Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach Prírodovedecká fakulta

# ŠTÚDIUM ELEKTRÓNOVEJ ŠTRUKTÚRY V SKRÚTENÝCH VAN DER WAALSOVSKÝCH MATERIÁLOCH

Bc. Juraj Mnich

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach Prírodovedecká fakulta

# ŠTÚDIUM ELEKTRÓNOVEJ ŠTRUKTÚRY V SKRÚTENÝCH VAN DER WAALSOVSKÝCH MATERIÁLOCH

DIPLOMOVÁ PRÁCA

Študijný odbor: Školiace pracovisko: Vedúci záverečnej práce: Fyzika Ústav fyzikálnych vied RNDr. Martin Gmitra, PhD.

Košice 2022

Bc. Juraj Mnich

### Čestné vyhlásenie

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

Manth

Juraj Mnich

### Poďakovanie

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





Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach Prírodovedecká fakulta

#### ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

Meno a priezvisko študenta: Študijný program: Študijný odbor: Typ záverečnej práce: Jazyk záverečnej práce: Sekundárny jazyk:		Bc. Juraj Mnich teoretická fyzika a astrofyzika (jednoodborové štúdium, magisterský II st. denná forma)	
		Fyzika Diplomová práca slovenský anglický	
Názov:	Štúdium elektró	novej štruktúry v skrútenych van der Waalsovských materiáloch	
Názov EN:	Study of electron structure in twisted van der Waals materials		
Ciel':	Výpočet elektrónovej štruktúry v skrútených materiáloch, analýza topológie moiré Blochových stavov.		
Literatúra:	<ul> <li>[1] S. Carr, S. Fang, E. Kaxiras, Nature Rev. Mar. 7, 748-763 (2020) doi: 10.1038/s41578-020-0214-0</li> <li>[2] Y. Cao et al., Nature 556, 43-50 (2018) doi: 10.1038/nature26160; 556, 80-84 (2018) doi: 10.1038/nature26154</li> <li>[3] R. Bistritzer, A. H. MacDonald, PNAS 108, 12233-12237 (2011) doi: 10.1073/pnas.1108174108</li> <li>[4] E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos, Quantum Theory of Materials, Cambridge University Press, 2019 ISBN 9781139030809</li> <li>[Koshino] M. Koshino, New J. Phys. 17, 015014 (2015) doi: 10.1088/1367-2630/17/1/015014</li> </ul>		
Anotácia:	Vertikálne slab der Waalsovské pootočením dvo periodické štru vlastnosťami m dvojvrstva graf korelovaný sup stavov zaniká, k výraznej vod medzi vrstvami práce bude defi a analyzovať to medzivrstvovej	o väzobne viazané vrstevnaté systémy, nazývané tiež van materiály, umožňujú vytvárať moirého štruktúry vzájomným och vrstiev voči sebe. V závislosti od uhla vznikajú sumerateľné ktúry na rôznych škálach s neočakavanými elektrónovými noirého Blochových stavov [1]. Fascinujúcim príkladom je čnu, kde pri magickom uhle blízko 1.1° bol objavený silne ravodivý stav [2]. Pri magických uhloch rýchlosť Blochových pás stráca disperziu, narastá hustota stavov, ktorá vedie ivosti. Samotná distribúcia rýchlostí Blochových kvázičastíc naznačuje exotické transportné charakteristiky [3]. Cieľom novať model tesnej väzby [4] pre vybrané systémy, vypočítať pológiu moirého pásov, nájsť magické uhly a diskutovať vplyv interakcie na elektrónovu štruktúru.	
Kľúčové slová:	Výpočet elektró Waalsovské ma	novej štruktúry, model tesnej väzby, moirého štruktúry, van der teriály, nanotechnológie.	
Vedúci: Ústav : Riaditeľ ústav	RNDr. Ma ÚFV - Ús 7 <b>u:</b> prof. RNI	artin Gmitra, PhD. tav fyzikálnych vied Dr. Peter Kollár, DrSc.	

Dátum schválenia: 30.04.2022

#### Abstrakt

Obsahom diplomovej práce je štúdium viacvrstvových dvojrozmerných materiálov – van der Waalsových štruktúr. Pri správnom usporiadaní vrstiev môže skúmaný systém nadobudnúť vlastnosti, ktoré nenadobúdajú vrstvy samostatne. Obzvlášť mnoho dvojvrstvových materiálov je citlivých na relatívny uhol pootočenia jednotlivých vrstiev pri súbežnom vzniku Moiré vzorov. Pre vybrané malé uhly pootočenia, tiež nazývane "magické" uhly, sa môžu vo vrstevnatých systémoch objaviť zaujímave a nečakané fyzikálne vlastnosti. Výpočtová zložitosť pre viacvrstvové materiály je často príliš vysoká kvôli veľkému počtu atómov obsiahnutých v jednej supermriežke. Preto sme hľadali iné efektívne teoretické prístupy pre popis vrstevnatých systémov s pootečenými vrstvami. Skúmali sme súmerateľné superbunky, ktoré sme následne použili pri výpočtoch elektrónovej štruktúry pomocou aproximatívnej metódy tesnej väzby, ktorú sme rozšírili o medzivrstvový preskokový integrál, alebo pomocou teórie funkcionálu hustoty. Odvodili sme spojitý model metódy tesnej väzby pre ľubovoľný uhol pootočenia, ktorý je rýchly a presný aj pre veľmi malé uhly pootočenia. Navrhnuté modely sme aplikovali pri štúdiu vplyvu uhla pootočenia na elektrónovú štruktúru dvojvrstvy grafénu.

Kľúčové slová: Moiré vzory, metóda tesnej väzby, hustota stavov, dvojvrstva grafénu, twistronika, DFT

#### Abstract

The thesis focuses on the study of multilayered two-dimensional solids – van der Waals structures. For a particular arrangement of layers within the multilayered solid the system can acquire unique properties, that does not posses none of the bare layer. Many bilayer materials are sensitive to the relative twist angle of the individual layers and yield Moiré patterns. For particular small angles, called also "magic" angles, interesting physical properties can emerge. The computational complexity for the multilayer materials is often too high because of the large number of atoms inhabited in their supercell. We have therefore introduced effective theoretical approaches for reasonable description of the twisted bilayer systems. We have introduced commensurate supercells that can be used in calculations of electronic structure using approximative tight-binding methods, where we have defined interlayer hopping parameter, or using density functional theory. We have also derived a continuous tight-binding model for any twist angle, which is fast and accurate even for sufficiently small twist angles. The proposed theoretical approaches were applied to study electronic structure of twisted bilayer graphene.

**Keywords:** Moiré pattern, tight-binding method, density of states, bilayer graphene, twistronics, DFT

# Obsah

Zoz	nam skratiek a značiek	7
Úvo	od	8
1 I	Moiré vzory	10
1.1	Súmerateľné systémy	11
1.2	Nesúmerateľné systémy	13
1.3	Grafén	14
2 1	Preskokové integrály	16
2.1	Vplyv prostredia na preskokový integrál	16
2.2	Medzivrstvový preskokový integrál	20
3 1	Konštrukcia Moiré pásov	30
4	Teória funkcionálu elektrónovej hustoty	36
4.1	Mnohočasticová Schrödingerova rovnica	37
4.2	Bornova-Openheimerova aproximácia a aproximácia voľnými elektrónmi	38
4.3	Výmenný a korelačný potenciál	40
4.4	Selfkonzistentný poľový algoritmus	43
5 Š	Štúdium dvojvrstvy grafénu	45
Záv	er	54

# Zoznam skratiek a značiek

DFT	Density functional theory
	(teória funkcionálu hustoty)
BZ	prvá Brillouinová zóna
Г	stred Brillouinovej zóny
K, K'	rohové body Brillouinovej zóny
M	stred hrany Brillouinovej zóny
Å	Angström (1 Å = $10^{-10}$ m)
eV	elektrónvolt (1 eV $\approx 1,602 \times 10^{-19}$ J)
С	rýchlosť svetla ( $c\approx 3\times 10^8~{\rm m/s})$
$m_e$	hmotnosť elektrónu $(m_e\approx 9{,}11\times 10^{-31}~{\rm kg})$
ħ	redukovaná Planckova konštanta
	$(\hbar\approx 1.05\times 10^{-34}~\rm{Js})$
$\nabla$	nabla operátor

# Úvod

Technologický pokrok je vždy úzko spätý s vývojom a objavovaním nových materiálov, ktorých vlastnosti nám umožňujú študovať doteraz neznáme fyzikálne efekty. Za účelom ich hľadania vzniklo aj nové odvetvie vo fyzike s názvom twistronika [1]. Predmetom záujmu twistroniky sú rôzne dvojrozmerné štruktúry a efekty vyplývajúce z ich vzájomného pootočenia. Samotné dvojrozmerné materiáy častokrát dobre poznáme. Ale ak také dvojrozmerné materiály, medzi ktorými sú slabé van der Waalsove väzby, poukladáme na seba tak, aby vytvárali určitú štruktúru, potom výsledný materiál môže zdediť niektoré charakteristiky od svojich zložiek. Často ale pozorujeme, že môžu nadobudnúť aj úplne nové vlastnosti, zahrňujúce napríklad supravodivosť v prípade dvojvrstvy grafénu, ktorý je polokov [2].

Dôležitým parametrom je uhol pootočenia, ktorý charakterizuje vzájomné usporiadanie jednotlivých vrstiev a taktiež implikuje, aké vlastnosti takto vytvorený systém nadobudne. Problém pri opise van der Waalsových štruktúr spočíva v tom, že elementárna bunka systému ako celku nadobúda obrovské rozmery. Ak sú jednotlivé vrstvy nesúmerateľné, skutočná elementárna bunka ani neexistuje. Aj keď nemáme periodickú štruktúru, stále môže vzniknúť kváziperiodická štruktúra vykazujúca Moiré vzory. Úlohou je preto nájsť korektný spôsob, ako správne nájsť kváziperiodickú elementárnu bunku alebo spôsob, akým by sme dostali korektné pásové štruktúry skúmaných materiálov.

Kľúčovou veličinou, ktorá popisuje interakciu medzi jednotlivými vrstvami viacvrstvových materiálov je medzivrstvový preskokový integrál, ktorý odhadneme pomocou Slaterových parametrov. Pri korektnom zadefinovaní medzivrstvového preskokového integrálu môžeme metódu tesnej vrstvy, ktorou sme vedeli dostatočne dobre popísať izolované vrstvy, zovšeobecniť aj pre viacvrstvové systemy.

V tejto práci sa venujeme popisu van der Waalsových štruktúr, konkrétne sa sústredíme na dvojvrstvu grafénu, a prostredníctvom metódy tesnej väzby a metódou funkcionálu elektrónovej hustoty budeme študovať efekty uhla pootočenia na elektrónovú štruktúru.

### Kapitola 1

### Moiré vzory

Pri štúdiu viacvrstvových dvojrozmerných materiálov, v ktorých každá vrstva vykazuje určitú usporiadanosť, periodicitu, chceme nájsť aj periodické umiestnenie atómov materiálu ako celku. Za splnenia predpokladu, že máme dvojvrstvový materiál, ktorého vrstvy sa od seba nepatrne líšia, môžu vznikať Moiré vzory. Tieto vzory sú zväčša oveľa väčšie ako periodicita jednotlivých vrstiev. [6, 8] Najjednoduchším spôsobom, ako vytvoriť dvojvrstvový materiál tak, aby sa jeho vrstvy nepatrne líšili, je vziať 2 identické kópie materiálu a buď posunutím jednej vrstvy oproti druhej alebo jej pootočením dosiahneme vznik Moiré vzorov, podobne ako na obrázku 1.1. Môžu nastať dva prípady. Vzor, ktorý vznikne, je nesúmerateľný. Je to najčastejší prípad, sústava 2 mriežok nevytvára presne periodické usporiadanie, ale aj napriek tomu vznikne kváziperiodická štruktúra. Špeciálnym prípadom sú súmerateľné vzory, kedy štruktúra pozostávajúca z dvoch mriežok je periodická. [8]

Budeme sa zaoberať materiálmi, ktoré sú v rámci jednej vrstvy silno viazané kovalentnou väzbou, ale medzi jednotlivými vrstvami je len slabá van der Waalsova väzba. Materiály, ktoré spľňajú tieto požiadavky sa nazývajú van der Waalsove materiály. Prvýkrát sa podarilo izolovať stabilnú dvojrozmernú vrstvu kryštálu s hrúbkou jedného atómu až v roku 2004, za čo bola udelená aj Nobelova cena za fyziku v roku 2010. [14] V súčasnosti sú viacvrstvové dvojrozmerné materiály vyrábané pomocou chemickej depozície. Nevýhodou je prítomnosť preferovaných uhlov, v ktorých je nanášaná vrstva orientovaná voči podložke. Je to zapríčinené snahou systému minimalizovať celkovú energiu. Riešením môže byť použitie mechanických metód vrstvenia materiálov, pri ktorých už vieme vytvoriť dvojvrstvu s takmer ľubovoľným relatívnym pootočením. [8, 9] Aj napriek veľkej snahe, nie všetky dvojrozmerné materiály sú navzájom kompatibilné a nevytvárajú stabilné systémy. [14]



Obr. 1.1: **Moiré súmerateľné vzory.** Superpozícia dvoch rôznych hexagonálnych mriežok, vľavo grafén na povrchu Ir(111), a vpravo superpozícia dvoch vrstiev grafénu pootočených voči sebe o 4°. Prevzaté z Wikipedia Commons, autor: Ponor.

Medzi najznámejšie materiály, v ktorých môžeme pozorovať Moiré vzor patrí nitrid bóritý v hexagonálnej štruktúre (hBN). Bežne sa používa ako substrát vďaka svojej nízkej reaktívnosti, má štruktúru podobnú grafénu s nepatrne menšou mriežkovou konštantou, preto kombináciou niekoľkých vrstiev grafénu a nitridu bóritého môže vzniknúť materiál s rozsiahlou Moiré štruktúrou. Medzi ďalšie materiály, používané taktiež ako substrát, patria zafír alebo irídium. Často skúmaným materiálom je grafén, ktorý môže byť v podobe dvojvrstvy, trojvrstvy, respektíve nekonečného počtu vrstiev s alternujúcim uhlom pootočenia. Môžu vykazovať silné korelované usporiadanie a taktiež supravodivosť.[2, 3] Moiré vzory vnikajú taktiež pri dichalkogénových prechodových kovov, ktoré sú charakteristické existenciou supravodivých fáz, pri ktorých kritická teplota závisí od počtu vrstiev daného materiálu.[4, 5] Medzi magnetické van der Waalsove materiály patrí  $CrI_3$ , pri ktorom uhol pootočenia jednotlivých vrstiev zapríčiňuje vznik homogénnych antiferomagnetických a feromagnetických fáz. [8]

#### 1.1 Súmerateľné systémy

Uvažujme prípad dvoch identických mriežok, ktoré vytvárajú dvojvrstvu. Systém vrstiev mriežok vytvára periodickú štruktúru a zachováva translačnú symetriu, až na škálovací faktor, jednotlivých vrstiev. Nech je jedna mriežka pootočená oproti

druhej o uhol $\Theta.$  Pre mriežkové vektory takto po<br/>otočených vrstiev platí:

$$\vec{R}_n^1 = \boldsymbol{R} \vec{R}_n^2, \tag{1.1}$$

kde  $\mathbf{R}$  je matica rotácie o uhol  $\Theta$  a  $\vec{R}_i^{\alpha}$  je *n*-ty mriežkový vektor mriežky vrstvy  $\alpha$ . [11, 22] Ak je uhol  $\Theta$  vhodne zvolený, výsledná štruktúra bude súmerateľná. Periodicita vytvorenej supermriežky bude zväčša oveľa väčšia ako v prípade jednotlivých vrstiev. Počet atómov, ktoré sa nachádzajú v superbunke, je veľmi citlivý na zmenu uhla pootočenia. Aj malá výchylka od súmerateľného stavu systému môže zapríčiniť prudký nárast atómov v superbunke, čo má za následok, že výpočty vykonávané na tomto systéme budú veľmi náročné. [8, 22]

Na popis supermriežky použijeme vektory primitívnej bunky jednej z vrstiev. Keďže sa jedná o vektory v dvojrozmernej mriežke, budeme dvojicu týchto vektorov označovať ako  $\vec{a}_1^{\alpha}$  a  $\vec{a}_2^{\alpha}$  pre vrstvu  $\alpha$ . Primitívne vektory supermriežky sú potom dané lineárnou kombináciou  $N\vec{a}_1^{\alpha} + M\vec{a}_2^{\alpha}$  a  $N'\vec{a}_1^{\alpha} + M'\vec{a}_2^{\alpha}$ , kde M, M', N a N' sú prirodzené čísla. Výber prirodzených číslel nemusí byť vždy jednoduchý pre súmerateľné mriežky, ale mal by spĺňať podmienku:

$$|M\vec{a}_1^{\,\alpha} + N\vec{a}_2^{\,\alpha}| = |M'\vec{a}_1^{\,\alpha} + N'\vec{a}_2^{\,\alpha}|\,. \tag{1.2}$$

V špeciálnych prípadoch sa dá tvar primitívnych vektorov supermriežky odhadnúť. Ak sú veľkosti vektorov pôvodnej mriežky rovnaké, je často dobrou voľbou symetrický výber koeficientov M' = N a M = N'. Pri štvorcových mriežkach je vhodnou kombináciou taktiež M' = M a N' = -N. Pre trojuholníkovú mriežku, v ktorej uhol medzi vektormi primitívnej bunky je  $\Theta = 60^{\circ}$  a pre výber koeficientov rozvoja primitívnych vektorov si zvolíme podmienku M' = N a M = N', dostaneme nasledujúcu rovnicu pre uhol, ktorým by sme mali 2 trojuholníkové mriežky navzájom pootočiť, respektíve, ak máme zvolený uhol pootočenia, dostaneme rovnicu pre nájdenie koeficientov rozvoja:

$$\cos \Phi = \frac{M^2 + 4NM + N^2}{2(M^2 + NM + N^2)}.$$
(1.3)

Vzťah (1.3) dostaneme jednoduchou aplikáciou kosínusovej vety (pre trojuholník so stranami *a*, *b*, *c* a uhol  $\gamma$  oproti strane *c* platí  $c^2 = a^2 + b^2 - 2ab\cos\gamma$ ). Označme si primitívne vektory superbunky  $\vec{A_1} = M\vec{a_1}^{\alpha} + N\vec{a_2}^{\alpha}$  a  $\vec{A_2} = N\vec{a_1}^{\alpha} + M\vec{a_2}^{\alpha}$ . Jednoduchým výpočtom môžeme zistiť, že veľkosť oboch vektorov je rovnaká a rovná sa  $|\vec{A_{1,2}}| = a^2(M^2 + MN + N^2)$ , kde sme využili to, že vektory primitívnej bunky zvierajú navzájom uhol  $\Theta = 60^{\circ}$  a  $\vec{a_1}^{\alpha} \cdot \vec{a_2}^{\alpha} = a^2\cos\Theta$ . Dĺžku vektorov primitívnej bunky  $|\vec{a_{1,2}}|$  sme označili ako *a*. Na použitie kosínusovej vety si potrebujeme vyjadriť ešte dĺžku tretej strany trojuholníka tvoreného primitívnymi vektormi superbunky. Môžeme si ju vyjadriť ako dĺžku rozdielu týchto primitívnych vektorov  $|\vec{A_1} - \vec{A_2}| = a^2(M - N)^2$ . Dosadením dĺžky vektorov a dĺžky rozdielu primitívnych vektorov superbunky do kosínusovej vety dostaneme vzťah (1.3). To platí len pre určitú spočítateľnú množinu uhlov, respektíve pre primitívne vektory superbunky s vlastnosťou M' = N a M = N'. Množina uhlov pootočenia, pri ktorých vznikne súmerateľný systém je oveľa bohatšia, takisto aj vektory primitívnej bunky môžu nadobúdať rôzne tvary. [8]

#### 1.2 Nesúmerateľné systémy

Pre efektívny spôsob popísania nesúmerných systémov zavedieme kvázielementárnu bunku, ktorá vyhovuje kváziperiodickej štruktúre systému. Riešenie problému hľadania takejto bunky nám ponúka program Cellmatch.[9] Program sa snaží nájsť mriežkové vektory supermriežky cez lineárnu kombináciou mriežkových vektorov jednej z vrstiev viacvrstvového systému. Pri ich hľadaní je dovolená istá hraničná deformácia jednej vrstvy voči druhej tak, aby sme dostali presne súmerný systém. Miera deformácie je určená parametrom deformácie  $\epsilon$ . Ak zachováme mieru deformácie na čo najmenšej hodnote, výsledné mriežkové vektory budú vo veľkej miere vyhovovať danej kváziperiodickej štruktúre a opis nášho materiálu sa nám zjednoduší. Program Cellmatch nám poskytne koeficienty lineárnej kombinácie mriežkových vektorov jednotlivých vrstiev pre odhad mriežkových vektorov supermriežky s parametrom deformácie  $\epsilon$  a s počtom atómov nachádzajúcich sa v jednej kvázielementárnej bunke. Rovnakým spôsobom môžeme nájsť mriežkové vektory pre súmerné systémy, rozdiel bude len v tom, že nepotrebujeme špecifikovať parameter deformácie a môžeme ho položiť  $\epsilon = 0$ . [8]

Pri nesúmerných ale aj pri súmerných systémoch môže nastať situácia, že pre najmenšiu hodnotu parametra deformácie  $\epsilon$ , ktorá predstavuje najlepší odhad kvázielementárnej bunky, dostaneme veľmi veľký počet atómov nachádzajúcich sa v nej. So zväčšujúcim sa počtom atómov sa opis dvojvrstvy komplikuje a je potrebný väčší výpočtový čas. Preto je niekedy vhodné zvoliť si aj horší odhad mriežkových vektorov supermriežky s väčšou deformáciou, ak to pomôže efektívne zmenšiť počet atómov v jednej kvázielementárnej bunke a zároveň zníži výpočtové nároky pri ďalšej analýze systému. [8]

#### 1.3 Grafén

Grafén je dvojrozmerný materiál pozostávajúci z atómov uhlíka v hexagonálnej štruktúre. Patrí medzi alotropické modifikácie uhlíka a vďaka svojim vlastnostiam je mu venovaná výrazná výskumná pozornosť medzi dvojrozmernými materiálmi.[24] Každý atóm uhlíka sa nachádza v hybridizovanom stave  $sp^2$ , kde najväčší vplyv na pásovú štruktúru blízko Fermiho energie má nehybridizovaný orbitál  $2p_z$ . Vzdialenosť medzi najbližšími atómami uhlíka v štruktúre grafénu je  $a_0 = 1,42$  Å, pričom mriežková konštanta sa dá vyjadriť ako  $a = \sqrt{3}a_0$  s hodnotou a = 2,46 Å. Elementárna bunka grafénu obsahuje 2 atómy a môžeme ju charakterizovať primitívnymi mriežkovými vektormi:

$$\vec{a_1} = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$
$$\vec{a_2} = \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \tag{1.4}$$

ktoré zvierajú uhol 60°. [15]

Grafén je polokov, ktorý nemá v pásovej štruktúre na Fermiho hladine energetickú medzeru, ale Fermiho plocha je tvorená bodmi. V týchto bodoch sa vodivostný a valenčný pás stretávajú a nazývame ich Diracove body. Nachádzajú sa v K bodoch prvej Brillouinovej zóny. Dôsledkom neprítomnosti energetickej medzery je zvýšená citlivosť grafénu na vonkajšie podnety. Už pri izbovej teplote je pohyblivosť elektrónov na nezanedbateľnej úrovni.[17] Ďalšou zaujímavou vlastnosťou grafénu je jeho odolnosť voči mechanickému poškodeniu, ktorá mnohonásobne prekročí odolnosť ocele.[18, 19, 14]

Keď uložíme niekoľko vrstiev grafénu na seba v tzv. Bernalovom vrstvení [25], vznikne modifikácia uhlíka, ktorú poznáme pod názvom grafit. Jednotlivé vrstvy sú spojené slabými van der Waalsovými väzbami, narozdiel od silných kovalentných väzieb v rámci jednej vrstvy grafénu. Preto grafit a aj ľubovoľná viacvrstvová štruktúra grafénu patrí medzi materiály nazývané van der Waalsove štruktúry. My sa budeme prevažne zaoberať prípadom, ktorý je zobrazený na obrázku 1.2, kde zoberieme len 2 vrstvy grafénu a vytvoríme dvojvrstvu grafénu, s jednotlivými vrstvami vzdialenými o  $d_{\perp} = 3,35$  Å. Táto vzdialenosť odpovedá rovnovážnej vzdialenosti grafénových vrstiev v grafite.[16] Zároveň budeme uvažovať, že vrstvy môžu byť voči sebe posunuté o translačný vektor  $\vec{\tau}$ , alebo pootočené o uhol  $\Theta$ . Na základe veľkosti spomínaného uhla  $\Theta$  môže byť výsledná štruktúra súmerateľná alebo nesúmerateľná. Presne periodická štruktúra vznikne len vtedy, ak je splnená podmienka:

$$\cos(\Theta) = \frac{3M^2 + 3MN + N^2/2}{3M^2 + 3MN + N^2},$$
(1.5)

kde M a N sú ľubovoľné nesúdeliteľné čísla.[14] Pre veľké uhly  $\Theta$  sa nízko<br/>energetický model dvojvrstvy grafénu správa podobne, ako keby boli vrstvy izolované. So zmenšujúcim sa uhlom pootočenia sa pásy v okolí Diracových bodov stávajú plochými. Za následok to má vznik vysokej hustotu stavov v okolí Fermiho energie, čo má výrazný dopad na transportné vlastnosti dvojvrstvy. Takéto uhly sa zvyknú nazývať magické a pre dvojvrstvu grafénu je to napríklad  $\Theta = 1,05^{\circ}$ , pri ktorom má grafén vlastnosti supravodiča.[6, 14]



Obr. 1.2: **Parametre dvojvrstvy grafénu.** Dvojvrstva sa skladá z dvoch vrstiev grafénu, medzi ktorými je vzdialenosť  $d_{\perp}$ . Konvenčnú bunku jednej vrstvy grafénu tvorí 6 atómov, ktoré sú zobrazené vpravo. Vzdialenosť medzi najbližšími atómami označíme  $a_0$  a mriežkovú konštantu a.

### Kapitola 2

### Preskokové integrály

Prvou metódou, ktorú použijeme na odvodenie pásovej štruktúry viacrozmerných materiálov bude metóda tesnej väzby. Hlavným zjednodušením oproti riešeniu mnohočasticovej Schrödingerovej rovnice je, že na opis pásovej štruktúry budeme uvažovať jednoelektrónovy Blochov stav daný ako lineárna kombinácia atómových orbitálov. Zanedbáme prekryvové efekty medzi jednotlivými orbitálmi a budeme uvažovať ortogonálnosť orbitálov. Keďže elektróny sú lokalizované v priestore určenom atómovými orbitálmi, kinetický príspevok k energii budeme uvažovať vo forme preskokových procesov medzi najbližšími atómovými orbitálmi. Základnou charakteristikou preskokových procesov je veličina, ktorá sa nazýva preskokový integrál.[10]

V tejto kapitole budeme analyzovať, ako môžu hodnotu preskokového integrálu ovplyvniť vonkajšie vplyvy. Konkrétne sa zameriame na deformáciu mriežky, keďže nie vždy máme pre viacvrstvový systém presnú elementárnu bunku a musíme uvažovať kvázielementárnu bunku, ktorú nájdeme pomocou programu Cellmatch s príslušnou deformáciou. Predstavíme konštrukciu medzivrstvového preskokového integrálu, ktorým budeme opisovať interakciu medzi jednotlivými vrstvami.

#### 2.1 Vplyv prostredia na preskokový integrál

Určenie správneho spôsobu na výpočet preskokového integrálu, je kľúčovou úlohou pri analýze materiálu metódou tesnej väzby. Jeho hodnota v kovalentných systémoch závisí prevažne len na vzájomnej polohe dvoch atómov. To však neplatí úplne pre kovy s vysokým koordinačným číslom, kde by výpočet preskokového integrálu mal zohľadňovať aj vplyv prostredia a iných atómov, čo sa zväčša zanedbáva. Ak by sme chceli zarátať príspevok k preskokovému integrálu spôsobeného blízkymi atómami, musíme prejsť od klasickej dvojbodovej aproximácii k viacbodovej.[23] Budeme uvažovať dva hlavné mechanizmy. Prvým je tienenie, ktoré efektívne znížuje hodnotu preskokového integrálu medzi dvomi atómami, ak sa medzi nimi nachádza iný atóm. Zároveň budeme uvažovať väčšiu efektívnu dĺžku väzieb pre atómy s väčším koordinačným číslom, čo taktiež zmenší hodnotu preskokového integrálu. Potom vzťah pre výpočet preskokového integrálu môžeme zapísať nasledovne:

$$V^{pqr}(r_{ij}) = \alpha_1 R_{ij}^{-\alpha_2} e^{-\alpha_3 R_{ij}^{\alpha_4}} (1 - S_{ij}), \qquad (2.1)$$

kde p a q predstavujú atómové orbitály s, p, ... a r určuje druh väzby  $(\sigma, \pi)$ .[23] Zaviedli sme preškálovanú vzdialenost  $R_{ij}$  medzi atómami i a j, ktorých reálna vzdialenosť je  $r_{ij}$ . Parametre  $\alpha_i, i \in \{1, 2, 3, 4\}$  sa určia pomocou fitovania po aplikovaní na daný problém.  $S_{ij}$  je tieniaca funkcia, ktorá hovorí, do akej miery má vplyv tienenia iných atómov vplyv na veľkosť preskokového integrálu medzi atómami i a j. Ak sú to najbližší susedia a nedochádza k tieneniu, tak požadujeme, aby  $S_{ij} = 0$ . V prípade výrazného tienenia sa hodnota tieniacej funkcie blíži k jednotke  $(S_{ij} \to 1)$ .[23] Tieniacu funkciu môžeme definovať nasledovne:

$$S_{ij} = \frac{\exp(\chi_{ij}) - \exp(-\chi_{ij})}{\exp(\chi_{ij}) + \exp(-\chi_{ij})}.$$
(2.2)

Zaviedli sme veličinu  $\chi_{ij},$ ktorú môžeme určiť pomocou vzťahu:

$$\chi_{ij} = \beta_1 \sum_{l} \exp\left[-\beta_2 \left(\frac{r_{il} + r_{lj}}{r_{ij}}\right)^{\beta_3}\right], \qquad (2.3)$$

kde tieniace parametre  $\beta_j$ ,  $j \in \{1, 2, 3\}$ , podobne ako  $\alpha_i$  sa určia fitovaním pre daný problém a sumu vykonávame cez množinu najbližších susedných atómov pre atómy *i* a *j*. Uvažujme konkrétny atóm *L* ležiaci presne na spojnici atómov *i* a *j*. Predpokladáme, že bude spôsobovať veľké tienenie atómov *i* a *j*. Výraz  $r_{iL}+r_{Lj}$  bude nadobúdať minimálnu možnú hodnotu, a teda bude predstavovať najväčší možný príspevok k veličine  $\chi_{ij}$ , čo zároveň vyhovuje našej definícii tieniacej funkcie, ktorá koretne odzrkadlí tieniaci efekt atómu *L*. Tieniaca funkcia je potrebná na výpočet preškálovanej vzdialenosti:

$$R_{ij} = r_{ij} + \frac{\delta r_{ij}}{2} \left[ \left( \frac{g_i - g_0}{g_0} \right) + \left( \frac{g_j - g_0}{g_0} \right) \right], \qquad (2.4)$$

kde  $g_0$  je koordinačné číslo a  $g_k$ ,  $k = \{i, j\}$  sú efektívne koordinačné čísla vyjadrené pomocou tieniacej funkcie  $g_i = \sum_j (1 - S_{ij})$ . Efektívne koordinačné číslo umožňuje lepší opis vplyvu tienenia na atómy a poskytuje spojitý spôsob započítania susediacich atómov.[23]

Na hodnotu preskokového integrálu majú vplyv aj podmienky, v ktorých sa náš študovaný materiál nachádza. Ak by sme napríklad vyvolali tlak pôsobiaci v určitom smere na materiál a obmedzíme sa len na elastický režim, odozvou bude zmena vzdialeností medzi jednotlivými atómami. Keďže teória tesnej väzby ráta s vplyvom len od najbližších susedných atómov a vzdialenosti medzi tými atómami sa vplyvom vonkajšieho tlaku zmenia, musí to vyústiť do zmeny parametrov modelu, konkrétne musíme nájsť spôsob, ako danú zmenu odzrkadliť pri výpočte preskokového integrálu.

V graféne má každý atóm troch najbližších susedov. V nedeformovanom prípade je vzdialenosť každého suseda od nášho referenčného atómu rovnaká, a tým aj hodnota

integrálu medzi susednými atómami. Ak vyvinieme tlakna grafén v určitom smere (budeme uvažovať len tlak pôsobiaci v rovine, v ktorej leží grafén, keďže grafén je predstaviteľom dvojrozmerných materiálov), preskokové integrály budú vo všeobecnosti rôzne. Budeme ich zapisovať ako  $t_i = t(\vec{\delta_i}), i \in \{1, 2, 3\},$  kde  $\vec{\delta_i}$  sú vektory smerujúce od referenčného atómu k jeho najbližším susedným atómom. Pre jednoduchosť a za predpokladu elastického režimu deformácie, môžeme uvažovať síce tri rôzne preskokové integrály pre referenčný atóm, ale tá istá sada preskokových integrálov bude prislúchať každému atómu v mriežke.[23]

V graféne rozlišujeme dva smery spájajúce najbližšie atómy. Prvým je "zig-zag" smer, ktorý je charakteristický cikcakovým priebehom. Druhým je "armchair" smer, ktorý je podobný stoličke s opierkami na ruky.[23] Porovnanie oboch smerov je zobrazené na obrázku 2.3.

Ak si zvolíme smer osi x v graféne pozdĺž smeru zig-zag a budeme v určitom smere pôsobiť na grafén tlakom, vektor napätia môžeme zapísať nasledovne:

$$\vec{T} = T\cos(\Theta)\vec{e}_x + T\sin(\Theta)\vec{e}_y, \qquad (2.5)$$

kde  $\Theta$  je uhol, ktorý zviera vektor napätia  $\vec{T}$  s osou x a  $\vec{e_i}$ ,  $i \in \{x, y\}$  sú jednotkové vektory v smere osí x a y. Pre jednoduchosť môžeme uvažovať takú súradnicovú sústavu, kde na grafén pôsobíme tlakom v smere osi x ( $\vec{T} = T\vec{e_x}$ ) a potom transformujeme výsledné veličiny do pôvodnej súradnicovej sústavy.[23] V elastickom režime dáva Hookov zákon do súvisu tenzor napätia a tenzor deformácie podľa nasledujúceho vzťahu:



Obr. 2.3: **Orientácia smerov zig-zag a armchair v graféne.** Na zobrazenej štruktúre je horizontálny smer označený modrou farbou, ktorý je jedným z armchair smerov, a vertikálny smer označený červenou farbou je jedným zo zig-zag smerov.

$$\tau_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}, \tag{2.6}$$

kde  $\tau_{ij}$  je tenzor napätia,  $\epsilon_{kl}$  je tenzor deformácie a  $C_{ijkl}$  je tenzor tuhosti, ktorého inverzný tenzor budeme označovať  $S_{ijkl}$ . Vďaka vhodnej voľbe súradnicovej sústavy sa rovnice pre výpočet tenzoru deformácie zjednodušia:

$$\epsilon_{ij} = T S_{ijkl} \delta_{kx} \delta_{lx}. \tag{2.7}$$

Ak zavedieme veličinu  $\sigma = -\frac{S_{xxxy}}{S_{xxxx}}$ , môžeme tenzor deformácie v pôvodných súradniciach zapísať v tvare:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \epsilon_1 \begin{pmatrix} \cos^2(\Theta) - \sigma \sin^2(\Theta) & (1+\sigma) \cos(\Theta) \sin(\Theta) \\ (1+\sigma) \cos(\Theta) \sin(\Theta) & \sin^2(\Theta) - \sigma \cos^2(\Theta) \end{pmatrix},$$
(2.8)

kde sme zaviedli  $\epsilon_1 = TS_{xxxx}$ . Zároveň vieme, že pod vplyvom tlaku a následnej deformácie sa parametre materiálu menia. Dostaneme nové vektory  $\vec{\delta}_i^1$ , i = 1, 2, 3 smerujúce od referenčného atómu k jeho najbližším susedným atómom, ktorých veľkosti sú vo všeobecnosti rôzne. Môžeme ich zrátať nasledujúcim vzťahom:

$$\vec{\delta}_i^1 = (\mathbf{1} + \boldsymbol{\epsilon})\vec{\delta}_i. \tag{2.9}$$

Podobným spôsobom dôjde k deformácii Brillouinovej zóny v recipročnom priestore. Keďže vzdialenosti medzi najbližšími atómami sú po deformácii vo všeobecnosti rôzne, tak by sme mali predpokladať obdobnú zmenu pre jednotlivé preskokové integrály. Bežným spôsobom určenia preskokového integrálu je prostredníctvom Slaterových-Kosterových parametrov [13], čo ale nie je vždy jednoduché. Preto vhodným zjednodušením môže byť Harrisonová metóda [21], ktorá predpokladá hodnotu preskokového integrálu pre dva atómy vzdialené o r v tvare  $V_{pp\pi}(r) \propto \frac{1}{r}$ . Ďalším spôsobom môže byť predpoklad o exponenciálnom poklese hodnoty preskokového integrálu v závislosti na vzdialenosti  $V_{pp\pi}(r) = t_0 e^{-b(r/a_0-1)}$ , kde  $a_0$  je vzdialenosť medzi najbližšími susednými atómami,  $t_0$  je hodnota preskokového integrálu v neporušenom materiáli a parameter b nadobúda pre grafén hodnotu b = 3,37.[23, 7]

Po vyriešení Schrödingerovej rovnice v aproximácii tesnej väzby po zarátaní vplyvu deformácie na medziatomárne vzdialenosti a preskokové integrály dostaneme disperziu, z ktorej vieme študovať dôsledky deformácie. V disperzii energie môžeme po prekročení kritickej hodnoty  $\epsilon_1 = 0,23$  pozorovať energetickú medzeru. Závisí to hlavne na smere, akým pôsobíme na materiál. Pri zig-zag smere vznikne energetická medzera hneď po prekročení  $\epsilon_1$  a pri zmene smeru sa táto hodnota zväčšuje. Ak by sme pôsobili tlakom v armchair smere, ku vzniku energetickej medzery v disperzii ani nedôjde. [23]

V neporušenom graféne nenájdeme energetickú medzeru. Valenčný a vodivostný pás sa dotýkajú v šiestich Diracových bodoch, ktoré sa nachádzajú v bodoch  $\vec{K}$  a  $\vec{K'}$ . [24] Po deformácii sa Diracove body nemusia nachádzať v týchto bodoch a dokonca sa môžu priblížiť natoľko, že sa spoja. Vtedy dochádza ku vzniku energetickej medzery v disperzii.[23]

#### 2.2 Medzivrstvový preskokový integrál

Metódou tesnej väzby vieme efektívne zrátať pásovú štruktúru jednej vrstvy materiálu. V prípade, že približíme dve vrstvy dostatočne blízko k sebe, vzájomné interakcie medzi atómami dvoch rôznych vrstiev by mali viesť k nenulovým medzivrstvovým preskokovým integrálom. V našom prípade sa budeme zaoberať dvojvrstvovými systémami a hľadať medzivrstvový preskokový integrál opisujúci interakciu medzi atómami dvoch vrstiev. Ako reprezentanta dvojvrstvových materiálov si vyberieme grafén, na ktorý budeme postupne aplikovať rôzne metódy analýzy.

Zapíšme hamiltonián  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{TOT}}$ , ktorým opisujeme celý skúmaný systém vo forme troch časti. Prvými dvoma časťami  $\hat{\mathcal{H}}_1$  a  $\hat{\mathcal{H}}_2$  opíšme samostatne izolované mriežky a  $\hat{\mathcal{H}}_M$  nech je interakčná medzivrtsvová časť hamiltoniánu. Ak by bola  $\hat{\mathcal{H}}_M$  nulová, znamenalo by to, že celkový hamiltonián bude blokovo diagonálny a v tom prípade máme dve izolované vrstvy materiálu. Formálne môžeme celkový hamiltonián dvojvrstvy zapísať nasledovne [6, 11, 14]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\rm TOT} = \begin{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_1 & \hat{\mathcal{H}}_{\rm M} \\ \hat{\mathcal{H}}_{\rm M}^{\dagger} & \hat{\mathcal{H}}_2 \end{pmatrix}$$
(2.10)

Uvažujme dvojrozmerný systém nachádzajúci sa v rovine (xy), pričom jednotlivé vrstvy sú od seba vzdialené o  $d_{\perp}$  v z-ovom smere. Vektory primitívnej bunky pre vrstvu  $\alpha = 1, 2$  označme  $\vec{a}_1^{\alpha}, \vec{a}_2^{\alpha}$  a recipročné primitívne vektory  $\vec{b}_1^{\alpha}, \vec{b}_2^{\alpha}$ , pričom platí:

$$\vec{a}_{i}^{\alpha} \cdot \vec{b}_{j}^{\alpha} = 2\pi \delta_{i,j}, \ i = 1, 2.$$
 (2.11)

Predpokladajme, že v elementárnej bunke vrstvy  $\alpha$  sa nachádza  $N^{\alpha}$  atómov. Pomocou  $X^{\alpha} = \{A^{\alpha}, B^{\alpha}, ...\}$  budeme označovať množinu indexov atómových orbitálov prislúchajúcich vrstve  $\alpha$ . Položme vrstvu 1 do roviny z = 0 a vrstvu 2 do roviny  $z = d_{\perp}$ . Potom polohové vektory jednotlivých atómových orbitálov môžeme zapísať nasledovne [11, 14]:

$$\vec{R}_{X^{\alpha}} = c_1 \vec{a}_1^{\alpha} + c_2 \vec{a}_2^{\alpha} + \vec{\tau}_{X^{\alpha}}, \qquad (2.12)$$

kde vektor  $\vec{\tau}_{X^{\alpha}}$  je polohovým vektorom atómového orbitálu z množiny  $X^{\alpha}$  vrstvy  $\alpha$  vzhľadom na počiatok danej elementárnej bunky, v ktorej sa nachádza. Čísla  $c_1$  a  $c_2$  sú celočíslenými koeficientami lineárnej kombinácie vektorov elementárnej bunky danej vrstvy. V prípade prvej vrstvy má vektor  $\vec{\tau}_{X^1}$  nulovú zložku v smere osi z, zatiaľ čo zložka v smere osi z vektora  $\vec{\tau}_{X^2}$  má hodnotu  $d_{\perp}$ . Pre jednoduchosť zápisu, ak index atómového orbitálu vrstvy  $\alpha$  vystupuje ako index inej veličiny, informáciu o uvažovanej vrstve prevezme daná veličina vo forme horného indexu. V prípade uvažovania viacerých atómových orbitálov  $X^{\alpha}, Y^{\beta}$  indexy vrstiev budeme zapisovať v takom poradí, v akom sú aj jednotlivé elektrónové orbitály.

Zadefinujme si medzivrstvovú časť hamiltonián  $H_{\rm M}$  vzťahom [11]:

$$H^{\alpha,\beta}_{\mathrm{M},X,Y}(\vec{k}^{\alpha},\vec{k}^{\beta}) \equiv \langle \Phi^{\alpha}_{\vec{k},X} | \, \hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{TOT}} \, | \Phi^{\beta}_{\vec{k},Y} \rangle \,. \tag{2.13}$$

Blochove vlnové funkcie sú dané vzťahom normovaným na počet jednotkových buniek  $V_{\alpha}$  v danej vrstve  $\alpha$ :

$$|\Phi^{\alpha}_{\vec{k},X}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V_{\alpha}}} \sum_{\vec{X}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}^{\alpha}_{X}} |\vec{R}^{\alpha}_{X}\rangle.$$
(2.14)

Predpokladáme, že preskokový integrál bude závisieť na relatívnej vzdialenosti atómových orbitálov  $T_{X,Y}^{\alpha,\beta} = T_{X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{R}_X^{\alpha} - \vec{R}_Y^{\beta})$ . Kvôli zjednodušeniu výpočtov prejdeme s analýzou do recipročného priestoru. Preto najprv musíme vykonať Fourierovu transformáciu preskokového integrálu [11, 14]:

$$T_{X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{r} + \gamma d_{\perp}\vec{e}_z) = \frac{1}{V_{\alpha}V_{\beta}} \int t_{X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^2k$$
(2.15)

kde  $\gamma = \pm 1$  v závislosti od kombinácie vrstiev ( $\alpha$ ,  $\beta$ ). Ak  $\alpha = 1$  a  $\alpha = 2$ , potom  $\gamma = 1$ , inak  $\gamma = -1$ . Zároveň sme Fourierovu transformáciu medzivrstvového integrálu normovali na počet primitívnych buniek jednotlivých vrstiev  $V_{\alpha}$  a  $V_{\beta}$ . Po dosadení vzťahov (2.14) do rovnice (2.13) a jednoduchej úprave dostaneme:

$$H_{M,X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{k}^{\alpha},\vec{k}^{\beta}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\alpha}V_{\beta}}} \sum_{\vec{R}_{X}^{\alpha},\vec{R}_{Y}^{\beta}} T_{X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{R}_{X}^{\alpha} - \vec{R}_{Y}^{\beta}) e^{i\vec{k}^{\beta}\cdot\vec{R}_{Y}^{\beta} - i\vec{k}^{\alpha}\cdot\vec{R}_{X}^{\alpha}}$$
(2.16)

$$= \frac{1}{\sqrt{V_{\alpha}V_{\beta}}} \sum_{\vec{R}_{Y}^{\beta}} e^{i(\vec{k}^{\beta} - \vec{k}^{\alpha}) \cdot \vec{R}_{Y}^{\beta}} \sum_{\vec{R}_{X}^{\alpha}} T_{X,Y}^{\alpha,\beta} (\vec{R}_{X}^{\alpha} - \vec{R}_{Y}^{\beta}) e^{-i\vec{k}^{\beta} \cdot (\vec{R}_{X}^{\alpha} - \vec{R}_{Y}^{\beta})}, \quad (2.17)$$

kde sme použili definíciu medzivrstvového preskokového integrálu v priamom priestore  $T_{X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{R}_X^{\alpha} - \vec{R}_Y^{\beta}) \equiv \langle \vec{R}_X^{\alpha} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{TOT}} | \vec{R}_Y^{\beta} \rangle$ .[11, 14] Zároveň je vhodné prepísať polohový vektor prislúcajúci atómovému orbitálu X vo vrstve  $\alpha$  pomocou vzťahu (2.12) ako súčet dvoch vektorov. Jeden vektor bude daný lineárnou kombináciou mriežkových vektorov  $\vec{R}_L^{\alpha}$  a druhý bude polohovým vektorom atómového orbitálu X vzhľadom na počiatok danej elementárnej bunky  $\vec{\tau}_X^{\alpha}$ . Chceme použiť vlastnosť ortogonality, ktorá platí medzi vektormi z priamej a recipročnej mriežky (2.11) v tvare  $\sum_{\vec{R}_L^{\alpha}} e^{i(\vec{q}-\vec{k}^{\alpha})\cdot\vec{R}_L^{\alpha}} = V_{\alpha} \sum_{\vec{G}^{\alpha}} \delta_{\vec{q}-\vec{k}^{\alpha},\vec{G}^{\alpha}}$ , kde  $\vec{G}^{\alpha}$  su recipročné mriežkové vektory, vektor  $\vec{q}$ je ľubovoľný vektor recipročného priestoru a  $\vec{k}^{\alpha}$  je vektor recipročnej mriežy vrstvy  $\alpha$ , v ktorom sa snažíme vyjadriť hodnotu medzivrstvovej časti hamiltoniánu. Ďalej využijeme Fourierovu transformáciu medzivrstvového preskokového integrálu (2.15). Pre medzivrstvové zložky matice hamiltoniánu dostaneme:

$$H_{\mathrm{M},X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{k}^{\alpha},\vec{k}^{\beta}) = \frac{1}{V_{\alpha}V_{\beta}} \sum_{\vec{R}_{Y}^{\beta}} e^{i(\vec{k}^{\beta}-\vec{k}^{\alpha})\cdot\vec{R}_{Y}^{\beta}} \int e^{i(\vec{q}-\vec{k}^{\alpha})\cdot(\vec{\tau}_{X}^{\alpha}-\vec{R}_{Y}^{\beta})} t_{X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{q}) \sum_{\vec{R}_{L}^{\alpha}} e^{i(\vec{q}-\vec{k}^{\alpha})\cdot\vec{R}_{L}^{\alpha}} d^{2}\vec{q}$$
(2.18)

$$=\frac{1}{V_{\beta}}\sum_{\vec{G}^{\alpha}}t_{X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{k}^{\alpha}+\vec{G}^{\alpha})e^{i\vec{G}^{\alpha}\cdot\vec{\tau}^{\alpha}}\sum_{\vec{R}_{Y}^{\beta}}e^{i(\vec{k}^{\beta}-\vec{k}^{\alpha}-\vec{G}^{\alpha})\cdot\vec{R}_{Y}^{\beta}},$$
(2.19)

kde na úpravu posledného exponenciálneho člena opäť rozložíme vektor  $\vec{R}_Y^{\beta}$  na vektory  $\vec{\tau}_Y^{\beta}$  a  $\vec{R}_L^{\beta}$  a použijeme vlastnosť ortogonality vektorov priamej a recipročnej mriežky. Po jednoduchej úprave dostaneme konečný vzťah na výpočet medzivrstvového maticového elementu hamiltoniánu [12]:

$$H^{\alpha,\beta}_{\mathcal{M},X,Y}(\vec{k}^{\alpha},\vec{k}^{\beta}) = \sum_{\vec{G}^{\alpha},\vec{G}^{\beta}} t^{\alpha,\beta}_{X,Y}(\vec{k}^{\beta}+\vec{G}^{\beta}) e^{i\vec{G}^{\alpha}\cdot\vec{\tau}^{\alpha}_{X}-i\vec{G}^{\beta}\cdot\vec{\tau}^{\beta}_{Y}} \delta_{\vec{k}^{\alpha}+\vec{G}^{\alpha},\vec{k}^{\beta}+\vec{G}^{\beta}}.$$
 (2.20)

Prirodzene z Kroneckerovho symbolu sme dostali podmienku takzvaného U-procesu ("Umklapp process")  $\vec{k}^{\alpha} + \vec{G}^{\alpha} = \vec{k}^{\beta} + \vec{G}^{\beta}$ , vďaka ktorej sú nenulové len tie príspevky k medzivrstvovému maticovému elementu hamiltoniánu, ktoré spĺňajú túto podmienku.

Uvažujme teraz prípad dvoch vrstiev grafénu, ktoré sú voči sebe pootočené o malý uhol  $\Theta$ . Pre mriežkové vektory oboch vrstiev potom platí vzťah (1.1). Ak vykonáme pootočenie v priamom priestore, rovnaké pootočenie nastane aj v recipročnom priestore  $\vec{b}_i^{\alpha} = \mathbf{R}\vec{G}_i^{\beta}$ , i = 1, 2, čo je dané vďaka vlastnosti rotačnej matice  $(\mathbf{R}^{\dagger})^{-1} = \mathbf{R}$ . Keďže predpokladáme dve rovnaké mriežky s malým uholom pootočenia, môžeme definovať primitívne recipročné vektory Moiré mriežky pomocou rozdielu primitívnych recipročných vektorov pôvodnej mriežky:

$$\vec{b}_i^{\rm M} = (1 - \mathbf{R}) \vec{b}_i^{\beta} .$$
 (2.21)

Definujme si tvar medzivrstvového preskokového integrálu pomocou Slaterových-Kosterových parametrov [13]:

$$T(\vec{R}) = V_{pp\pi} \sin^2(\alpha) + V_{pp\sigma} \cos^2(\alpha)$$
(2.22)

$$= V_{pp\pi} \left[ 1 - \left( \frac{d_{\perp}}{d_{\perp}^2 + d^2} \right) \right] + V_{pp\sigma} \left( \frac{d_{\perp}^2}{d_{\perp}^2 + d^2} \right), \qquad (2.23)$$

kde  $d_{\perp}$  je vzdialenosť medzi vrstvami grafénu, d je vzdialenosť medzi uvažovanými atómovými jadrami v rovine (x, y) a  $\alpha$  je uhol medzi spojnicou jadier a osou z, v súlade s obrázkom 2.4. Pre jednoduchosť sme vynechali indexy prislúchajúce elektrónovým orbitálom. V graféne uvažujeme príspevky len od jedného typu orbitálov,  $p_z$  orbitálov, a preto sme mohli tieto indexy vynechať. Koeficienty  $V_{pp\sigma}$  a  $V_{pp\pi}$  závisiace len na vzdialenosti medzi centrami atómov zabezpečujú exponenciálny pokles hodnoty medzivrstvového preskokového integrálu a môžeme ich určiť nasledujúcimi vzťahmi [11, 14]:

$$V_{pp\pi} = V_{pp\pi}^0 e^{-(|\vec{R}| - a/\sqrt{3})/r_0}$$
(2.24)

$$V_{pp\sigma} = V_{pp\sigma}^0 e^{-(|\vec{R}| - d_\perp)/r_0}.$$
 (2.25)

Pre dvojvrstvu grafénu majú parametre nasledujúce hodnoty  $V_{pp\pi}^0 = -2.7$  eV,  $V_{pp\sigma}^0 = 0.48$  eV a  $r_0 \approx 0.148 a$ . [11]



Obr. 2.4: Medzivrstvový preskokový integrál. Atómové  $p_z$  orbitály v dvojvrstve grafénu označené zelenou farbou, pre druhú vrstvu a modrou farbou v prípade prvej vrstvy. Preskokový integrál medzi atómovými orbitálmi potom závisí len na polárnom uhle  $\alpha$ , ktorý zviera spojnica centrier orbitálov medzi jednotlivými vrstvami s osou z.

Keďže grafén je polokov s Fermiho energiou v okolí Diracových bodov, na popis elektrónovej štruktúry a z nich odvodených fyzikálnych vlastností sa stačí obmedziť na nízkoenergetický model v okolí týchto bodov. [24, 14, 15] Preto budeme uvažovať len také príspevky v medzivrstvovom hamiltoniáne, kde vlnové vektory  $\vec{k}$  sú blízko bodov  $K^{\alpha}$  a  $K'^{\alpha}$ . Preto je vhodné vykonať transformáciu  $\vec{k}^{\alpha} \rightarrow \vec{q}^{\alpha}$ , kde vlnový vektor bude meraný od bodu  $K^{\alpha}$ :

$$\vec{k}^{\,\alpha} = K^{\alpha} + \vec{q}^{\,\alpha} + \vec{G}^{\alpha}. \tag{2.26}$$

Zároveň predpokladáme, že hodnota medzivrstvového preskokového integrálu klesá dostatočne rýchlo s narastajúcou amplitúdou vlnového vektora  $\vec{k}$ . Vďaka tejto vlastnosti nám stačí zarátať len príspevky k medzivrstvovému maticovému elementu hamiltoniánu, ktoré majú najväčšiu hodnotu  $t^{\alpha,\beta}(\vec{k})$ . [11] Pre grafén sú to práve tri príspevky, a to pre  $\vec{G}^{\alpha} = \vec{0}, \vec{G}_{2}^{\alpha}, \vec{G}_{3}^{\alpha}$ , pričom vektory  $\vec{G}_{2}^{\alpha}$  a  $\vec{G}_{3}^{\alpha}$  spájajú Diracov bod  $K^{\alpha}$  s jeho ekvivalentnými Diracovými bodmi v prvej Brillouinovej zóne vrsvty  $\alpha$ . [6, 14] Po tomto zjednodušení môžeme vzťah (2.20) prepísať nasledovne:

$$H^{\alpha,\beta}_{\mathcal{M},X,Y}(\vec{k}^{\alpha},\vec{k}^{\beta}) \approx t^{\alpha,\beta}(K^{\alpha}) [\sum_{\vec{G}^{\alpha}} e^{i\vec{G}^{\alpha}\cdot\vec{\tau}^{\alpha}_{X}} \delta_{K^{\alpha}+\vec{q}^{\alpha}+\vec{G}^{\alpha},K^{\beta}+\vec{q}^{\beta}} + (2.27)$$

$$+ e^{i(\vec{G}^{\alpha}\cdot\vec{\tau}_X^{\alpha}-\vec{G}_2^{\beta}\cdot\vec{\tau}_Y^{\beta})}\delta_{K^{\alpha}+\vec{q}^{\alpha}+\vec{G}^{\alpha},K^{\beta}+\vec{q}^{\beta}+\vec{G}_2^{\beta}} + (2.28)$$

$$+ e^{i(\vec{G}^{\alpha}\cdot\vec{\tau}_X^{\alpha} - \vec{G}_3^{\beta}\cdot\vec{\tau}_Y^{\beta})} \delta_{K^{\alpha} + \vec{q}^{\alpha} + \vec{G}^{\alpha}, K^{\beta} + \vec{q}^{\beta} + \vec{G}_3^{\beta}}]. \quad (2.29)$$

Predpokladáme, že uhol pootočenia  $\Theta$  je dostatočne malý a zároveň vektory  $\vec{q}^{\alpha}$  sa nachádzajú neďaleko Diracových bodov  $K^{\alpha}$ . Recipročné priestory jednotlivých vrstiev sú podobné pre malé vlnové vektory, preto vzdialenosť medzi bodmi  $K^{\alpha} + \vec{q}^{\alpha}$  a  $K^{\beta} + \vec{q}^{\beta}$  je zanedbateľná. Kroneckerove symboly v rovnici (2.29) sú potom nenulové, len ak  $\vec{G}_{i}^{\alpha} = \vec{G}_{i}^{\beta}$ , kde namiesto  $\vec{G}_{i}^{\beta}$  sme už dosadili naše tri uvažované vektory  $\vec{0}, \vec{G}_{2}^{\beta},$  a  $\vec{G}_{3}^{\beta}$ :

$$H_{M,X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{k}^{\alpha},\vec{k}^{\beta}) = t^{\alpha,\beta}(K^{\alpha}) [\delta_{K^{\alpha}+\vec{q}^{\alpha},K^{\beta}+\vec{q}^{\beta}} + e^{i(\vec{G}_{2}^{\alpha}\cdot\vec{\tau}_{X}^{\alpha}-\vec{G}_{2}^{\beta}\cdot\vec{\tau}_{Y}^{\beta})} \delta_{K^{\alpha}+\vec{q}^{\alpha}+\vec{G}_{2}^{\alpha},K^{\beta}+\vec{q}^{\beta}+\vec{G}_{2}^{\beta}} + e^{i(\vec{G}_{3}^{\alpha}\cdot\vec{\tau}_{X}^{\alpha}-\vec{G}_{3}^{\beta}\cdot\vec{\tau}_{Y}^{\beta})} \delta_{K^{\alpha}+\vec{q}^{\alpha}+\vec{G}_{3}^{\alpha},K^{\beta}+\vec{q}^{\beta}+\vec{G}_{3}^{\beta}}]$$

$$(2.30)$$

V maticovej reprezentácii indexy X, Y predstavujú jednotlivé atómy v elementárnej bunke danej vrstvy, v prípade grafénu máme dva také atómy pre každú vrstvu a budeme ich označovať A a B. Preto zapíšeme  $H_{M,X,Y}^{\alpha,\beta}$  maticou s rozmerom  $2 \times 2$ . Kvôli zjednodušeniu zápisu, zaveďme ešte tri základné matice  $T_1, T_2$  a  $T_3$  s fázovým faktorom  $\varphi = 2\pi/3$ , pomocou ktorých neskôr vyjadríme medzivrstvovú časť hamiltoniánu nasledovne:

$$T_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.31}$$

$$T_2 = \begin{pmatrix} e^{i\varphi} & 1\\ e^{-i\varphi} & e^{i\varphi} \end{pmatrix}$$
(2.32)

$$T_3 = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} & 1\\ e^{i\varphi} & e^{-i\varphi} \end{pmatrix}$$
(2.33)

Matice sme vyjadrili pre prípad, kde sme začínali ešte s nepootočenými vrstvami grafénu v Bernalovom AB usporiadaní. [25] V takom prípade si môžeme vektory  $\vec{\tau}_X^{\alpha}$ vyjadriť lineárnou kombináciou vektorov primitívnej mriežky oboch vrstiev:

$$\vec{\tau}_A^1 = \frac{2}{3}\vec{a}_1^1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2^1 \qquad \qquad \vec{\tau}_A^2 = \frac{1}{3}\vec{a}_1^2 + \frac{2}{3}\vec{a}_2^2 
\vec{\tau}_B^1 = \vec{a}_1^1 \qquad \qquad \vec{\tau}_B^2 = \frac{2}{3}\vec{a}_1^2 + \frac{1}{3}\vec{a}_2^2$$
(2.34)

Overme správnosť tvaru matíc (2.33). Zoberme napríklad prvok matice  $T_2^{(2,1)}$ , ktorý nadobúda hodnotu  $e^{-2\pi i/3}$ . Podľa rovnice (2.30) by mala platiť rovnosť  $\frac{2\pi}{3} = \vec{G}_2^1 \cdot \vec{\tau}_B^1 - \vec{G}_2^2 \cdot \vec{\tau}_A^2$ . Dosadením polohových vektorov atómov (2.34) a využitím ortogonality vektorov priamej a recipročnej mriežky (2.11) dostaneme:

$$\vec{G}_{2}^{1} \cdot \vec{\tau}_{B}^{1} - \vec{G}_{2}^{2} \cdot \vec{\tau}_{A}^{2} = 0 - \frac{4\pi}{3}$$
$$= \frac{2\pi}{3} - 2\pi, \qquad (2.35)$$

čo súhlasí s predpokladaným tvarom maticového elementu  $T_2^{(2,1)}$ , keďže  $e^{ix}$  je periodická funkcia s periódou  $2\pi$ . Ak by sme nezobrali počiatočný stav dvojvrstvy v AB usporiadaní, ale zobrali by sme AA usporiadanie, pri ktorom sa jednotlivé vrstvy presne prekrývajú, dostali by sme taktiež 3 základné matice, ktoré však budú mať jednoduchší tvar:

$$T_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1\\ 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.36}$$

$$T_2 = \begin{pmatrix} 1 & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 1 \end{pmatrix}$$
(2.37)

$$T_3 = \begin{pmatrix} 1 & e^{i\varphi} \\ e^{-i\varphi} & 1 \end{pmatrix}.$$
 (2.38)



Obr. 2.5: **Konfigurácie dvojvrstvy grafénu.** Naľavo je zobrazená Bernalova AB konfigurácia, napravo AA konfigurácia a v strede prípad pootočených mriežok grafénu v prípade, ak počitačoný stav bol v AA konfiguracii. Reprodukované z G. Jeong a kol. [26]

Na obrázku 2.5 sú znázornené konfigurácie uloženia vrstiev dvojvrstvy grafénu v AA a AB konfiguráciách. Zároveň pre prípad, ak začíname z AA konfigurácie, je na spomínanom obrázku zobrazený prípad, ako by vyzerala mriežka dvojvrstvy grafénu pri pootočení o uhol  $\Theta$ . Zovšeobecnením pre ľubovoľné posunutie vrstiev  $\vec{\delta}$ , dostaneme rovnaký tvar uvažovaných matíc s tým rozdielom, že matice  $T_2$  a  $T_3$  budeme musieť prenásobiť výrazom  $e^{-\vec{G}_2^{\beta}\cdot\vec{\delta}}$  prislúchajúcim matici  $T_2$  a výrazom  $e^{-\vec{G}_2^{\beta}\vec{\delta}}$  pre maticu  $T_3$ . V našom prípade budeme uvažovať počiatočné AB usporiadanie a ďalšie výpočty budeme vykonávať pomocou prvej série matíc (2.33). Definujeme vektory posunutia  $K^{\beta}$ bodov spôsobených pootočením mriežky o uhol  $\Theta$  prostredníctvom troch vektorov:

$$\vec{q}_{b} = K^{\alpha} - K^{\beta}$$
  

$$\vec{q}_{tr} = (K^{\alpha} + \vec{G}_{2}^{\alpha}) - (K^{\beta} + \vec{G}_{2}^{\beta})$$
  

$$\vec{q}_{tl} = (K^{\alpha} + \vec{G}_{3}^{\alpha}) - (K^{\beta} + \vec{G}_{3}^{\beta})$$
(2.39)

a prepíšeme rovnicu (2.30) v nasledovnom tvare:

$$H_{\mathrm{M},X,Y}^{\alpha,\beta}(\vec{k}^{\alpha},\vec{k}^{\beta}) = T_{\vec{q}_{b}}\delta_{\vec{q}^{\beta}-\vec{q}^{\alpha},\vec{q}_{b}} + T_{\vec{q}_{tr}}\delta_{\vec{q}^{\beta}-\vec{q}^{\alpha},\vec{q}_{tr}} + T_{\vec{q}_{tl}}\delta_{\vec{q}^{\beta}-\vec{q}^{\alpha},\vec{q}_{tl}}, \qquad (2.40)$$

kde  $T_{\vec{q}_b} = t^{\alpha,\beta}(K^{\alpha})T_1, T_{\vec{q}_{tr}} = t^{\alpha,\beta}(K^{\alpha})T_2$  a  $T_{\vec{q}_{tl}} = t^{\alpha,\beta}(K^{\alpha})T_3.$ 

Podľa obrázku 2.6 vieme ľahko určiť veľkosť vektorov posunutia Diracových bodov. Zvolili sme si prípad, kde sme nenechali jednu vrstvu grafénu nehybnú a druhú voči nej pootočili, ale otočili sme obe vrstvy o uhol  $\Theta/2$  rozdielnym smerom. Fyzikálne sú obe postupy ekvivalentné, ale pre jednoduchší zápis veličín si zvolíme vzájomné protichodné pootočenie vrstiev. Všetky vektory posunutia majú rovnakú veľkosť a navzájom sú pootočené o uhol  $\gamma = 2\pi/3$ . Potrebujeme len poznať vzdialenosť Diracových bodov od bodu Γ v prvej Brillouinovej zóne jednovrstvového grafénu, čo je



Obr. 2.6: **Pootočenie o uhol**  $\Theta$  **pôvodných Brillouinových zón.** Červené body predstavujú K body pôvodnej Brillouinovej zóny jednej vrstvy a modré body sú K bodmi druhej vrstvy. Vektormi  $\vec{q_b}$ ,  $\vec{q_{tr}}$  a  $\vec{q_{tl}}$  sú naznačené všetky možné preskokové procesy medzi ekvivalentnými K bodmi.

 $|K - \Gamma| = |\vec{b_i}|/(2\sin(\pi/3))$  a uhol pootočenia  $\Theta$ . Potom vieme napísať pre veľkosť jedného z troch vektorov posunutia vzťah:

$$|\vec{q}_b| = 2|K - \Gamma| \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right). \tag{2.41}$$

Ak si zvolíme pre vektor  $\vec{q}_b$  smer (0, -1), tak orientácie zvyšných vektorov  $\vec{q}_{tl}$  a  $\vec{q}_{tr}$  dostaneme postupným aplikovaním matice rotácie **R** o uhol  $\theta = 2\pi/3$ . V našej aproximácii, kde sme do medzivrstvového hamiltoniánu zarátali príspevky len s najväčšími hodnotami  $t^{\alpha,\beta}(\vec{q})$ , nám práve tieto vektory posunutia reprezentujú všetky možné preskokové procesy. Pri zarátaní vyšších rádov s menšími príspevkami k hamiltoniánu, dostaneme recipročnú mriežku, ktorá dokonale odzrkadľuje periodicitu pôvodnej mriežky. Preto si zostrojíme prvú Moiré Brillouinovú zónu na základe vektorov posunutia, ktoré smerujú do troch ekvivalntných  $K^M$  bodov Moiré Brillouinovej zóny. Primitívne vektory recipročnej Moiré mriežky vieme určiť nasledovne:

$$ec{b}_{1}^{\,\mathrm{M}} = ec{q}_{b} - ec{q}_{tl}$$
  
 $ec{b}_{2}^{\,\mathrm{M}} = ec{q}_{tr} - ec{q}_{b}$ 

Vráťme sa teraz k definícii celkového hamiltoniánu (2.10). Uvažujeme rotáciu oboch vrstiev o malý uhol  $\Theta/2$  a zároveň sa sústredíme na efektívny model grafénu (na okolie Diracových bodov). Preto sa nám pre jednotlivé vrstvy stačí obmedziť na nízkoenergetický hamiltonián, ktorý pri zarátaní pootočenia môžeme zapísať nasledovne [6, 14]:

$$H_i(\vec{q}, \gamma \Theta/2) = \hbar v_F |\vec{q}| \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\Theta_0 + \gamma \Theta/2)} \\ e^{i(\Theta_0 + \gamma \Theta/2)} & 0 \end{pmatrix}.$$
 (2.42)

Definovali sme parameter  $v_F$ , ktorý predstavuje Fermiho rýchlosť, ktorej veľkosť sa dá vyjadriť preskokovým integrálom medzi najbližšími susednými atómami jednej vrstvy  $t_1$  ako  $v_F = \sqrt{3}t_1a/2\hbar \approx 10^6 \text{ m/s}$ , kde *a* je mriežková konštanta grafénu. [24] Uhol  $\Theta_0$  opisuje orientáciu vektora  $\vec{q}$  voči osi  $k_x$  pred pootočením vrstiev a  $\gamma$ nadobúda kladné alebo záporné hodnoty v závislosti od smeru rotácie vrstvy *i*. Tým sa nám podarilo zostrojiť efektívny hamiltonián  $H_{\text{TOT}}$  pre energie blízko Diracových bodov a pre ľubovoľné dostatočne malé pootočenie vrstiev o uhol  $\Theta$ .

### Kapitola 3

### Konštrukcia Moiré pásov

Pri Moiré štruktúrach veľkosť elementárnej bunky, respektíve kvázielementárnej bunky a zároveň aj počet atómov nachádzajúcich sa v nich je zvyčajne oveľa väčší ako pri pôvodných elementárnych bunkách izolovaných vrstiev. So zväčšujúcou sa elementárnou superbunkou v priamom priestore sa nielen zväčší výpočtová zložitosť problému, ale taktiež sa zmenšuje prvá Brillouinova zóna supermriežky (SBZ) v recipročnom priestore. Ako ilustrácia môže slúžiť problém dvojrozmernej štvorcovej mriežky, kde jej pôvodná alebo primitívna Brillouinova zóna (PBZ) a SBZ sú zobrazené na obrázku 3.7. Dôsledkom zmenšenia Brillouinovej zóny je prítomnosť väčšieho počtu pásov v pásovej štruktúre skúmaného materiálu, čo môže byť do istej miery neprehľadné a komplikuje to interpetáciu výsledkov. Preto je niekedy výhodné "rozbaliť" pásovú štruktúru vykreslenú v SBZ do PBZ. [27, 28, 29] Počet pásov sa efektívne zmenší a umožní nám to porovnať pásovú štruktúru s pásovou štruktúrou napríklad jednej izolovanej vrstvy a študovať tak efekty medzivrstvovej interakcie.

Predpokladajme celočíselný pomer objemov PBZ  $V_{\text{PBZ}}$  a SBZ  $V_{\text{SBZ}}$  a označme ho  $N = V_{\text{PBZ}}/V_{\text{SBZ}}$ . Môžeme sa na to pozerať aj tak, že N je počet SBZ, ktoré zaplnia presne PBZ jednej z vrstiev. Môže nastať prípad pri nesúmerných systémoch, kde číslo N, nie je celé číslo. V tomto prípade nedostaneme presnú rozbalenú štruktúru, ale len efektívnu. Zároveň musíme dbať na to, aby sme zobrali čo najlepší odhad elementárnej superbunky, inak pomocou rozbaľovania pásovej štruktúry nedostaneme relevantné výsledky.[29]

Zoberme vektor  $\vec{k}$  z PBZ. Pri zväčšovaní elementárnej bunky v priamom priestore sa zmenšuje Brillouinová zóna v recipročnom priestore a vektor  $\vec{k}$  sa už nemusí nachádzať v prvej Brillouinovej zóne, ale zodpovedá mu iný vektor  $\vec{K}$ , ktorý sa už nachádza v SBZ. Môžeme to zapísať nasledovne:



Obr. 3.7: Porovnanie Brillouinových zón primitívnej mriežky a supermriežky. Pôvodná Brillouinová zóna (PBZ) pre štvorcovú mriežku je označená modrou farbou a Brillouinová zóna prislúchajúca supermriežke (SBZ) s dvojnásobne väčšou mriežkovou konštantou červenou farbou. Body vysokej symetrie pre PBZ štvorcovej mriežky sme pomenovali ( $\Gamma$ , K, M) a pre SBZ ( $\Gamma'$ , K', M'), kde  $\Gamma \equiv \Gamma'$ .

$$\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}_i,\tag{3.1}$$

kde  $\vec{G}_i$ , i = 1, 2, ..., N je jeden z recipročných mriežkových vektorov supermriežky. [27, 28, 29, 30] Keďže nám stačí počet N SBZ na to, aby sme úplne vyplnili PBZ, zoberieme len N vektorov  $\vec{G}_i$ . Zároveň si môžeme všimnúť, že vektor  $\vec{K}$  v SBZ zodpovedá až N rôznym vektorom z PBZ, z čoho vyplýva, že počet pásov v pásovej štruktúre supermriežky bude N-násobný voči primitívnej mriežke. Podobným spôsobom sú previazané aj vlastné vlnové funkcie primitívnej mriežky  $|\psi_{\vec{K},m}^{\rm PC}\rangle$  a supermriežky  $|\psi_{\vec{K},m}^{\rm SC}\rangle$ . [29]

$$|\psi_{\vec{K},m}^{\rm SC}\rangle = \sum_{n,\vec{k}_i} B(\vec{k}_i, n, \vec{K}, m) |\psi_{\vec{k}_i,m}^{\rm PC}\rangle, \qquad (3.2)$$

kde sumu vykonávame cez všetky pás<br/>yna cez všetky vektory  $\vec{k_i}, i = \{1, 2, \dots, N\}$ , ktoré prislúchajú vektor<br/>u $\vec{K}$ v SBZ. Koeficienty  $B(\vec{k}, n, \vec{K}, m)$  sú rozvojové koeficienty vlastných vlnových funkcií superm<br/>riežky v báze vlastných funkcii primitívnej mriežky. Pravdepodobnosť, že<br/>  $|\psi_{\vec{K},m}^{\rm SC}\rangle$  pre pásmmá charakter<br/>  $|\psi_{\vec{k},m}^{\rm PC}\rangle$  pre konkrétne  $\vec{k} \in \{\vec{k_i}\}$  budeme nazývať spektrálna váha, ktorú zapíšeme nasledovne [28, 29]:

$$W_{\vec{K}m}(\vec{k}) = \sum_{n} \left| \langle \psi_{\vec{K},m}^{\rm SC} | \psi_{\vec{k}_{i},m}^{\rm PC} \rangle \right|^{2}.$$
(3.3)

Vidíme, že na výpočet spektrálnej váhy potrebujeme poznať vlnovú funkciu supermriežky, tak aj vlnovú funkciu primitívnej mriežky. My sa budeme zaoberať metódou tesnej väzby, kde ako bázu budeme používať Blochove funkcie. Preto skúsme prepísať vlnovú funkciu supermriežky pomocou bázy Blochových funkcií a operátorom projekcie určíme jej priemety do bázy Blochových funkcií prislúchajúch primitívnej mriežke. Tým dostaneme vzťah na výpočet spektrálnej váhy v tvare [28]:

$$W_{\vec{K}m}(\vec{k}) = \langle P_{\vec{k}}\psi_{\vec{K},m}^{\rm SC} | P_{\vec{k}}\psi_{\vec{K},m}^{\rm SC} \rangle .$$
(3.4)

Nech vlnovú funkciu supermriežky vieme zapísať nasledovne:

$$|\psi_{\vec{K},m}^{\rm SC}\rangle = \sum_{X} C_{X}^{\vec{K}m} |\Phi_{\vec{K}X}\rangle, \qquad (3.5)$$

kde  $|\Phi_{\vec{K}X}\rangle$  sú Blochove funkcie, X je množina indexov všetkých atómov v elementárnej bunke supermriežky a  $C_X^{\vec{K}m}$  sú rozvojové koeficienty, ktoré vieme určiť riešením Schrödingerovej rovnice. Blochove funkcie vieme zapísať v báze atómových orbitálov nasledovne:

$$|\Phi_{\vec{K}X}\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} |\phi_{\vec{R}X}\rangle.$$
(3.6)

Atómové orbitály sme označili  $|\phi_{\vec{R}X}\rangle$ , kde  $\vec{R}$  je mriežkový vektor supermriežky a L je normovacia konštanta. Pre primitívnu mriežku môžeme množinu indexov atómov nachádzajúcich sa v elementárnej bunke označiť x, pričom zavedieme výraz x(X), ktorý hovorí o tom, aký by mal daný atóm zo superbunky index v primitívnej bunke.

Na zrátanie projekcie  $|\psi_{\vec{K}m}^{SC}\rangle$  je vhodné definovať operátor projekcie  $\hat{P}_{\vec{k}}$  nasledovne [28, 30]:

$$\hat{P}_{\vec{k}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \hat{T}(\vec{r}_j) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j}.$$
(3.7)

Operátor  $T(\vec{r}_j)$  je translačný operátor, pričom  $\vec{r}_j$  je prvok z množiny mriežkových vektorov primitívnej mriežky, ktoré určujú pozíciu elementárnych buniek primitívnej mriežky v rámci elementárnej bunky supermriežky. Sumu vykonávame len cez Nvektorov, podobne ako v prípade (3.2) a pre projekčné operátori máme

$$P_{\vec{k}} |\phi_{\vec{R}X}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_j} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} T(\vec{r}_j) |\phi_{\vec{R}+\vec{r}(X),x(X)}\rangle$$
  
$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_j} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} |\phi_{\vec{R}-\vec{r}_j+\vec{r}(X),x(X)}\rangle$$
(3.8)

$$P_{\vec{k}} |\Phi_{\vec{K}X}\rangle = \frac{1}{N\sqrt{L}} \sum_{\vec{R},\vec{r}_{j}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{r}_{j})} |\phi_{\vec{R}-\vec{r}_{j}+\vec{r}(X),x(X)}\rangle$$
$$= \frac{1}{N\sqrt{L}} \sum_{\vec{r}'} e^{i\vec{k}\cdot[\vec{r}'-\vec{r}(X)]} |\phi_{\vec{r}',x(X)}\rangle$$
(3.9)

kde sme použili substitúcie  $\vec{R} - \vec{r_j} = \vec{r}, \vec{r} + \vec{r}(X) = \vec{r'}$  a vektor  $\vec{r}$  taktiež patrí do množiny recipročných vektorov primitívnej mriežky. Zároveň sme využili platnosť vzťahu  $\vec{G_j} \cdot \vec{A_l} = 2\pi \delta_{j,l}$ , kde  $\vec{A_l}$  je primitívny vektor supermriežky, čo implikuje vlastnosť  $e^{i\vec{G_j}\cdot\vec{R}} = 1$ . Dosadením posledného výrazu (3.9) do vzťahu na výpočet spektrálnej váhy (3.4) a za predpokladu, že máme ortogonálny systém atómových orbitálov pri preoznačení  $\vec{r'} \equiv \vec{r}$ , dostaneme:

$$W_{\vec{K}m}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{XY} (C_X^{\vec{K}m})^* C_Y^{\vec{K}m} e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}(X) - \vec{r}(Y)]} \delta_{x(X), y(Y)}.$$
(3.10)

V rovnici (3.10) si môžeme všimnúť, že na výpočet spektrálnej váhy nám stačí znalosť pozícií jednotlivých atómov v elementárnej bunke supermriežky, zistenie rozvojových koeficientov  $C_X^{\vec{K}m}$  vlnovej funkcie supermriežky v báze Blochových funkcií a nájdenie korektného vlnového vektora  $\vec{K}$ , ktorý prislúcha vlnovému vektoru  $\vec{k}$ . Výhodné je definovať spektrálnu funkciu  $A(\vec{k}, \epsilon)$  a kumulatívnu pravdepodobnostnú funkciu  $S_{\vec{k}}(\epsilon)$ , ktorá hovorí o počte pásov primitívnej bunky v energetickom intervale ( $\epsilon, \epsilon + \Delta \epsilon$ ) pri vlnovom vektore  $\vec{k}$ . Spektrálnu funkciu vieme vyrátať na základe vzťahu [29]:

$$A(\vec{k},\epsilon) \equiv \sum_{m} W_{\vec{K}m}(\vec{k})\delta(\epsilon - \epsilon_m(\vec{K})), \qquad (3.11)$$

kde  $\epsilon_m(\vec{K})$  je vlastná hodnota energie *m*-tého pásu pri vlnovom vektore  $\vec{K}$ . Pre diferenciál kumulatívnej pravdepodobnostnej funkcie môžeme písat  $dS_{\vec{k}}(\epsilon) = A(\vec{k},\epsilon)d\epsilon$ .

Keďže poznáme pásovú štruktúru superbunky a vieme, ktorý vlnový vektor  $\vec{K}$  prislúcha nami zvolenému vlnovému vektoru  $\vec{k}$ , nenulová hodnota kumulatívnej pravdepodobnostnej funkcie môže byť len pre tie energie  $\epsilon_j$ , ktoré sú vlastnými hodnotami energie supermriežky pre vektor  $\vec{K}$ . Označíme si pravdepodobnostnú funkciu, ktorá bude opisovať, koľko pásov sa bude nachádzať v intervale energií  $\langle \epsilon - \Delta \epsilon/2, \epsilon 2\Delta \epsilon/2 \rangle$ pre vektor  $\vec{k}$ , ako  $\Delta N(\vec{k}, \epsilon_j)$  a vyrátame ju nasledovne:

$$\Delta N(\vec{k}, \epsilon_j) = \int_{\epsilon_j - \Delta \epsilon/2}^{\epsilon_j + \Delta \epsilon/2} dS_{\vec{k}}(\epsilon)$$
  
=  $\sum_m W_{\vec{K}m}(\vec{k}) \int_{\epsilon_j - \Delta \epsilon/2}^{\epsilon_j + \Delta \epsilon/2} \delta(\epsilon - \epsilon_m(\vec{K})) d\epsilon.$  (3.12)

So znalosťou  $\Delta N(\vec{k}, \epsilon_j)$  pre všetky vektory  $\vec{k}$  v prvej Brillouinovej zóne primitívnej mriežky, respektíve na konkrétnej ceste v prvej Brillouinovej zóne vieme vykresliť hľadanú pásovú štruktúru primitívnej mriežky.

Rozbalenie pásovej štruktúry do väčšej Brillouinovej zóny je efektívnym nástrojom pri analýze pásovej štruktúry systému. Dovoľuje porovnanie elektrónových štruktúr materiálov s podobnými mriežkami, pričom môžme študovať rôzne veľké superbunky. Zároveň nám umožňuje analyzovať experimentálne výsledky získané pomocou ARPES (angle-resolved photoemission spectroscopy), kde je pásová štruktúra vykreslená v PBZ.

Na ilustráciu procesu rozbaľovania pásovej štruktúry uvažujme problém dvojrozmernej štvorcovej mriežky s jedným atómom v primitívnej bunke. Predpokladajme taktiež prítomnosť poruchy štvorcovej mriežky, ktorá bude predstavovať distorziu. Vplyv distorzie opíšeme zmenou preskokových integrálov  $t \rightarrow t \pm \Delta t_1$  a  $t \rightarrow t \pm \Delta t_2$ medzi jednotlivými atómami pri zachovaní medziatómovej vzdialenosti *a*. Študovanú mriežku môžeme vidieť na obrázku 3.8. Dôsledkom poruchy mriežky sa zväčšila primitívna bunka, ktorá už obsahuje 4 atómy. Brillouinova zóna sa zmenšila podobne ako na obrázku 3.7. Novú primitívnu bunku budeme označovať ako superbunka. Preto očakávame 4 pásy v elektrónovej štruktúre pre SBZ. Na obrázku 3.9 sú zobrazené pásové štruktúry dvojrozmernej štvorcovej mriežky s distorziou pre SBZ a zároveň aj rozbalenú pásovú štruktúru do PBZ. Rozbalená elektrónová štruktúra pripomína elektrónovú štruktúru štvorcovej mriežky bez distorzie. Môžeme si všimnúť vznik energetických medzier spôsobených uvažovanou poruchou.



Obr. 3.8: Štvorcová supermriežka. Primitívna bunka supermriežky obsahuje 4 atómy (A, B, C, D). Vplyv distorzie v smere osi x spôsobí zmenu výmenného integrálu  $t \to t \pm \Delta t_2$  a v smere osi y  $t \to t \pm \Delta t_1$ .



Obr. 3.9: **Porovnanie pásových štruktúr v PBZ a SBZ.** Elektrónové štruktúry sú v oboch prípadoch vykreslené pozdĺž osí s vysokou symetriou v danej Brillouinovej zóne. **a** Osi s vysokou symetriou sú pre Brillouinovu zónu pôvodnej mriežky určené bodmi  $\Gamma$ , X, M. **b** Osi s vysokou symetriou sú pre Brillouinovu zónu supermriežky určené bodmi  $\Gamma'$ , X', M'. Pri procese rozbaľovania sa pôvodné 4 pásy zredukovali na jeden pás.

### Kapitola 4

# Teória funkcionálu elektrónovej hustoty

Teória funkcionálu elektrónovej hustoty (z angl. "Density functional theory", DFT) znamenala veľkú revolúciu v štúdiu fyziky materiálov. Umožnila prechod od zložitej mnohočasticovej Schrödingerovej rovnice k jej rôznym aproximáciám, ktoré poskytujú oveľa rýchlejší a jednoduchší výpočet. DFT sa využíva prevažne na popis molekúl, nanoštruktúr, pevných látok a ich povrchov. Taktiež slúži na predpovedanie vlastností materiálov, ktoré ešte neboli vytvorené. Keďže je to teória pre základný stav mnohočasticového systému, nedokáže v originálnej podobe popísať excitované elektrónové stavy systému. Taktiež nedokáže dostatočne presne predpovedať energetické medzery v pásovej štruktúre polovodičov a izolátorov. K tomu sú potrebné rozšírenia uvažujúce mnohočasticové korekcie k elektrón-elektrónovým interakciám a korelačným efektom. Keďže DFT je metódou pre opis fyzikálnych vlastností reálnych materiálov, pri analýze výsledkov sa musíme opierať o štúdie konkrétnych experimentálnych pozorovaní. Aj napriek spomenutým nedostatkom, metóda DFT je veľmi užitočným nástrojom a vytvára základ pre komplikovanejšie a presnejšie metódy. Základy tejto teórie položili Hohenberg a Kohn a datujú sa do roku 1964 [32]. Vychádzali z jednoduchého modelu elektrónového plynu a započítaním vzájomnej interakcie medzi elektrónmi. Do dnešného dňa bolo DFT rozšírené o mnoho rôznych prístupov a aproximácií, ktoré nám poskytujú s presnosťou na niekoľko percent určiť mechanické, optické, transportné vlastnosti študovaných látok. [31] Ako je možné použiť DFT pri riešení mnohočasticovej Schrödingerovej rovnice?

#### 4.1 Mnohočasticová Schrödingerova rovnica

Pri riešení mnohočasticovej Schrödingerovej rovnice v tvare:

$$\hat{\mathcal{H}}\underline{\Psi}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N,\vec{R}_1,\ldots,\vec{R}_M) = E\underline{\Psi}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N,\vec{R}_1,\ldots,\vec{R}_M), \qquad (4.1)$$

kde  $\underline{\Psi}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_M)$  je mnohočasticová vlnová funkcia s N + M časticami, musíme študovaný systém rozdeliť na X častí a v každom z nich určiť mnohočasticovú vlnovú funkciu, pričom počet stupňov voľnosti takého problému potom je  $X^{N+M}$ . [31, 33] Náročnosť takého problému narastá exponenciálne, čo veľmi rýchlo spôsobí výpočtové problémy. Preto si zavedieme vhodné aproximácie, ktoré nám výpočet zjednodušia a súčasne budeme schopní získat relevantné výsledky. Budeme uvažovať prípad N elektrónov s polohovými vektormi  $\vec{r}_i, i \in \{1, 2, \ldots, N\}$  a M jadier s polohovými vektormi  $\vec{R}_I, I \in \{1, 2, \ldots, M\}$  pričom malé indexy i si rezervujeme pre elektróny a veľké indexy I pre jadrá, ako si môžeme všimnúť v rovnici (4.1). hamiltonián  $\hat{\mathcal{H}}$ môžeme formálne rozdeliť na dve časti. Prvá časť bude opisovať kinetickú energiu všetkých elektrónov a protónov  $\hat{T}$  a druhá časť celkovú potenciálnu energiu  $\hat{V}$ . Operátor kinetickej energie môžeme zapísať v tvare:

$$\hat{T} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{M} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \qquad (4.2)$$

kde  $M_I$ , I = 1, 2, ..., M sú hmotnosti jednotlivých jadier. Operátor potenciálnej energie bude obsahovať príspevky od vzájomnej interakcie všetkých elektrónov, vzájomnej interakcie všetkých jadier a interakcie elektrónov s jadrami. Zapíšeme to nasledovne:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R_I} - \vec{R_J}|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r_i} - \vec{R_I}|}.$$
(4.3)

Zaviedli sme parameter  $Z_I$ , ktorý predstavuje protónové číslo uvažovaného prvku, veličina *e* reprezentuje elektrónový náboj a  $\epsilon_0$  permitivitu vákua. Členy popisujúce interakciu medzi jednotlivými elektrónmi, respektíve medzi jadrami, sme zobrali s váhou 1/2, aby sme nezarátavali tie isté interakcie dvakrát. Pre jednoduchosť je vhodné prepísať rovnice v Hartreeho jednotkách [31]:

$$\begin{split} 1\,\mathrm{Ha} &= 27,\!2114\,\mathrm{eV} \\ 1\,\mathrm{a}_0 &= 0,\!529177\,\mathrm{\mathring{A}} \\ 1\,\mathrm{m}_\mathrm{u} &= 9,\!10938\times 10^{-31}\,\mathrm{kg} \end{split} \tag{4.4}$$

Ak si zoberieme prípad atómu vodíka, ktorému prislúcha jeden elektrón, tak s najväčšou pravdepodobnosťou nájdeme daný elektrón vo vzdialenosti Bohrovho polomeru 1a<sub>0</sub> od jadra, za predpokladu, že uvažujeme len základný energetický stav elektrónu. Takému prípadu zodpovedá Coulombovská energia s veľkosťou 1 Ha,  $(1 \text{ Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0})$ . Hmotnosť budeme udávať pomocou atómovej hmotnej jednotky  $m_u$ . Zavedením Hartreeho jednotiek môžeme Schödingerovu rovnicu (4.1) prepísať do nasledujúceho tvaru [31]:

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_{i}^{2}-\frac{1}{2}\sum_{I=1}^{M}\frac{\nabla_{I}^{2}}{M_{I}}-\sum_{i,I}\frac{Z_{I}}{|\vec{r_{i}}-\vec{R_{I}}|}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\vec{r_{i}}-\vec{r_{j}}|}+\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_{I}Z_{J}}{|\vec{R_{I}}-\vec{R_{J}}|}\right)\underline{\Psi}=E\underline{\Psi}.$$

$$(4.5)$$

### 4.2 Bornova-Openheimerova aproximácia a aproximácia voľnými elektrónmi

Prvou aproximáciou, ktorú budeme uvažovať, je Bornova-Openheimerova aproximácia. Hmotnosť jadier atómov je približne o tri rády vyššia ako hmotnosť ich elektrónového obalu, preto je prirodzené uvažovať, že vzhľadom na elektróny sú jadrá nehybné a ich príspevok ku kinetickej časti energie bude zanedbateľný. Inak povedané, v rovnici (4.5) vykonáme limitu  $M_I \rightarrow \infty$ , vďaka čomu nám kinetická časť energie jadier vypadne. Vďaka Bornovej-Openheimerovej aproximácii taktiež môžeme príspevok k potenciálnej energii od vzájomnej interakcie jadier považovať za konštantný. To nám umožní zaviesť renormalizovanú energiu [31, 33]:

$$E_r = E - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}.$$
(4.6)

Mnohočasticová vlnová funkcia  $\underline{\Psi}$ , ktorá popisovala stav všetkých elektrónov a jadier v systéme, bude odteraz len funkciou pozícií N elektrónov  $\underline{\Psi}(\vec{r_1}, \ldots, \vec{r_N}, \vec{R_1}, \ldots, \vec{R_M}) \rightarrow \underline{\Psi}(\vec{r_1}, \ldots, \vec{r_N})$ . To je stále veľmi zložitá vlnová funkcia. Preto je žiadúce, aby sme danú mnohočasticovú vlnovú funkciu vedeli zapísať pomocou jednočasticových vlnových funkcií, prislúchajúcich jednotlivým elektrónom. Zapíšme si preto Schrödingerovu rovnicu (4.5) po aplikovaní Bornovej-Openheimerovej aproximácie v kompaktnejšom tvare:

$$\left[\sum_{i=1}^{N} \hat{\mathcal{H}}_{0}(\vec{r_{i}}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r_{i}} - \vec{r_{j}}|}\right] \underline{\Psi} = E_{r} \underline{\Psi}.$$
(4.7)

Zaviedli sme hamiltonián pre jednočasticovú Schrödingerovu rovnicu  $\hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r})$ , ktorý nadobúda tvar:

$$\hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})$$
(4.8)

$$V(\vec{r}) = -\sum_{I} \frac{Z_{I}}{|\vec{r} - \vec{R}_{I}|},$$
(4.9)

čo sa podobá na hamiltonián pre jednočasticovú Schrödingerovu rovnicu. Navyše je len vzájomná interakcia medzi elektrónmi. Ak by sme ju zanedbali, mohli by sme elektróny považovať za nezávislé a dostali by sme mnohočasticovú Schrödingerovu rovnicu ako súčet jednočasticových Schrödingerových rovníc, pričom vlnová funkcia  $\underline{\Psi}$  sa dá zapísať prostredníctvom lineárnej kombinácie cez všetky permutácie jednočasticových vlnových funkcií  $\phi_i$ . Vlnové funkcie  $\phi_i$  sú riešeniami  $\hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r})$ , ktorým prislúchajú vlastné hodnoty energie  $\epsilon_i$ . Formálne to vieme zapísať Slaterovým determinantnom:

$$\underline{\Psi}(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}, \dots, \vec{r}_{N}) = \begin{vmatrix} \phi_{1}(\vec{r}_{1}) & \phi_{1}(\vec{r}_{2}) & \cdots & \phi_{1}(\vec{r}_{N}) \\ \phi_{2}(\vec{r}_{1}) & \phi_{2}(\vec{r}_{2}) & \cdots & \phi_{2}(\vec{r}_{N}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N}(\vec{r}_{1}) & \phi_{N}(\vec{r}_{2}) & \cdots & \phi_{N}(\vec{r}_{N}) \end{vmatrix} .$$

$$(4.10)$$

V teórii DFT je veľmi dôležitou veličinou hustota elektrónového náboja, ktorá hovorí, s akou pravdepodobnosťou nájdeme elektrón v bode určenom polohovým vektorom  $\vec{r}$ . V prípade nezávislých elektrónov sa dá vypočítať pomocou vzťahu:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i} |\phi_i(\vec{r})|^2.$$
(4.11)

Prirodzene, model nezávislých elektrónov by bol veľmi veľkým zjednodušením problému, preto by sme mali postupne vyskladať interakčný člen medzi elektrónmi, ktorý sme v poslednej úvahe zanedbali. Pomocou klasickej elektrostatiky by sme interakčný člen mohli určiť Poissonovou rovnicou, kde potenciál v nej vystupujúci nazveme Hartreeho potenciál [31]:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}) \tag{4.12}$$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'.$$
(4.13)

Hartreeho potenciál je priemerným Coulombovským potenciálom pre každý elektrón, ktorý je generovaný distribúciou elektrónového náboja. Preto zavedenie Hartreeho potenciálu nazveme aproximáciou stredného poľa. Po tomto klasickom priblížení môžeme prepísať uvažovanú Schrödingerovu rovnicu (4.5) do tvaru Hartreeho rovnice, kde už nemusíme riešiť 3N rozmerný problém, ale len systém N trojrozmerných rovníc, ktoré musíme riešiť self-konzistentne [31, 33]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}), \qquad (4.14)$$

kde  $\epsilon_i$  sú jednočasticové vlastné hodnoty energií.

#### 4.3 Výmenný a korelačný potenciál

Aby sme zahrnuli kvantový charakter elektrónov, zavedieme ešte výmenný a korelačný potenciál. Ak predpokladáme, že elektróny nie sú úplne nezávislé, ale navzájom interagujú, tak nie je korektné predpokladať, že mnohočasticová vlnová funkcia  $\underline{\Psi}$ sa bude dať vyjadriť pomocou vzťahu (4.10), kde  $\phi_i$  sú jednočasticové vlnové funkcie nezávislých elektrónov. Ak zoberieme do úvahy, že interakcia medzi elektrónmi je dostatočne slabá, mnohočasticovú vlnovú funkciu  $\underline{\Psi}$  budeme stále môcť vyjadriť cez Slaterov determinant, ale pre vlnové funkcie  $\phi_i$  budeme musieť zaviesť nejakú vhodnú podmienku. Požadujeme, aby vlnové funkcie  $\phi$  odpovedali energii základného stavu systému. To znamená, že ak mnohočasticová vlnová funkcia  $\underline{\Psi}$  opisuje základný stav systému s energiu  $E = \langle \underline{\Psi} | \hat{\mathcal{H}} | \underline{\Psi} \rangle$ , tak variačná derivácia tejto energie pre hľadané vlnové funkcie  $\phi_i$  bude nulová. Taktiež potrebujeme zaručiť ortonormalitu týchto funkcií. Požadované vlastnosti môžeme zapísať nasledujúcimi rovnicami [31]:

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i *} = 0 \tag{4.15}$$

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \delta_{ij}, \tag{4.16}$$

kde $\delta_{ij}$ je Kroneckerov symbol. Z podmienok prirodzene dostaneme Hartree-Fockove rovnice:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) + \int V_x(\vec{r},\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')d\vec{r}' = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}).$$
(4.17)

Zároveň sme zaviedli nelokálny Fockov výmenný potenciál  $V_x(\vec{r}, \vec{r'})$ , ktorý je dôsledkom Pauliho vylučovacieho princípu, v tvare:

$$V_x(\vec{r}, \vec{r}') = -\sum_i \frac{\phi_i(\vec{r}')\phi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|},$$
(4.18)

pričom sumu vykonávame cez všetky obsadené stavy. Zovšeobecnením Hartreeho-Fockových rovníc sú Kohnove-Shamove rovnice (4.17), kde k interakčnej časti hamiltoniánu pridáme korelačný potenciál  $V_c(\vec{r})$ . Oproti Hartree-Fockovým rovniciam vykonáme aj lokálnu aproximáciu výmenného potenciálu  $V_x(\vec{r}, \vec{r'}) \rightarrow V_x(\vec{r})$ . Kvôli pôvodnému nelokálnemu výmennému potenciálu môže výpočtová zložitosť problému veľmi rýchlo narastať, preto je voľba jednoduchšieho lokálneho potenciálu, ktorý by dostatočne dobre nahradil nelokálny potenciál, adekvátnym zjednodušením uvažovaných Kohn-Shamových rovníc [31, 33]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) + V_c(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}).$$
(4.19)

Ako z názvu DFT vyplýva, dôležitú úlohu bude hrať hustota elektrónového náboja  $n(\vec{r})$  ktorou podľa Hohenbergovej-Kohnovej teórie jednoznačne určuje energiu základného stavu systému. Keďže hustota elektrónového náboja je funkcia polohového vektora  $\vec{r}$ , závisí len od troch premenných narozdiel od mnohočasticovej vlnovej funkcie, ktorá je určená 3N premennými, čo predstavuje výrazné zjednodušenie problému. Energia základného stavu bude potom funkcionálom elektrónovej hustoty  $E = \mathcal{F}[n]$ . Prečo je ale korektné obmedziť sa len na elektrónovú hustotu pri zisťovaní najnižšej energie v systéme? Táto úvaha je položená na troch základných predpokladoch [31]:

- 1. Kryštálový potenciál  $V(\vec{r})$  generovaný atómovými jadrami je jednoznačne určený hustotou elektrónového náboja v základnom stave systému.
- 2. Každej mnohočasticovej vlnovej funkcii je jednoznačne priradený kryštálový potenciál  $V(\vec{r})$ .
- 3. Celková energia E je funkcionálom mnohočasticovej vlnovej funkcie:  $E = \mathcal{F}[\underline{\Psi}(\vec{r_1}, \dots, \vec{r_N})].$

Na základe uvedených predpokladov je zjavné, že ak chceme nájsť energiu základného stavu, stačí nám zrátať funkcionál hustoty elektrónového náboja  $\mathcal{F}[n(\vec{r})]$  a ak by sme chceli zistiť energiu excitovaného stavu systému, nemôžeme sa obmedziť len na elektrónovú hustotu, ale potrebujeme celú mnohočasticovú vlnovú funkciu  $E = \mathcal{F}[\underline{\Psi}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)]$ . Našou úlohou bude určiť, respektíve odhadnúť tvar funkcionálu  $\mathcal{F}$ . Vieme, že celková energia základného stavu systému je daná  $E = \mathcal{F}[n(\vec{r})] = \langle \underline{\Psi} | \hat{\mathcal{H}} | \underline{\Psi} \rangle$ , kde budeme uvažovať tvar hamiltoniánu, ktorý obsahuje okrem kinetickej časti potenciál kryštálu, Hartreeho potenciál, výmenný potenciál a korelačný potenciál, podobne, ako sme uvažovali pri Kohnových-Shamových rovniciach (4.19). Potom je možné hľadaný funkcionál  $\mathcal{F}$  vyjadriť nasledovne [31, 33]:

$$\mathcal{F}[n] = \int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \int \phi_{i}^{*}(\vec{r}) \nabla^{2} \phi_{i}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r} d\vec{r'} + E_{xc}[n]$$
(4.20)

Zaviedli sme nový funkcionál  $E_{xc}[n]$ , kde taktiež požadujeme, aby závisel len od hustoty elektrónového náboja a predstavuje príspevok k celkovej energii generovaný výmennou interakciou a koreláciou medzi elektrónmi. Zároveň sme efektívne rozdelili funkcionál  $\mathcal{F}$  na štyri časti, pričom tri z nich vieme zrátať. Pomocou Hohenbergovho-Kohnovho variančného princípu vieme nájsť hustotu elektrónového náboja prislúchajúcemu základnému stavu systému  $n_0$ , ak poznáme funkcionál  $\mathcal{F}$  [31]:

$$\frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n}\bigg|_{n_0} = 0, \tag{4.21}$$

na základe čoho dostaneme Kohn-Shamove rovnice :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}), \qquad (4.22)$$

kde sme označili  $V_{xc}(\vec{r})$  variančnú deriváciu výmenno-korelačného funkcionálu  $E_{xc}[n]$ podľa hustoty elektrónového náboja  $n(\vec{r})$ . Posledným problémom je nájsť spôsob, akým môžeme určiť funkcionál  $E_{xc}[n]$ . Najjednoduchším spôsobom je použiť vhodnú aproximáciu. Metóda založená na fyzikálnych vlastnostiach homogénneho elektrónového plynu so zarátaním Coulombovského odpudzovania elektrónov sa nazýva metóda lokálnej aproximácie hustoty ("Local density approximation", LDA). Presnejšie metódy predpokladajú závislosť funkcionálov aj na derivácii elektrónovej hustoty ("Generalized gradient approximations", GGA), ale ak ostaneme pri metóde LDA, dostaneme jednoduchý odhad výmennej časti  $E_x[n]$  výmenno-korelačného funkcionálu  $E_{xc}[n]$ pre materiál s objemom V a elektrónovou hustotou n = N/V [31, 33]:

$$E_x[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} V.$$
(4.23)

Korelačnú časť  $E_c[n]$  výmenno-korelačného funkcionálu  $E_{xc}[n]$  je komplikovanejšie určiť. Musíme použiť stochastické numerické metódy, akými sú napríklad kvantové Monte Carlo simulácie. Výsledkom je vzťah na výpočet korelačného funkcionálu rozdelený na dve časti na základe veľkosti Wignerovho-Seitzovho polomeru  $r_s$ , ktorý predstavuje polomer sféry s objemom zodpovedajúcim objemu pripadajúcemu na jeden atóm v materiáli [31]:

$$E_c[n] = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0480 + 0,002r_s \ln r_s - 0,0116r_s & r_s < 1\\ \frac{-0,1423}{1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s} & r_s \ge 1 \end{cases}$$
(4.24)

#### 4.4 Selfkonzistentný poľový algoritmus

Odvodili sme všetky základné vzťahy. Väčšina veličín v Kohnových-Shamových rovniciach (4.19) závisí na hustote elektrónového náboja  $n(\vec{r})$ , ktorú vieme zrátať na základe vzťahu (4.11), kde potrebujeme poznať jednočasticové vlnové funkcie  $\phi_i(\vec{r})$ . Tieto funkcie by mali byť práve výsledkom spomínaných Kohnových-Shamových rovníc. Preto musíme pristúpiť k iteratívnemu selfkonzistentnému poľovému riešeniu týchto rovníc. Algoritmus riešenia môže vyzerať nasledovne [31]:

- 1. Určíme potenciál generovaný atómovými jadrami  $V(\vec{r})$ .
- 2. Urobíme odhad hustoty elektrónového náboja  $n(\vec{r})$  (napríklad pre izolované atómy).
- 3. Pomocou hustoty elektrónového náboja vypočítame Hartreeho potenciál (4.13) a výmenno-korelačný potenciál  $V_{xc}$ .
- 4. Riešením Kohnových-Shamových rovníc (4.19) získame odhad jednočasticových vlnových funkcií  $\phi_i(\vec{r})$ .
- 5. Vykonáme nový odhad hustoty elektrónového náboja.
- 6. Ak nový odhad hustoty sa bude dostatočne zhodovať s hustotou získanou v predchadzajúcej iterácii, môžeme výpočet ukončiť. Ak nie, potom pokračujeme v ďalšej iterácii znova od dodu 3.

Po vyriešení Kohnových-Shamovových rovníc môžeme určiť energiu základného stavu systému pomocou vzťahu (4.20). Na základe energie základného stavu môžeme zistiť vlastnosti skúmaného materiálu. Hľadanie fázových prechodov alebo rovnovážnych štruktúr materiálov sú jedny z mnohých možných aplikácií metódy DFT. [31, 33]

# Kapitola 5 Štúdium dvojvrstvy grafénu

Pri štúdiu skrútených dvojrozmerných materiálov má dôležitú úlohu počet atómov v elementárnej bunke. V tejto kapitole budeme diskutovať prípad AA usporiadanie dvojvrstvy grafénu pred uskutočnením rotácie. Ak sa obmedzíme na uhly pootočenia, ktoré prislúchajú súmerateľným mriežkam, dá sa počet atómov elementárnej bunky odhadnúť pomocou vzťahu [22]:

$$N = (\sin(\Theta/2))^{-1},$$
(5.1)

kde  $\Theta$  je uhol vzájomného pootočenia jednotlivých vrstiev. Je to dolný ideálny odhad počtu atómov pre súmerateľné mriežky bez deformácie. Ak povolíme možnosť deformácie mriežok, pre dostatočne nízku hodnotu parametra deformácie  $\epsilon$ , dokážeme tak efektívne znížiť počet atómov elementárnej bunky, hlavne pre malé uhly pootočenia. Obrázok 5.10 zobrazuje počet atómov elementárnej bunky v závislosti od uhla pootočenia a parametra deformácie mriežok. Zároveň je zobrazený prerušovanou oranžovou čiarou dolný odhad počtu atómov pri súmerateľných mriežkach (5.1), ktorý dobre kopíruje dolné odhady počtu atómov pri najnižších uvažovaných hodnotách parametra deformácie označených čiernou farbou. So zvyšujúcim sa parametrom deformácie počet atómov v elementárnej bunke prudko klesá, hlavne pre malé uhly pootočenia. Taktiež si môžeme všimnúť, že graf je symetrický okolo  $\Theta = 30^{\circ}$ . Je to spôsobené tým, že ak vykonáme rotáciu o 60°, dostaneme formálne pôvodnú mriežku. Preto sa stačí obmedziť na štúdium dvojvrstvy grafénu pre uhly menšie alebo rovné 30°.

Najmenšia elementárna bunka prislúchajúca súmerateľnej mriežke bez deformácie obsahuje 28 atómov uhlíka. Získame ju, ak vrstvy grafénu voči sebe pootočíme o uhol 21,787°.[35] Preto je výhodné začať s analýzou takto vytvorenej mriežky.



Obr. 5.10: Závislosť počtu atómov elementárnej bunky v závislosti od uhla pootočenia a od veľkosti deformácie mriežky. Každý bod predstavuje počet atómov elementárnej bunky a farba bodu určuje mieru deformácie, ktorú sme na mriežke vykonali. Počet atómov s najnižšou uvažovanou hodnotou parametra deformácie  $\varepsilon$  je označený čiernou farbou a s najväčšou deformáciou červenou farbou. Oranžová prerušovaná krivka označuje teoreticky odhadovaný počet atómov súmerateľných mriežok bez deformácie.

Na obrázku 5.11 sú zobrazené mriežky vytvorené spomínaným pootočením o 21,787°. V ľavej časti obrázka je mriežka vytvorená obyčajným pootočením jednej vrstvy grafénu voči druhému a odhad primitívnych vektorov je vykonaný podľa vzťahu [34]:

$$\vec{a}_{m,i} = (1 - \mathbf{R})^{-1} \vec{a}_i,$$
(5.2)

kde  $\boldsymbol{R}$  je matica rotácie a  $\vec{a}_i$  sú primitívne vektory pre samostatný grafén. Rovnako pre to isté pootočenie pomocou programu Cellmatch získame mriežku a mriežkové vektory superbunky ako aj počet atómov, ktoré su navzájom ekvivalentné.

Keďže superbunka obsahuje 28 atómov, čo je relatívne malý počet atómov, vykonali sme analýzu najprv pomocou metódy tesnej väzby, kde sme použili parametre 2.25. V rámci jednej vrstvy grafénu sme uvažovali len interakciu medzi najbližšími susednými atómami, avšak pre medzivrstvovú interakciu sme uvažovali ďalekodosahovú interakciu do vzdialenosti rovnajúcej sa dĺžke primitívneho vektora superbunky.



Obr. 5.11: Porovnanie mriežky vytvorenej pootočením vrstiev grafénu a mriežky vygenerovanej programom Cellmatch pre pootočenie  $\Theta = 21,787^{\circ}$ . a Mriežka vytvorená pootočením vrstiev grafénu so zobrazenou elementárnou bunkou obsahujúcou 28 atómov. Primitívne vektory superbunky boli odhadnuté teoretickým vztahom. b Mriežka vytvorená pomocou programu Cellmatch so zobrazenou elementárnou bunkou obsahujúcou 28 atómov. Primitívne vektory superbunky boli vygenerované programom Cellmatch.

Získali sme maticu dimenzie 28, ktorú sme následne diagonalizovali a vypočítali sme spektrum energií, ktoré je zobrazené na grafe 5.12, pričom sme sa zamerali prevažne na okolie Fermiho hladiny. V K bode Brillouinovej zóny prislúchajúcej superbunke sa nachádza Diracov bod, v ktorom pozorujeme lineárny priebeh disperzie, podobne ako pri jednej vrstve grafénu. [24] Rozdiel voči známej disperzii grafénu je možné pozorovať pre vzdialenejšie energie od Fermiho hladiny, kde je prítomný väčší počet pásov. Po zrátaní pásovej štruktúry sme taktiež vyrátali hustotu stavov využitím trojuholníkovej metódy, kde pozorujeme v porovnaní s monovrstvou grafénu väčší počet van Hoveových singularít, ktoré sú dôsledkom prítomnosti dodatočných pásov.

Namiesto metódy tesnej väzby môžeme použiť metódu teórie funkcionálu elektrónovej hustoty. Výpočty sme vykonávali pre presnejšiu metódu zahrňujúcu aj derivácie elektrónovej hustoty, ktorá patrí medzi GGA metódy. Pozíciu atómov v superbunke sme určili programom Cellmatch a výsledná disperzia s hustotou stavov je zobrazená na obrázku 5.13. Dáta získané metódou DFT sú takmer rovnaké s tými, ktoré sme dostali klasickou metódou tesnej väzby. Zhoda je najmä v okolí Fermiho hladiny. Preto na opis supermriežok, ktoré majú relatívne malý počet atómov, možno použiť efektívne metódu DFT aj metódu tesnej väzby.

Ak poznáme pozíciu atómov a vieme vypočítať energetické spektrum pre ľubovoľný vlnový vektor, môžeme sa pozrieť, ako by vyzerala pásová štruktúra v pôvodnej Bril-



Obr. 5.12: Vypočítaná elektrónová štruktúrá dvojvrstvy grafénu pomocou metódy tesnej väzby pre pootočenie 21,787°. a Pásová štruktúra pozĺž čiar s vysokou symetriou v prvej Brillouinovej zóne. b Hustota elektrónových stavov.



Obr. 5.13: Vypočítaná elektrónová štruktúrá dvojvrstvy grafénu pomocou teórie funkcionálu elektrónovej hustoty pre pootočenie 21,787°. a Pásová štruktúra pozĺž čiar s vysokou symetriou v prvej Brillouinovej zóne. b Hustota elektrónových stavov.

louinovej zóne dvojvrstvy pred aplikovaním pootočenia. Základný tvar elementárnej bunky pred pootočením bude obsahovať z každej vrstvy po 2 atómy, spolu 4 atómy. Ak celkový systém obsahuje 28 atómov, tak na každý atóm pôvodnej elementárnej bunky pripadá ďalších 6 ekvivalentných atómov v superbunke. Vďaka Kroneckerovému symbolu vo vzťahu pre výpočet spektrálnej váhy (3.10) a uvažovanému rozdeleniu atómov v superbunke môžeme výpočet spektrálnej váhy rozdeliť na 4 nezávislé časti. Keďže sme uvažovali elementárnu bunku, v ktorej sa nachádzali 4 atómy, tak vyberáme 4 najväčšie spektrálne váhy a na ich základe vyberieme 4 energetické pásy, ktoré budú prislúchať danému vlnovému vektoru  $\vec{k}$  v pôvodnej Brillouinovej zóne. Disperzia v našom prípade pozdĺž bodov vysokej symetrie v pôvodnej Brillouinovej je zobrazená

na obrázku 5.14. Keďže sme predpokladali prítomnosť 4 atómov v elementárnej bunke a vyberali sme 4 pásy, mali by sme dostať 4 pásy v pôvodnej Brillouinovej zóne. Na úsečke od bodu  $\Gamma$  do bodu K a od bodu M do bodu  $\Gamma$  pozorujeme len 3 pásy, čo znamená, že jeden z nich musí byť degenerovaný. Takáto disperzia pripomína tvar klasickej disperzie jednej vrstvy grafénu, čo môže znamenať, že pootočenie o uhol 21,787° nemá veľký vplyv na správanie sa dvojvrstvy a môžeme sa na systém pozerať ako na systém kváziizolovaných vrstiev grafénu. Dochádza len k posunu jednotlivých pásov.



Pásová štruktúra v PBZ

Obr. 5.14: Vypočítaná disperzia dvojvrstvy grafénu rozbalená do pôvodnej Brillouinovej zóny dvojvrstvy pred pootočením vrstiev. Vlnové vektory pre výpočet pomocou metódy tesnej väzby boli vybrané pozdĺž úsekov s vysokou symetriou v prvej Brillouinovej zóne.

Pri meniacom sa uhle pootočenia sa počet atómov nachádzajúcich sa v superbunke mení. Pri zväčšujúcom sa počte týchto atómov budú metódy DFT a tesnej väzby menej efektívne až bude takmer nemožné pomocou nich získať relevantné výsledky v rozumnom čase. Preto využijeme aproximatívnu metódu diskutovanú v podkapitole Medzivrstvový preskokový integrál 2.2. Na ilustráciu tejto metódy uvažujme prípad pootočenia vrstiev o uhol 5°. Mriežka pri tomto pootočení je zobrazená na obrázku 5.15. Pri odhadovaní primitívnych vektorov superbunky sme taktiež použili vzťah (5.2). Porovnaním superbunky pri pootočení 21,787° a 5° zistíme, že počet atómov nachádzajúcich sa v superbunke enormne narástol.



Obr. 5.15: **Dvojvrstva grafénu pri pootočení o** 5° **s vyznačenou superbunkou.** Atómy prislúchajúce jednej vrstve grafénu sú označené modrou farbou a druhej vrstve oranžovou farbou. Čiernou farbou sú zvýraznené tie atómy oboch vrstiev, ktoré sa nachádzajú v superbunke.

Na výpočet medzivrstvového hamiltoniánu (2.40) potrebujeme najprv vypočítať  $t^{\alpha,\beta}(\vec{k})$  zo vzťahu (2.15). Aproximácia, ktorú sme vykonali v podkapitole 2.2, bola založená na predpoklade, že hodnota Fourierovej transformácie preskokového integrálu so zväčšujúcim sa vlnovým vektorom veľmi rýchlo klesá. Na overenie predpokladu sme zostrojili graf závislosti  $t^{\alpha,\beta}(\vec{k})$  od vlnového vektora  $\vec{k}$  v smere osi x, ktorá je zobrazená na obrázku 5.16.

Podľa obrázku 2.6 máme len 3 možné preskokové procesy medzi vrstvami grafénu. To znamená, že Blochov elektrón dokáže pretunelovať z Blochovho stavu  $|\Phi_{K^{\alpha}+\vec{q}}^{\alpha}\rangle$ z vrstvy  $\alpha$  do 3 rôznych Blochových stavov vo vrstve  $\beta$  :  $|\Phi_{K^{\beta}+\vec{q}+\vec{q}_{b}}^{\beta}\rangle$ ,  $|\Phi_{K^{\beta}+\vec{q}+\vec{q}_{tr}}^{\beta}\rangle$  a  $|\Phi_{K^{\beta}+\vec{q}+\vec{q}_{tl}}^{\beta}\rangle$ . Podobne to platí naopak. Týmto spôsobom by sme vedeli postupne vypísať všetky možné preskokové procesy, ale skončili by sme s hamiltoniánom nekonečne veľkej dimenzie.

Preto sa obmedzíme na konečný systém Blochových stavov, medzi ktorými budeme uvažovať preskokové procesy. Tento systém môžeme určiť podmienkou, kde veľ-



Obr. 5.16: Závislosť preskokového integrálu  $t^{\alpha,\beta}(\vec{k})$  vzhľadom na vlnový vektor v smere osi x. So zväčšujúcou sa amplitúdou vlnového vektora hodnota preskokového integrálu klesá exponenciálne.

kosť vlnového vektora  $\vec{k}$  v týchto stavoch nebude väčšia ako nami zvolená konečná hodnota.[6] Zároveň by sme chceli, aby náš hamiltoniám mal čo najsymetrickejší tvar. Preto jedna z možností, ako vybrať dobrú bázu, je zobrazená na obrázku 5.17. Modré a červené body predstavujú K body jednotlivých vrstiev. Jednotlivé dovolené preskokové procesy sú zobrazené hranami medzi K bodmi všetkých farieb. My budeme brať do našej bázy len tie, ktoré sú znázornené plnou čiarou. Dostaneme tak hamiltonián dimenzie 36.

Kompaktnejší zápis hamiltoniánu je cez už zmienené  $T_{\vec{q}_i}$  matice zo vzťahu 2.40 a nízkoenergetický hamiltonián (2.42). V tejto notácii vieme hamiltonián zapísať ako maticu 18 × 18. Po jej diagonalizácii dostaneme energetické spektrum, ktoré je pre pootočenie vrstiev grafénu o 5° zobrazené na obrázku 5.18. Opäť pozorujeme charakteristické črty pásovej štruktúry jednej vrstvy grafénu v okolí Fermiho energie. Rovnaký priebeh pásovej štruktúry v okolí Fermiho hladiny sa odzrkadlí taktiež na rovnakom tvare hustoty stavov okolo Fermiho energie.

Keď máme pripravenú efektívnu metódu výpočtu pásovej štruktúry a hustoty stavov pre mriežky s veľkým počtom atómov, môžeme sa pozrieť na zaujímavejší prípad. Uvažujme pootočenie vrstiev grafénu o 1,05°. Celkový počet atómov v superbunke je



Obr. 5.17: **Dovolené medzivrstvové preskokové procesy.** Červené/oranžové body predstavujú K body jednej vrstvy a modré/svetlomodré body označujú K body druhej vrstvy. Preskokové procesy sú znázornené hranami medzi týmito bodmi, ale do úvahy pri konštruovaní bázy sú brané len tie označené plnými čiarami. Vektory  $\vec{q}_{b}$ ,  $\vec{q}_{tr}$  a  $\vec{q}_{tl}$  predstavujú možné zmeny vlnového vektora Blochovho elektrónu pri danom preskokovom procese.

niekoľkonásobne väčší ako v prípade pootočenia o 5°. Aplikovaním rovnakého postupu dostaneme pásovú štruktúru a hustotu stavov, ktoré sú zobrazené na obrázku 5.19.

Pozorujeme plochý pás na úrovni Fermiho energie, čo spôsobuje nulovosť rýchlosti Blochových stavov a van Hoveovu singularitu pri tejto energii. Preto sa uhol pootočenia 1,05° nazýva magický uhol. Magický uhol môže implikovať prítomnosť supravodivých a Mottovych stavov v systéme, respektíve iné vodivostné vlastnosti systémov (vysoká vodivosť jednotlivých pásov v opačných smeroch). [6, 8]



Obr. 5.18: Vypočítaná elektrónová štruktúra dvojvrstvy grafénu pri pootočení o 5° modifikovanou metódou tesnej väzby. a Pásová štruktúra. b Hustota stavov.



Obr. 5.19: Vypočítaná elektrónová štruktúra dvojvrstvy grafénu pri pootočení o 1,05° modifikovanou metódou tesnej väzby. a Pásová štruktúra. b Hustota stavov.

### Záver

Pri štúdiu elektrónových štruktúr skrútených viacvrstvových materiálov je uhol pootočenia  $\Theta$  významným stupňom kontroly ich fyzikálnych vlastností. V závislosti od rotácie vznikajú nové mriežky, zväčša s oveľa väčšou periodicitou, ako majú pôvodné vrstvy. Nové superbunky môžu potom obsahovať obrovský počet atómov.

Užitočným pomocníkom pri hľadaní týchto buniek je program Cellmatch, ktorý umožňuje nájdenie primitívnych vektorov superbunky a pozície atómov. Umožňuje aj nájdenie súmerateľnej superštruktúry pomocou efektívnej deformácie jednej z vrstiev. Uhol pootočenia 21,787° vedie k relatívne malému počtu atómov, 28 v celej superštruktúre, pre ktorý sme použili metódu tesnej väzby a metódu teórie funkcionálu elektrónovej hustoty (DFT). Oba prístupy viedli k relatívne presnému výsledku.

Ak sa v superbunke nachádza veľký počet atómových orbitálov, metódy tesnej väzby a DFT sa stanú veľmi rýchlo výpočtovo neefektívne a zdĺhavé. To predstavuje vhodné miesto pre zavedenie nových aproximácii. Za týmto účelom sme modifikovali metódu tesnej väzby tak, že sme uvažovali len niekoľko konkrétnych preskokových procesov, čo nám výrazne zmenšilo bázu, v ktorej daný problém riešime. Upravenú metódu tesnej väzby sme použili pri štúdiu elektrónovej štruktúry grafénu pri pootočení jeho vrstiev o 5° a o 1,05°. Pre tieto prípady sa v superbunke nachádzajú rádovo stovky až tisíce atómov.

Kľúčovými prvkami pri analýze systému sú pásová štruktúra a hustota stavov. Pri skrútených van der Waalsovych materiáloch existujú magické uhly, pri ktorých vzniknú ploché pásy na úrovni Fermiho energie. Tieto pásy sú takmer bez disperzie a im prisluchajúce Blochovské stavy majú nekonečnú efektívnu hmotnosť. Prítomnosť plochých pásov implikuje možnosť nadobudnutia nových, často exotických vlastností elektrónovej vodivosti pre študované systémy.

### Zoznam použitej literatúry

- CARR, S., et al., 2017. Twistronics: Manipulating the electronic properties of twodimensional layered structures through their twist angle. In: *Physical Review B*. Vol. 95, no. 7. ISSN 2469-9950.
- [2] CAO, Y., et al., 2018. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. In: *Nature*. Vol. 556, no. 7699, p. 43-50. ISSN 1476-4687.
- [3] OH, M., et al., 2021. Evidence for unconventional superconductivity in twisted bilayer graphene. In: *Nature*. Vol. 600, no. 7888, p. 240-245. ISSN 1476-4687.
- [4] XI, X., et al., 2016. Ising pairing in superconducting NbSe<sub>2</sub> atomic layers. In: Nature Physics. Vol. 12, p. 139–143. ISSN 1745-2481.
- [5] LU, J.M., et al., 2015. Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS<sub>2</sub>. In: *Science*. Vol. 350, no. 6266, p. 1353-1357. ISSN 1095-9203.
- [6] BISTRITZER, R., A.H. MACDONALD, 2010. Moiré bands in twisted double-layer graphene. In: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. Vol. 108, no. 30, p. 12233-12237. ISSN 0027-8424.
- [7] BISTRITZER, R., A.H. MACDONALD, 2010. Transport between twisted graphene layers. In: *Physical Review B*. Vol. 81, no. 24. ISSN 2469-9950.
- [8] CARR, S., S. FANG a E. KAXIRAS, 2020. Electronic-structure methods for twisted moiré layers. In: Nat Rev Mater. Vol. 5, p. 748–763. ISSN 2058-8437.
- [9] LAZIĆ, P. 2015. CellMatch: Combining two unit cells into a common supercell with minimal strain. In: Computer Physics Communications. Vol. 197, p. 324-334. ISSN 0010-4655.
- [10] KAXIRAS, E., 2003. Atomic and Electronic Structure of Solids New York: Cambridge University Press. ISBN-13 978-0-521-52339-4.

- [11] KOSHINO, M., 2015. Interlayer interaction in general incommensurate atomic layers. In: New Journal of Physics. Vol. 17, no. 1. ISSN 1367-2630.
- [12] LIN, X. a D. TOMÁNEK, 2018. Minimum model for the electronic structure of twisted bilayer graphene and related structures. In: *Physical Review B*. Vol. 98, no. 8. ISSN 1367-2630.
- [13] SLATER, J. C. a G. F. KOSTER, 1954. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. In: *Physical Review*. Vol. 94, no. 6, p. 1498-1524. ISSN 1536-6065.
- [14] CATARINA, G.F.S., 2017. Twisted bilayer graphene electronic and optical properties: master thesis. Lisabon: Instituto Superior Técnico
- [15] MNICH, J., 2020. Teória tesnej väzby elektrónovej štruktúry dvojrozmerných materiálov: bakalárska práca. Košice: Univerzita P.J. Šafárika v Košiciach PF UPJŠ ÚFV.
- [16] BASKIN, Y. a L. MEYER, 1955. Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures. In: *Physical Review*. Vol. 100, no. 2, p. 544-544. ISSN 1536-6065.
- [17] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV, 2007. The rise of graphene. In: *Nature Mater*.
   Vol. 6, no. 3, p. 183–191. ISSN 1476-4660.
- [18] CAO, K. et al., 2020. Elastic straining of free-standing monolayer graphene. In: *Nature Communications*. Vol. 11, p. 284. ISSN 2041-1723.
- [19] LEE, CH. et al., 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. In: *Science*. Vol. 321, no. 5887, p. 385-388. ISSN 1095-9203.
- [20] PEREIRA, V. M., A.H. CASTRO NETO a N.M.R. PERES, 2009. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. In: *Phys. Rev. B.* Vol. 80, no. 4. ISSN 2469-9950.
- [21] HARRISON, W 2014. Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond New York: Dover Publications, Inc. ISBN 0486660214.
- [22] SHALLCROSS, S. et al., 2010. Electronic structure of turbostratic graphene. In: *Physical Review B.* Vol. 81, no. 16. ISSN 1550-235X.

- [23] TANG, M. S. et al., 1996. Environment-dependent tight-binding potential model.
   In: *Phys. Rev. B.* Vol. 53, no. 3, p. 979-982. ISSN 2469-9950.
- [24] CASTRO NETO, A. H. et al., 2009. The electronic properties of graphene. In: *Reviews of Modern Physics*. Vol. 81, no. 10, p. 109-162. ISSN 1539-0756.
- [25] YAN, K. et al., 2011. Formation of bilayer bernal graphene: layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. In: *Nano letters*. Vol. 11, no. 3, p. 1106-10. ISSN 1530-6992.
- [26] JEONG, G. et al., 2017. Mapping of Bernal and non-Bernal stacking domains in bilayer graphene using infrared nanoscopy. In: *Nanoscale*. Vol. 9, no. 12, p. 4191-4195. ISSN 2040-3372.
- [27] MAYO, S.G., F. YNDURAIN a J.M. SOLER, 2020. Band unfolding made simple.
   In: Journal of Physics: Condensed Matter. Vol. 32, no. 20. ISSN 1361-648X.
- [28] FARJAM, M., 2015. Projection operator approach to unfolding supercell band structures. [online]. [cit. 2022-01-20]. Dostupné na internete: <a href="https://arxiv.org/abs/1504.04937">https://arxiv.org/abs/1504.04937</a>>.
- [29] MEDEIROS, P.V.C., S. STAFSTRÖM a S. STAFSTRÖM 2014. Effects of extrinsic and intrinsic perturbations on the electronic structure of graphene: Retaining an effective primitive cell band structure by band unfolding. In: *Physical Review B*. Vol. 89, no. 4. ISSN 2469-9950.
- [30] ALLEN, P.B. et al., 2013. Recovering hidden Bloch character: Unfolding electrons, phonons, and slabs. In: *Physical Review B*. Vol. 87, no. 8. ISSN 1361-648X.
- [31] GIUSTINO, F. 2014. Materials Modelling using Density Functional Theory New York: Oxford University Press. ISBN 978-0-19-966243-2.
- [32] HOHENBERG, P. a W. KOHN, 1964. Inhomogeneous Electron Gas. In: *Physical Review*. Vol. 136, no. 3B, p. B864-B871. ISSN 1536-6065.
- L. [33] RADEMAKER, 2020.А Practical Introduction Density Functo tional Theory. [online]. cit. 2022-04-05]. Dostupné internete: na <https://arxiv.org/abs/2011.09888>.
- [34] SZENDRŐ, M. et al., 2019. Anisotropic strain effects in small-twist-angle graphene on graphite. In: *Physical Review B*. Vol. 100, no. 12. ISSN 2469-9950.

[35] WECKBECKER, D. et al., 2016. Low-energy theory for the graphene twist bilayer. In: *Physical Review B.* Vol. 93, no. 3. ISSN 2469-9950.