_{T_i}} \rho_{T_i}, \quad (3.8)$$

kde n_{T_i} predstavuje počet štvorstenov v Brillouinovej zóne a ρ_{T_i} je hustota stavov v i -tom štvorstene.

Zoberme si jeden taký štvorsten z vnútra Brillouinovej zóny. Označme vektory v \mathbf{k} -priestore, ktoré smerujú do jeho vrcholov $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$. Veľkosť energie vo vrcholoch štvorstena označíme $E_i = E_{\mathbf{k}_i}$, pričom dbáme na to, aby platilo $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3$.

Objem jedného štvorstena môžeme zrátať nasledujúcim postupom. Zavedme tri vektory, ktoré budú predstavovať tri strany štvorstena:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 \\ \mathbf{q}_2 &= \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \\ \mathbf{q}_3 &= \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Následne využijeme vlastnosti vektorovej algebry a objem i -teho štvorstena určíme vzťahom:

$$\begin{aligned} V_{T_i} &= \frac{1}{6} |\det(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)| \\ &= \frac{1}{6} |\det(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0, \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2)| \end{aligned} \quad (3.10)$$

V každom štvorstene prebehne interpolácia integrandu zo vzťahu pre výpočet hustoty stavov (3.6) pomocou Lagrangeových interpolačných polynómov. Výpočet hodnoty integrálu na jednom štvorstene sa potom redukuje na problém zistenia toho, aká časť štvorstena má menšiu energiu ako požadovaná hodnota v integráli ϵ . Pre hustotu stavov dostaneme vzťah:

$$\rho_{T_i} = \begin{cases} 0 & \text{ak } \epsilon \leq E_0 \\ \frac{V_{T_i}}{\Omega} \frac{3(\epsilon - E_0)^2}{\epsilon_{10}\epsilon_{20}\epsilon_{30}} & \text{ak } E_0 < \epsilon \leq E_1 \\ \frac{V_{T_i}}{\Omega} \frac{1}{\epsilon_{20}\epsilon_{30}} \left[3\epsilon_{10} + 6(\epsilon - E_1) - 3 \frac{(\epsilon_{20}\epsilon_{31})(\epsilon - E_1)^2}{\epsilon_{21}\epsilon_{31}} \right] & \text{ak } E_1 < \epsilon \leq E_2 \\ \frac{V_{T_i}}{\Omega} \frac{3(E_3 - \epsilon)^2}{\epsilon_{30}\epsilon_{31}\epsilon_{32}} & \text{ak } E_2 < \epsilon \leq E_3 \\ 0 & \text{ak } E_3 < \epsilon \end{cases} \quad (3.11)$$

Sčítaním cez všetky štvorsteny dostaneme výslednú funkciu hustoty stavov (3.8). Zaviedli sme označenie ϵ_{ij} , ktoré predstavuje výraz $\epsilon_{ij} = E_i - E_j$. Preintegrovaním funkcie (3.11) dostaneme funkciu N_{T_i} , ktorá nám hovorí o celkovom počte elektrónov v jednom štvorstene. [8]

3.4 Trojuhelníková metóda pre dvojrozmernú Brillouinovu zónu

V prípade grafénu už nemáme trojrozmernú kryštálovú mriežku. Pracujeme len v dvojrozmernom recipročnom priestore. Preto sa výrazy, ktoré sme odvodili pre hustotu stavov, do istej miery zjednodušia. Budeme postupovať analogicky ako v prípade lineárnej štvorstenevej metóde.

Brillouinovu zónu rozdelíme na n_{T_i} trojuhelníkov, ktoré môžu mať opäť ľubovoľný tvar a veľkosť. Podmienkou je len to, že musia vyplňať celú Brillouinovu zónu a nesmú sa prekrývať. Vektory smerujúce do vrcholov trojuhelníka označíme \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 a \mathbf{k}_3 . Hodnoty energie zrátame pomocou disperznej relácie (2.21) a označíme ich $E_i = E(\mathbf{k}_i)$, pričom musí platiť $E_1 \leq E_2 \leq E_3$. Funkciu hustoty stavov potom zrátame pomocou vzťahu (3.8), pričom suma už nebeží cez štvorsteny, ale cez trojuhelníky. Energiu vo vnútri trojuhelníkov opäť interpolujeme lineárnou funkciou a zistujeme, aká časť i -teho trojuhelníka má menšiu hodnotu energie ako ϵ .

Môžu nastať 4 prípady:

1. $\epsilon \leq E_1$

Pre túto hodnotu energie ϵ je funkcia hustoty stavov na danom trojuholníku nulová. To znamená, že trojuholník obsahuje len energie, ktoré majú väčšiu hodnotu ako ϵ .

$$\rho_{T_i}(\epsilon) = 0 \quad (3.12)$$

Rovnaký výsledok máme aj pre trojrozmernú Brillouinovú zónu z rovnice (3.11).

2. $E_1 < \epsilon \leq E_2$

Časť trojuholníka, ktorá má menšiu energiu ako ϵ , tvorí menší trojuholník, zobrazený na obrázku 3.7. Vektory vedúce k vrcholom menšieho trojuholníka označíme $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta$, pre ktoré platí

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_\alpha &= E_{12}\mathbf{k}_1 + E_{21}\mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}_\beta &= E_{13}\mathbf{k}_1 + E_{31}\mathbf{k}_3, \end{aligned} \quad (3.13)$$

kde $E_{ij} = \frac{\epsilon - E_j}{E_i - E_j}$. Funkciu hustoty stavov na i -tom trojuholníku môžeme potom vypočítať prostredníctvom vzťahu

$$\rho_{T_i}(\epsilon) = S_{1\alpha\beta} \sum_{j=1}^3 \rho_{i,j}(\epsilon) \quad (3.14)$$

$S_{1\alpha\beta}$ je obsah malého trojuholníka, v ktorom je energia menšia ako ϵ . Dá sa vyjadriť aj pomocou obsahu i -teho trojuholníka $S_{1\alpha\beta} = DS_{T_i}$. Člen D je pritom daný rovnicou $D = E_{21}E_{31}$. Výrazy $\rho_{i,j}$ môžeme vyjadriť nasledovne:

$$\rho_{i,j}(\epsilon) = \begin{cases} \frac{2}{\epsilon - E_1}(E_{12} + E_{13}) & \text{ak } j = 1 \\ \frac{2}{\epsilon - E_1}E_{j,1} & \text{ak } j = 2, 3 \end{cases} \quad (3.15)$$

3. $E_2 < \epsilon \leq E_3$

V tomto prípade časť trojuholníka, v ktorej je hodnota energie menšia ako ϵ už nie je trojuholník. Je to štvoruholník, ktorého vrcholy sú určené vektormi $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_\gamma, \mathbf{k}_\delta$. Ilustrácia tejto situácie je zobrazená na obrázku 3.7. Hustotu stavov na i -tom trojuholníku vyrátame pomocou vzťahu:

$$\rho_i(\epsilon) = S_{T_i} D \sum_{j=1}^3 \rho_{i,j}(\epsilon), \quad (3.16)$$

kde člen D je teraz daný vzťahom $D = E_{13}E_{23}$. Ani $\rho_{i,j}(\epsilon)$ neostanú rovnaké, platí pre ne nasledujúci vzťah:

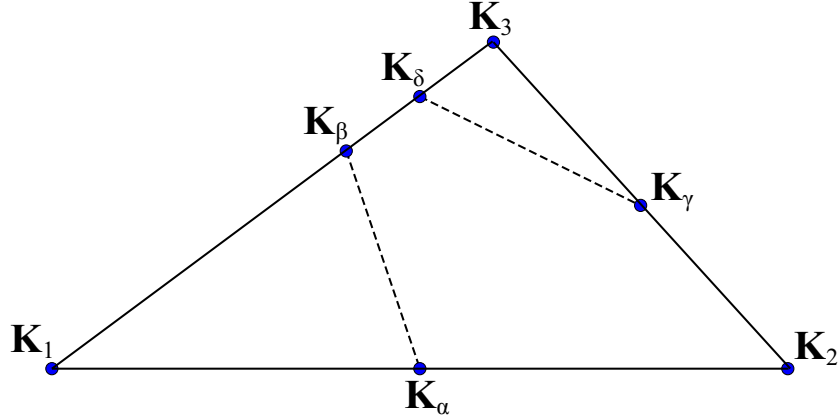
$$\rho_{i,j}(\epsilon) = \begin{cases} \frac{2}{E_3 - \epsilon} E_{j3} & \text{ak } j = 1, 2 \\ \frac{2}{E_3 - \epsilon} (E_{31} + E_{32}) & \text{ak } j = 3 \end{cases} \quad (3.17)$$

Posledný člen v rovnici (3.16) je S_{T_i} , ktorý predstavuje rovnako ako v predchádzajúcom prípade obsah i -teho trojuholníka.

4. $E_3 < \epsilon$

V poslednom prípade je energia v každom bode i -teho trojuholníka menšia ako ϵ a v súlade so vzťahom pre trojrozmernú Brillouinovú zónu (3.11) je hodnota funkcie hustoty stavov v i -tom trojuholníku nulová [9]

$$\rho_i(\epsilon) = 0 \quad (3.18)$$

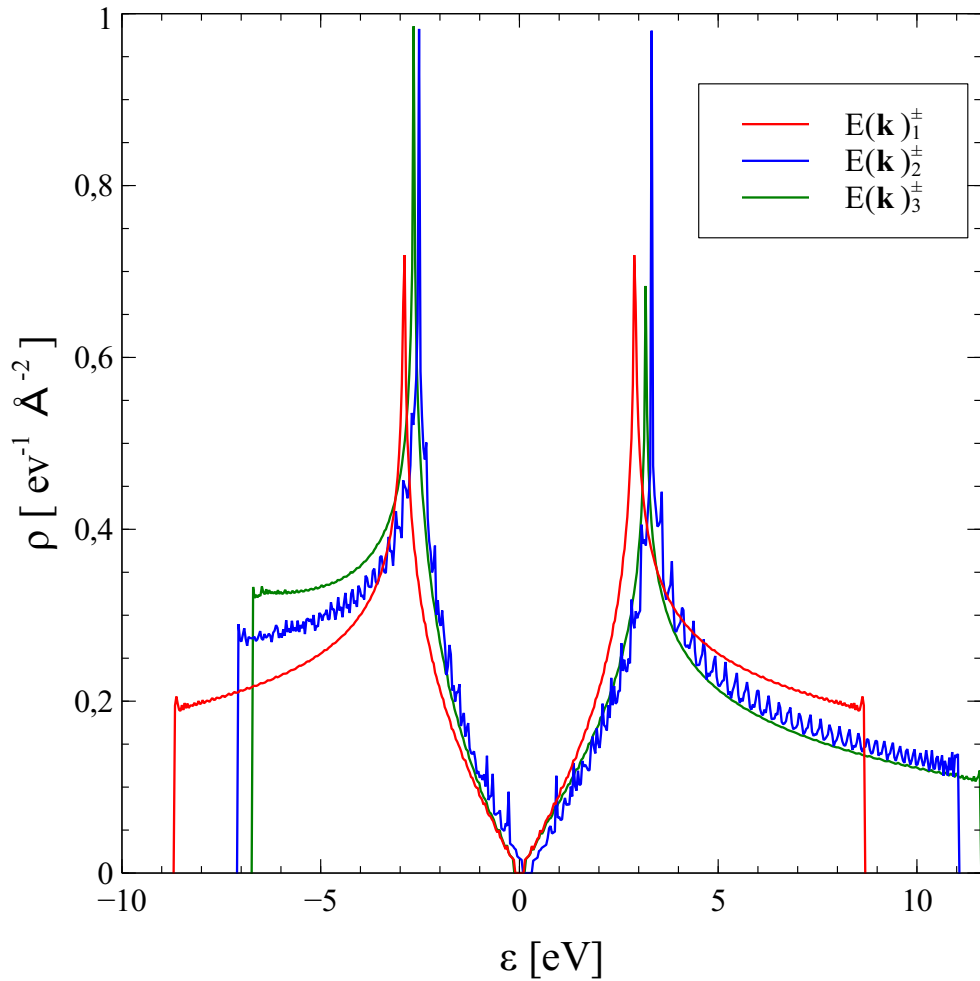


Obr. 3.7: **Delenie Brillouinovej zóny v trojuholníkovej metóde.** Zobrazenie i -teho trojuholníka s možným rozdelením na menšie časti v závislosti od energie ϵ . Body \mathbf{K}_j , $j = 1, 2, 3, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ označujú miesta, kam smerujú vektory \mathbf{k}_j v recipročnom priestore.

Vďaka vzťahom trojuholníkovej lineárnej metódy môžeme jednoducho získať funkciu hustoty stavov. Nemusíme ani špeciálne riešiť kritické body rozvojom disperznej relácie do Taylorových polynómov. Zároveň nemusíme mať explicitný vzťah pre disperznú reláciu energie, stačí nám poznať hodnoty energií v konečnom počte bodov v recipročnom priestore, ktoré budú vrcholmi jednotlivých trojuholníkov. Presnosť, s

akou určíme hustotu stavov závisí od počtu trojuholníkov, ktorými rozdelíme Brillouinovú zónu a dá sa zlepšiť, ak namiesto lineárnej interpolácie použijeme interpoláciu polynómom vyššieho rádu.

Hustotu stavov pomocou trojuholníkovej metódy sme vykreslili na obrázku 3.8. Pri červenej krivke môžeme pozorovať, podobne ako aj pri disperznej relácii prislúchajúcej tejto krivke, symetriu okolo nulovej hodnoty energie. Pri modrej a zelenej krivke symetria postupne zaniká a píky v oblasti van Hoveových singularít zvyšujú svoje maximálne hodnoty. Zároveň môžeme vidieť jemné posunutie nulovej hodnoty hustoty stavov modrej a zelenej krivky v smere kladnej osi energie.

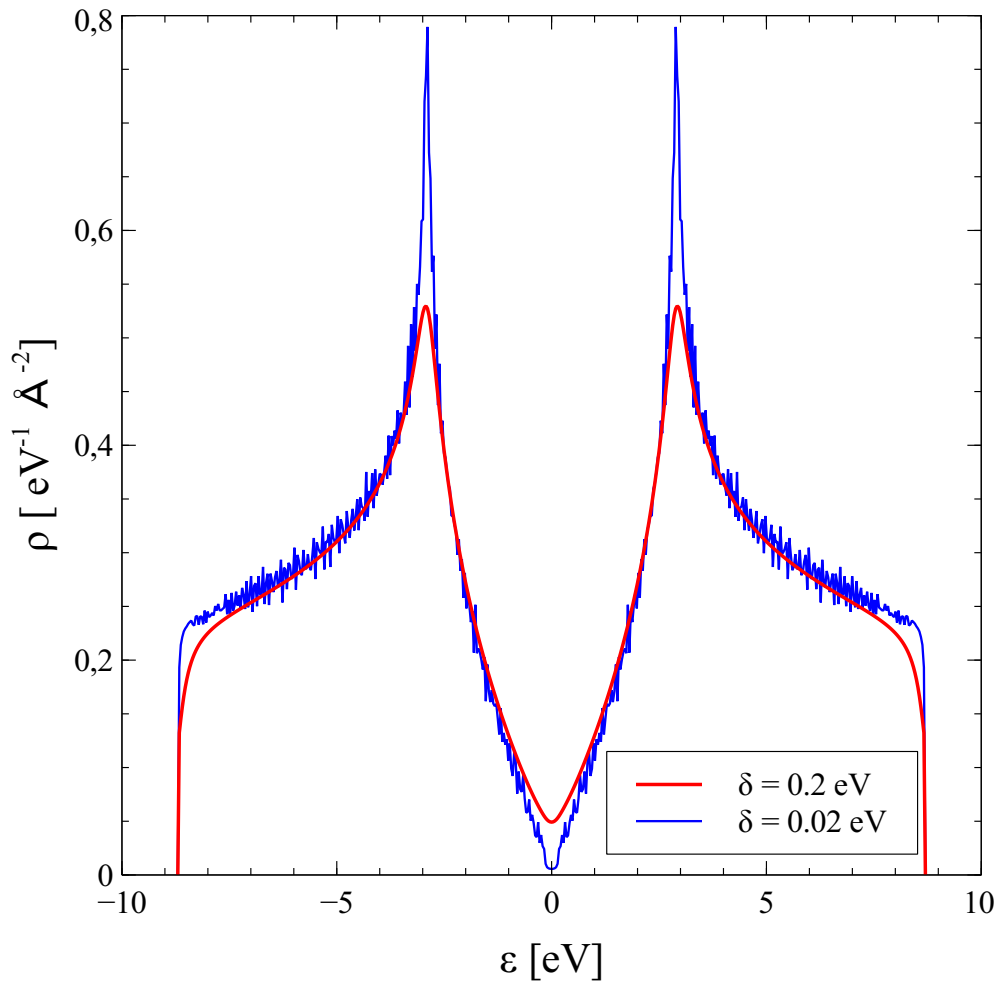


Obr. 3.8: **Hustota stavov pre grafén vypočítaná trojuholníkovou metódou.** Krivky hustoty stavov označené červenou a modrou farbou pochádzajú zo vzťahu pre disperznú reláciu energie (2.19), kde sme zarátali vplyv len najbližších susedných atómov. Pri červenej krivke sme zároveň zanedbali aj parametre γ_0 a β (2.21). Závislosť znázornená zelenou farbou predstavuje hustotu stavov získanú pomocou disperznej relácie (2.31) pri započítaní vplyvu aj druhých susedných atómov.

3.5 Spektrálna funkcia

Výraz na výpočet hustoty stavov sa dá získať aj pomocou spektrálnej funkcie, ktorá vychádza z teórie aproximácie T -matice a Greenových funkcií. My si ukážeme, ako ju využiť na výpočet hustoty stavov grafénu a porovnáme s výsledkami trojuholníkovej metódy.

Aproximácie T -matice sa používa na výpočet hustoty stavov za predpokladu, že sa v kryštálovej štruktúre nachádza určitá nečistota. Ak máme neporušenú kryštálovú štruktúru, tak sa umelo zavádza kvázičastica, ktorá vo výpočtoch nahrádza túto nečistotu. Dostaneme interferenčné spektrum nečistoty, ktoré sa využíva pri interpretácii výsledkov Fourierových obrazov v skenovacej tunelovej spektroskopii (FT-STs) pri štúdiu elektrických vlastností vodivých materiálov.



Obr. 3.9: Vypočítaná hustota stavov pre grafén pomocou spektrálnej funkcie. Porovnanie závislostí pre hodnotu $\delta = 0.2 \text{ eV}$ (červená krivka) a pre hodnotu $\delta = 0.02 \text{ eV}$ (modrá krivka) pre disperznú reláciu danú vzťahom (2.21).

Vzťah na výpočet hustoty stavov pomocou spektrálnej funkcie je relatívne jednoduchý a nadobúda tvar:

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \int \int A(\mathbf{k}, \epsilon) dk_x dk_y, \quad (3.19)$$

pričom integrujeme cez celú Brillouinovu zónu. Zaviedli sme zároveň aj spektrálnu funkciu $A(\mathbf{k}, \epsilon)$, pre ktorú platí:

$$A(\mathbf{k}, \epsilon) = -2 \sum_{j=1}^2 \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(j)} + i\delta} \right). \quad (3.20)$$

Parameter δ v rovnici (3.20) sa nazýva inverzná doba života kvázičastice, ktorej hodnota je zväčša veľmi malá. Napriek tomu nám zaručuje, že v menovateli funkcie, ktorú integrujeme, neostane nikdy nulová hodnota a výraz nám v daných kritických bodoch nediverguje. Porovnanie hustoty stavov získaných pomocou dvoch hodnôt parametra δ je zobrazené na grafe 3.9. Môžeme si všimnúť nenulovej hodnoty hustoty stavov pri nulovej hodnote energie pri oboch hodnotách δ . Hodnota hustoty stavov v danom bode je tým väčšia, čím je väčšia hodnota inverznej doby života kvázičastice. Ďalším viditeľným rozdielom je hladkosť krivky popisujúcej hustotu stavov. Je to spôsobené rozdielnymi nárokmi jednotlivých parametrov δ na rozdelenie oblasti, cez ktorú integrujeme. Čím je hodnota δ menšia, tým musí byť oblasť rozdelená na menšie časti, vďaka čomu si zachová požadovanú hladkosť. Graf 3.9 bol vytvorený pre rovnaký počet delení Brillouinovej zóny pre obe δ . Posledným hlavným rozdielom je rôzna výška píkov v bodoch van Hoveových singularít, ktorá sa so zmenšujúcou hodnotou δ zvyšuje. [10]

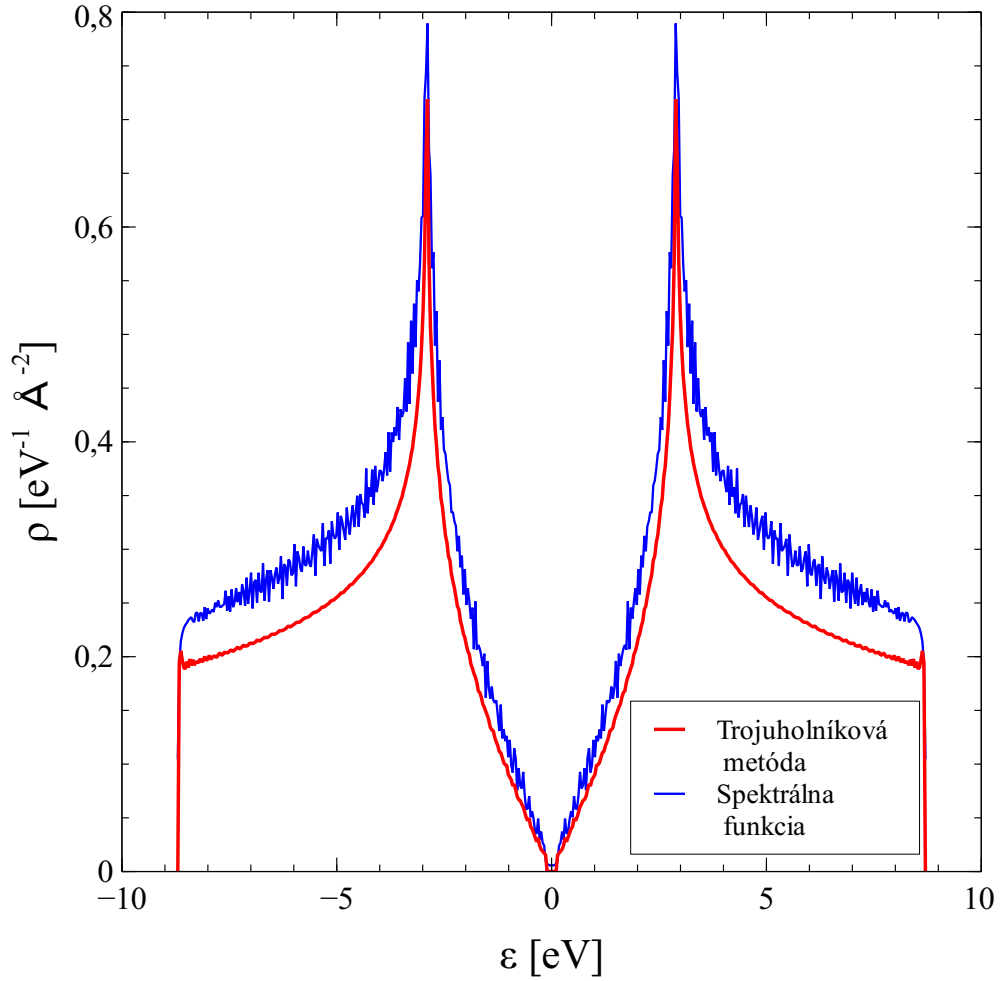
Funkciu $A(\mathbf{k}, \epsilon)$ je možné upraviť nasledujúcim spôsobom:

$$\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(j)} + i\delta} \right) = -\frac{\delta}{(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(j)})^2 + \delta^2} \quad (3.21)$$

$$A(\mathbf{k}, \epsilon) = 2 \sum_{j=1}^2 \frac{\delta}{(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(j)})^2 + \delta^2} \quad (3.22)$$

Potom pre hustotu stavov dostaneme výsledný vzťah:

$$\rho(\epsilon) = \frac{\delta}{\pi^2} \sum_{j=1}^2 \int \int \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(j)})^2 + \delta^2} dk_x dk_y, \quad (3.23)$$



Obr. 3.10: **Porovnanie hustoty stavov pre grafén.** Výpočet pomocou trojuholníkovej metódy (červená krivka) a spektrálnej funkcie (modrá krivka) pre jednoduchú formu disperznej relácie (2.21).

kde opäť integrujeme cez celú Brillouinovú zónu. Na porovnanie výsledkov získaných pomocou takto definovanej spektrálnej funkcie s výsledkami získanými trojuholníkovou metódou nám posluží graf 3.10. Pozorujeme veľmi dobrú zhodu výsledkov pomocou oboch metód. Pri spektrálnej funkcii sme použili hodnotu pre parameter $\delta = 0,02 \text{ eV}$, ktorá veľmi presne kopíruje priebeh funkcie hustoty stavov od píkovan Hoveových singularít smerom k nulovej hodnote energie. Od píkovan smerom k extrémom energie hustota stavov získaná spektrálnou funkciou nadhodnocuje výsledok získaný trojuholníkovou metódou. Rozdiel medzi jednotlivými metódami je aj v hladkosti kriviek popisujúcich jednotlivé hustoty stavov. V oboch prípadoch bola Brillouinová zóna rozdelená na rovnaký počet oblastí, aby sme získané dáta mohli efektívnejšie porovnať.

Záver

V prvej časti práce sme sa pozreli na základné pojmy kryštalografie, z ktorých sme následne dospeli ku kľúčovým poznatkom využívaných v metóde tesnej väzby. Prvým dôležitým mílnikom bolo odvodenie disperznej relácie pre jednoduché systémy.

Úvahy z teoretickej časti sme aplikovali na problém grafénu a dostali sme sa k vyjadreniu pásmovej štruktúry v troch rôznych priblíženiach, kde sme študovali vplyv rôznych aproximácií a počtu susedov na disperzné relácie energie. Výsledky sme následne graficky porovnali a pozorovali sme posun energetického spektra v smere kladných hodnôt energie a porušenie symetrie v okolí hodnoty energie $2p_z$ orbitálov, ktorú sme položili rovnú nule.

Disperzné relácie sme zároveň použili na výpočet hustoty stavov pomocou trojuholníkovej metódy, kde sme pozorovali obdobný posun a narušenie symetrie. Následne sme využili vlastnosti spektrálnej funkcie a vypočítali sme hustotu stavov prislúchajúcu elektrónom v elementárnej bunke grafénu. Pozorovali sme relatívne dobrú zhodu s výsledkami získanými trouhoholníkovou metódou vychádzajúcej z najjednoduchšieho tvaru disperznej relácie grafénu.

Ďalším predmetom štúdia dvojrozmerných kryštálových mriežok môže byť aplikácia aproximácie T-maticy, ktorej výsledkom sú mapy Fourierových obrazov používané pri skenovacej tunelovej spektroskopii opisujúce interferenčné spektrum nečistoty na kryštálovej mriežke.

Zoznam použitej literatúry

- [1] MERVIN, R., *The Tight Binding Method* [online]. 2015. [cit. 2020-05-15]. Dostupné na internete: <<http://www.physics.rutgers.edu/~eandrei/chengdu/reading/tight-binding.pdf>>.
- [2] KOHOUT, J. a MELNÍK, M. *Anorganická chémia I: základy anorganickej chémie*. 2. vydanie. Bratislava: STU. 1997. 365 s. ISBN 80-227-0972-7.
- [3] KAXIRAS, E., *Atomic and Electronic Structure of Solids*. New York: Cambridge University Press. 2003. 667 s. ISBN-13 978-0-521-52339-4.
- [4] KMEŤAOVÁ, J. - SKORŠEPA, M. - SKORŠEPA, M. . *Chémia pre 2. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 6. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*. Bratislava: KASICO, a.s. . 2012. 178 s. ISBN 978-80-8091-271-0.
- [5] ZHANG, Y. *Electronic Transport in Graphene: dizertačná práca*. New York: Columbia University. 2006. 80 s.
- [6] *Reciprocal lattice* [online]. 2020 [cit. 2020-05-15]. Dostupné na internete: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Reciprocallattice>>
- [7] KUNDU, R. *Tight binding parameters for graphene* [online]. Bhubaneswar: Institute of Physics, Bhubaneswar, 2009. [cit. 2020-05-15]. Dostupné na internete: <<https://arxiv.org/pdf/0907.4264.pdf>>.
- [8] JESHKE, H. *Computational Methods in Solid State Theory* [online]. Frankfurt am Main: Goethe universität. 2016. [cit. 2020-05-15]. Dostupné na internete: <<http://www.physics.okayama-u.ac.jp/jeschkehomepage/CMSST2013/chapter1.pdf>>.
- [9] KURGANSEKII, S.I. et al. *Integration over the Two-Dimensional Brillouin Zone*. In: *Basic solid state physics*. 1985, roč. 129, č.1, s. 293-299 .

- [10] BENA, C. a KIVELSON, S.A. *Quasiparticle scattering and local density of states in graphite* In: *Physical Review B* 72. 2005