

# Perturbacijska $G\Delta W$ metoda: Primjena na izračun vrpčaste strukture u hBN/grafen kompozitu

---

**Barišić, Lovro Anto**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:855372>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Lovro Anto Barišić

Perturbacijska  $G_0 \Delta W$  metoda: Primjena na  
izračun vrpčaste strukture u hBN/grafen  
kompozitu

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Lovro Anto Barišić**

Diplomski rad

**$G_0 \Delta W$  teorija: Kvazičestična svojstva  
2D poluvodičima na dielektičkom  
substratu**

Voditelj diplomskog rada: Viši znanstveni suradnik, Vito Despoja

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, upisati godinu izrade.

## Zahvale

Ponajprije se želim zahvaliti svom mentoru Viti Despoji, koji me je uveo u moje prve korake u znanstvenom istraživanju, pri čemu mi je uvijek bio dostupan, davao mi brojne savjete te ispravljao pogreške. Istovremeno, također me ohrabrio i pružio pomoć svojom preporukom za upis na ENS, na čemu sam mu dodatno zahvalan.

Želim se isto zahvaliti PMF-u koji mi je omogućio nastaviti studij fizike nakon mog povratka iz Francuske te svim profesorima koji su nastavili držati predavanja čak i u najtežim trenucima pandemije Covida-19.

Posebno se želim zahvaliti profesorima Denisu Sunku i Ivanu Kupčiću, koje sam imao prilike bolje upoznati preko izbornih kolegija, a tijekom kojih sam imao sreću i posebnu priliku za izravan razgovor pri pisanju studenskih seminara.

Zahvaljujem se i profesoru Matku Glunčiću, koji mi je omogućio moje prvo pedagoško iskustvo držanja vježbi Klasične mehanike i Dinamičkih sustava.

Na kraju, želim se zahvaliti svom ocu koji je oduvijek poticao moju znatiželju prema fizici, pomagao produbiti sva moja pitanja te prije svega me naučio učiti.

## Sažetak

Razumjevanje kvazičestičnih svojstva elektrona u 2D poluvodičkih materijalima u raznim okruženjima (poput drugih 2D materijali ili dielektričnih površina) važna je za njihovu moguću primjenu u izradi elektronskih sklopova kao što su foto-diode, laseri, tranzistori i drugi logički sklopovi. U ovom radu proučavamo kako prisutnost dopiranog grafena utječe na kvazičestična svojstva 2D kristala  $WS_2$ ,  $MoS_2$  i heksagonalnog borovog-nitrida (hBN) koji se intenzivno istražuju u zadnjih par godina. Koristeći DFT valne funkcije materijala kao podlogu za  $G_0\Delta W$  teoriju, dolazimo do modifikacije spektralne funkcije elektrona u spomenutim 2D kristalima zbog prisustva grafena koji se nalazi na 3 angstrema od njih. Proučavanjem spektralne funkcije elektrona u raznim točkama Brillouinove zone dolazimo do pomaka poluvodičkog procjepa koji uspoređujemo s drugim rezultatima iz literature te pokazujemo da energetski pomak vrpce u svim točkama Brillouinove zone nije rigidan. Na temelju razmatranja vlastite energije točkastog naboja u ovisi o njegovom položaju u 2D poluvodičima ( $MoS_2$ ,  $WS_2$  i hBN) pokazujemo da elektroski odziv u TMD-ovima (zarazliku od hBN-a) vrlo efikasno zasjenjuje utjecaj substrata i time štiti svoju vrpčastu strukturu od utjecaja substrata.

Ključne riječi:  $G_0\Delta W$  teorija, spektralna funkcija, kvazičestična svojstva elektrona, DFT račun

# Diploma thesis title

## Abstract

Understanding the quasiparticle properties of electrons in 2D semiconductor materials in various environments (such as other 2D materials or dielectric surfaces) is important for their possible application in the production of electronic circuits such as photo-diodes, lasers, transistors and other logic circuits. In this paper, we study how the presence of doped graphene affects the quasiparticle properties of 2D crystals  $WS_2$ ,  $MoS_2$  and hexagonal boron nitride (hBN), materials that have been intensively researched in the last few years. Using the DFT wave function of the material as a basis for the  $G_0\Delta W$  theory, we arrive at a modification of the electron spectral function in the mentioned 2D crystals due to the presence of graphene which is located 3 angstroms away from them. By studying the spectral function of electrons in various points of the Brillouin zone, we arrive at the shift of the semiconductor gap, which we compare with other results from the literature and show that the energy shift of the bands in all points of the Brillouin zone is not rigid. Based on the consideration of the self-energy of a point charge in depends on its position in 2D semiconductors ( $MoS_2$ ,  $WS_2$  and hBN), we show that the electrical response in TMDs (a strain of hBN) very effectively overshadows the influence of the substrate and thus protects its ribbon structure from the impact of the substrate.

Keywords:  $G_0\Delta W$  theory, spektral function, quasi-particle properties of electrons, DFT calculation

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Mnogočestični kvantni sustavi</b>	<b>3</b>
2.1	Elektronski propagator . . . . .	3
2.2	Landauov argument . . . . .	7
2.3	Perturbativni razvoj . . . . .	9
2.4	Doprinosi međudjelovanja jednočestičnom dijelu problema . . . . .	11
2.5	Gutzwillerova aproksimacija . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Teorijsko modeliranje elektronskih svojstava</b>	
	<b>2D-poluvodiča</b>	<b>16</b>
3.1	Svojstva periodičnosti pri modeliranju 2D-sustava . . . . .	17
3.2	2D-cry: heksagonalna Brillouinova zona . . . . .	19
3.3	Zasjenjenje unutar 2D-cry . . . . .	20
3.4	2D van der Waals heterostrukture . . . . .	22
3.5	Konkretno odvijanje računa . . . . .	26
3.6	Sažetak postupka . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Rezultati</b>	<b>28</b>
4.1	DFT dio računa . . . . .	29
4.2	Spektar elektronskih pobuđenja u grafenu . . . . .	29
4.3	Kvazičestična svojstva heksagonalnog borovog nitrida (hBN) . . . . .	32
4.4	MoS <sub>2</sub> i WS <sub>2</sub> : kako ograničiti dielektrični utjecaj grafena . . . . .	38
4.5	Pitanje rigidnosti energetskoga pomaka . . . . .	40
4.6	Kontroliranje poluvodičkog procjepa . . . . .	42
4.7	Odgovor sumpora na grafenski dielektrični odziv . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>47</b>
	<b>Dodaci</b>	<b>48</b>
<b>A</b>	<b>Odzivna funkcija</b>	<b>48</b>
<b>B</b>	<b>Fluktuacijsko disipacijski teorem</b>	<b>50</b>

<b>C</b>	<b>Elektronska svojstva: 2D-cry problem</b>	<b>51</b>
C.1	Prikaz polarizabilnosti . . . . .	52
C.2	Prikaz interakcije . . . . .	53
C.3	Prikaz zasjenjene interakcije . . . . .	54
C.4	Prikaz Greenove funkcije . . . . .	55
<b>D</b>	<b>Uloga S-cry na elektronska svojstva</b>	<b>58</b>
D.1	Doprinos podloge (S-cry) vlastitoj energiji . . . . .	59
D.2	Prikaz interakcije $V_S$ u ravnini S-cry . . . . .	60
D.3	Prikaz interakcije $V_S$ izvan ravnine S-cry . . . . .	63
D.4	Zasjenjena interakcija: 2D-cry i S-cry . . . . .	65
	<b>Literatura</b>	<b>67</b>



# 1 Uvod

Početak dvadeset i prvog stoljeća, odnosno otkrićem lakog dobivanja grafena 2004. godine [1] [2], otvoreno je novo područje čvrstog stanja u istraživanjima 2D materijala. Jedinstvena fizikalna svojstva grafena, koji je s kemijskog stajališta krajnje jednostavan, pokazala su se izuzetno zanimljiva kako s fundamentalne, tako i s primijenjene strane. No, općenito, 2D materijali kao sustavi reducirane dimenzionalnosti pokazuju vrlo različita i uzbudljiva svojstva, kao što su visoka mobilnost nosioca naboja [3], pojava supravodljivosti [4], mehanička fleksibilnost [5], dobra termalna vodljivost [6] te jaka optička i UV apsorpcija [7]. 2D poluvodiči se pojavljuju u proizvodnji tranzistora, svjetlećih dioda (LED), solarnih panela, fotodetektora i kvantnih izvora [8].

U ovom radu smo se posvetili elektronskim svojstvima 2D poluvodiča. Posebice su nas zanimali sustavi u kojima se poluvodički energetski procjep može promijeniti. U tu svrhu, postoji više različitih načina. Primjerice, istraživanom poluvodiču može se promijeniti procjep ako se on postavi između slojeva drugih 2D materijala, pri čemu ti slojevi mogu biti s obje strane poluvodiča isti ili različiti. Najčešće ovaj postupak ne podrazumijeva promjenu kemijskih svojstava jer se na granicama slojeva pojavljuju samo van der Waalove veze [9–13]. Poluvodički procjep se isto može kontrolirati djelovanjem sile na jednu od površina, interkalacijom organskih molekula između dvaju slojeva 2D materijala [14], ili jednostavno postavljanjem 2D materijala u različito dielektrično okruženje [13, 15–17, 19–22].

Osim manipulacije energetskoga procijepa, moguća je i manipulacija cijele elektronske vrpčaste strukture, ali i općenito elektronskih kvazičestičnih svojstava (spektralne funkcije elektrona). Dielektrična okolina mijenja i eksitonska svojstva 2D poluvodiča. Eksitonska pobuđenja, naime, opisana su parom elektrona-šupljina, koji nastaje kada se elektron iz valentne vrpce ponudi u vodljivu, ostavljajući za sobom šupljinu s kojom onda bude koreliran. Ovi učinci se u zadnjih desetak godina intenzivno istražuju u raznim 2D materijalima. U tom sklopu razvijene su i mnoge moderne numeričke metode. Tako mnoge eksperimentalne i teoretske grupe istražuju utjecaj različitih podloga, kao što je grafen (Gr), dvoslojni grafen (Gr-BL, BiLayer), troslojni grafen (Gr-TL, TriLayer), grafit, hBN, SiO<sub>2</sub>, Au(111) i mnogi druge, na različite jednoslojne poluvodiče, od kojih su posebnu pažnju privukli MoS<sub>2</sub>

i  $\text{WS}_2$  [15, 20, 22, 23, 25–28].

Iako se teorijski obično prvo računa energetski procjep 2D poluvodiča pod pretpostavkom da je on izoliran u vakuumu, eksperimentalno je to nemoguće ostvariti. Naime, 2D poluvodič uvijek se mora položiti na nekakvu podlogu. Zato se radi usporedbe eksperimenta s teorijskim predviđanjima pokušava raditi sa što inertnijim podlogama, kao što su to u najčešćim situacijama  $\text{SiO}_2$  ili hBN. Primjerice, ARPES mjerenja pokazuju da se za poluvodič  $\text{WS}_2$  energetski procjep smanji za 140 meV, ako je mjerenje napravljeno na grafitu umjesto na hBN-u. Pri tomu se sam oblik disperzije vodljivih i valentnih vrpca ne mijenja. Za ovakav pomak cijelih vrpca se obično kaže da je on rigidan [20].

Neposredni cilj ovog diplomskog rada je bio teorijsko proučavanje utjecaja grafena kao podloge za tri različita poluvodiča: hBN-a (kao primjer atomski jednosloj-  
nog 2D poluvodiča),  $\text{MoS}_2$ -a i  $\text{WS}_2$ -a. Zadnja dva su trenutno posebno zanimljivi znanstvenoj zajednici. Naš teorijski pristup sastojao se od više koraka. U prvom koraku smo pomoću DFT računa numerički izračunali elektronsku vrpčastu strukturu i elektronske valne funkcije u samostojećem 2D kristalu (bez grafenske podloge). U drugom koraku smo, pomoću  $G_0W_0 + \Delta W$  metode (gdje je  $W_0$  zasjenjena kulonska interakcija u samostojećem poluvodiču, a  $\Delta W$  je korekcija iste zbog prisustva grafena) razmatrali utjecaj grafena na korelacijsku vlastitu-energiju u 2D poluvodiču. U zadnjem koraku, posebno smo promatrali kako se spektralna funkcija poluvodiča te, posebice, energetski procjep mijenja u ovisnosti o grafenskom dopingu. Uz to, dodatno smo istražili ovisnost energijskog procijepa 2D poluvodiča o broju slojeva grafena, odnosno razmatrali smo utjecaj jednoslojne, dvoslojne i troslojne grafenske podloge.

Ovaj diplomski rad organiziran je u nekoliko cjelina. U prvoj se uvode osnovni pojmovi mnogočestičnog računa, s posebnim naglaskom na DFT račune i  $G_0W_0$  aproksimaciju. U nastavku su diskutirane posebnosti 2D problema. Također, detaljnije je raspravljena mnogočestična  $G \Delta W$  teorija, koja je razvijena kako bi se odredilo na koji način dielektrična svojstva podloge utječu na zasjenjenu kulonsku interakciju, kao i na kvazičestična svojstva elektrona ili šupljina u promatranom 2D poluvodiču. Zadnja cjelina donosi pregled i analizu numeričkih rezultata dobivenih  $G \Delta W$  teorijom za različite sustave poluvodiča i podloga te njihovu usporedbu s drugim rezultatima iz literature.

## 2 Mnogočestični kvantni sustavi

Već u samim počecima Newtonove fizike je vrlo brzo bilo jasno da su egzaktna rješenja fizikalnih problema ograničena samo na posebne slučajeve. Primjerice, u kvantnoj fizici, kao i u klasičnoj fizici, analiza sustava dvaju tijela se svodi na problem jednog tijela kada se uvede koordinata centra mase. Zbog toga je obično moguće riješiti problem međudjelovanja dvaju tijela analitički bez ikakvih aproksimacija. To je posebice korisno i pri analizi ponašanja mnogočestičnih sustava, budući da su gola međudjelovanja među česticama u prirodi u pravilu dvočestična.

Međutim, vrlo brzo s porastom gustoće čestica utjecaji drugih čestica se na međudjelovanje pojedinih parova ne mogu zanemariti i tada se moramo osloniti u pravilu na aproksimativne pristupe. Srećom, do danas su razvijene vrlo moćne metode za opis mnogočestičnih sustava koje, ovisno o problemima i režimima parametara, mogu dati začuđujuće točna predviđanja za sustave s makroskopski velikim brojem stupnjeva slobode. Unutar ovih metoda obično je kritično važno prepoznati one mikroskopske procese koji su zaista važni za ukupno ponašanje sustava.

### 2.1 Elektronski propagator

U ovom poglavlju ćemo uvesti osnovne pojmove koji će nam trebati za raspravu elektronskih svojstava u slučaju mnogočestičnih sustava s međudjelovanjem, odnosno koje ćemo koristiti u daljnjem tekstu, poput Greenovih funkcija, spektralnih funkcija i vlastite energije. Greenova funkcija može se uvesti preko tzv. resolvent operatora, koji je definiran kao

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z - \hat{H}}, \quad (2.1)$$

gdje je  $\hat{H}$  hamiltonijan sustava, a  $z$  općenito kompleksna frekvencija. Vidimo da nazivnik u izrazu (2.1) odgovara problemu svojstvenih vrijednosti, odnosno da će nazivnik iščezavati na frekvencijama koje odgovaraju svojstvenim energijama hamiltonijana  $\hat{H}$ .

Greenovu funkciju elektrona, odnosno jednoelektronski propagator može se sada dobiti tako da se izračuna očekivana vrijednost operatora u izrazu (2.1), kada se

sustavu doda jedan elektron (elektronski dio) ili oduzme jedan elektron (šupljinski dio),  $G(z) = \langle \Psi | \hat{G}(z) | \Psi \rangle$ . Na temperaturi  $T = 0$ , to u elektronskom slučaju znači da  $|\Psi\rangle$  predstavlja osnovno stanje sustava kojemu je dodan jedan elektron  $c^\dagger|\phi_0\rangle$ , dok u šupljinskom slučaju  $|\Psi\rangle$  predstavlja osnovno stanje sustava kojemu je oduzet jedan elektron  $c|\phi_0\rangle$ , gdje su  $c^\dagger$  i  $c$  operatori stvaranja i poništenja elektrona.

Obično zbog međudjelovanja, stanja  $c^\dagger|\phi_0\rangle$  i  $c|\phi_0\rangle$  nisu svojstvena stanja punog hamiltonijana,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (2.2)$$

gdje  $\hat{H}_0$  označava jednočestični dio, a  $\hat{V}$  opisuje međudjelovanje među česticama (elektronima). Odnosno, unutar  $T = 0$  dijagramatskog razvoja međudjelovanje  $\hat{V}$  se tretira kao smetnja, a cijeli perturbativni postupak izvodi se preko propagatora koji odgovaraju jednočestičnom dijelu hamiltonijana  $\hat{H}_0$ . Greenovu funkciju koja odgovara  $\hat{H}_0$  označavat ćemo s  $G^0$ . Upravo ove funkcije, odnosno goli propagatori, pojavljuju se unutar dijagramatskog perturbativnog računa kao jedan od osnovnih elemenata koji gradi Feynmanove dijagrame. Odnosno, Feynmanovi dijagrami preko golih propagatora opisuju mikroskopske procese u mnogočestičnim sustavima koji su posljedica međudjelovanja između pojedinih čestica.

$G(z)$  i  $G^0(z)$  su općenito skalarne kompleksne funkcije. Za realne frekvencije,  $z = \omega$ , Greenove funkcije mogu se uvijek napisati kao sume elektronskog i šupljinskog dijela. Za sustav bez međudjelovanja, dobiva se posebno jednostavan izraz. Odnosno, ako pretpostavimo translacijski invarijantan sustav, pri čemu je onda moment elektrona/šupljina  $k$  konstanta gibanja, i ako pomaknemo ishodište energija čestica točno na Fermijev nivo  $\varepsilon_F$ ,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \quad (2.3)$$

za (kauzalni) propagator koji opisuje propagaciju elektrona/šupljine valnog vektora  $k$  dobivamo

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \langle \phi_0 | c_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega - \hat{H}_0 + i\gamma} c_{\mathbf{k}}^\dagger | \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 | c_{\mathbf{k}}^\dagger \frac{1}{\omega - \hat{H}_0 - i\gamma} c_{\mathbf{k}} | \phi_0 \rangle \quad (2.4)$$

$$= \frac{1}{\omega - \xi_{\mathbf{k}} - \text{sign}(\xi_{\mathbf{k}})i\gamma}, \quad (2.5)$$

gdje smo prepoznali da su stanja s jednim dodatnim elektronom  $c_{\mathbf{k}}^\dagger | \phi_0 \rangle$ , odnosno šupljinom  $c_{\mathbf{k}} | \phi_0 \rangle$ , svojstvena stanja hamiltonijana  $\hat{H}_0$  koji ne uključuje međudjelovanje. U izrazu (2.5) funkcija  $\text{sign}(\xi_{\mathbf{k}})$  odgovara predznaku energije pobude  $\xi_{\mathbf{k}}$ . Za dodatni elektron u sustavu  $k > k_F$  propagator (2.5) ima polove u donjoj kompleksnoj poluravnini, a za šupljinu u gornjoj. Odnosno, ako imamo samo jednu vrpcu, za dani valni vektor  $k$  postoji samo jedan pol. Za  $k < k_F$  on odgovara šupljini u Fermijevom moru stanja koja su popunjena do  $k_F$ , i nalazi se infinitezimalno blizu negativne frekventne poluosi  $\omega < 0$ . Za dodatni elektron u sustavu  $k > k_F$  situacija je samo obrnuta, elektronske ponude se nalaze infinitezimalno blizu pozitivne frekventne poluosi  $\omega > 0$ .

Unutar  $T = 0$  dijagramatskog razvoja, elektronskom propagatoru dodaje se u nazivniku infinitezimalno mali imaginarni dio  $i\gamma$ , dok se šupljinom propagatoru dodaje  $-i\gamma$ . Na taj način duž realne frekventne osi vrijednosti propagatora ostaju konačne, a Feynmanovi dijagrami računaju se preko moćnog alata koji daje kompleksna analiza i teorija residiuma. Fizikalno, može se pokazati kako ovi imaginarni pomaci  $\pm i\gamma$  u frekvenciji odgovaraju adijabatskom uključenju međudjelovanja među česticama [58], zbog čega elektroni/šupljine ipak imaju konačno vrijeme života  $1/\gamma$ .

Uz uvođenje indeksa  $N$  za broj čestica, u slučaju kada postoji međudjelovanje, egzaktnu Greenovu funkciju (propagator) možemo prikazati u obliku koji je analogan izrazu (2.4),

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \langle \phi_0^N | c_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega - \hat{H} + i\gamma} \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}^{N+1}\rangle \langle \phi_{\alpha}^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi_0^N \rangle + \langle \phi_0^N | c_{\mathbf{k}}^\dagger \frac{1}{\omega - \hat{H} - i\gamma} \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}^{N-1}\rangle \langle \phi_{\alpha}^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \psi_0^N \rangle \quad (2.6)$$

$$= \sum_{\alpha} \frac{|\langle \phi_{\alpha}^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \phi_0^N \rangle|^2}{(\omega - \mu) - E_{\alpha}^{N+1} + i\gamma} + \sum_{\alpha} \frac{|\langle \phi_{\alpha}^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \phi_0^N \rangle|^2}{(\omega - \mu) + E_{\alpha}^{N-1} - i\gamma} \quad (2.7)$$

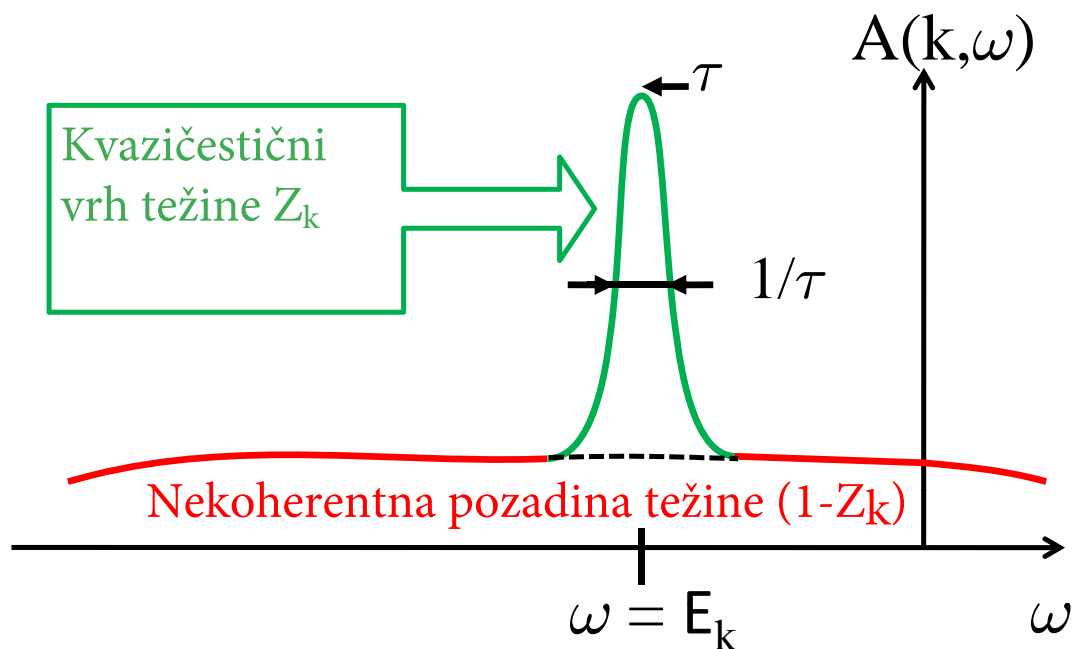
gdje su sada energije  $E_\alpha^N$  energije mnogočestičnog sustava, a ne jednočestične energije  $\xi_{\mathbf{k}}$  kao u izrazu (2.5) kada nema međudjelovanja. Suma po  $\alpha$  u gornjim izrazima podrazumijeva sumu po potpunom skupu stanja. No, matični elementi koji su različiti od nule su samo oni koji zadovoljavaju zakon sačuvanja momenta.

Kemijski potencijal  $\mu$  u izrazi (2.7) ima istu ulogu kao i Fermijev nivo u izrazu (2.5). U sustavima s međudjelovanjem pomak u frekvenciji  $\mu$  dan je razlikom energija osnovnih stanja,  $\mu = E^{N+1} - E^N = E^N - E^{N-1} + O(1/N)$ , gdje  $O(1/N)$  predstavlja zanemarivu razliku kada je broj čestica  $N$  makroskopski. Izraz (2.7) odgovara Lehmanovoj prezentaciji elektronske Greenove funkcije. Kada bismo znali mnogočestične valne funkcije i energije on bi nam dao egzaktnu Greenovu funkciju s uključenim međudjelovanjem. Lako je vidjeti kako se (2.7) svodi na (2.5) kada međudjelovanja nema.

Iako je elektronski (ili šupljinski) propagator na prvi pogled apstraktan objekt, on sadrži i niz fizikalnih informacija. To vrijedi jednako kada ima ili nema međudjelovanja. Konkretno, elektronska spektralna funkcija određena je imaginarnim dijelom izraza (2.7),

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} |\Im G(\mathbf{k}, \omega)| = \sum_{\alpha} |\langle \phi_0^N | c_{\mathbf{k}} | \phi_{\alpha}^{N+1} \rangle|^2 \delta(\omega - \mu - E_{\alpha}^{N+1}) + \sum_{\alpha} |\langle \phi_0^N | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} | \phi_{\alpha}^{N-1} \rangle|^2 \delta(\omega - \mu - E_{\alpha}^{N-1}). \quad (2.8)$$

$A(k, \omega)$  je izuzetno važna fizikalna veličina koja nam daje informaciju o kvazičestičnim svojstvima elektrona i šupljina, odnosno daje nam informaciju o samom međudjelovanju koje postoji u materijalima. U granici kada nema međudjelovanja, kao što se vidi iz izraza (2.5), spektralna funkcija ima oštre rezonance (vrhove). Šupljinski dio spektralne funkcije (2.8) mjeri se kutno-razlučivom foto-elektronskom spektroskopijom (Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES)), dok elektronski inverznim ARPES-om. Također, šupljinski i elektronski dio spektralne funkcije simultano se mogu mjeriti pomoću skenirajuće tunelske spektroskopije (Scanning tunneling spectroscopy (STS)).

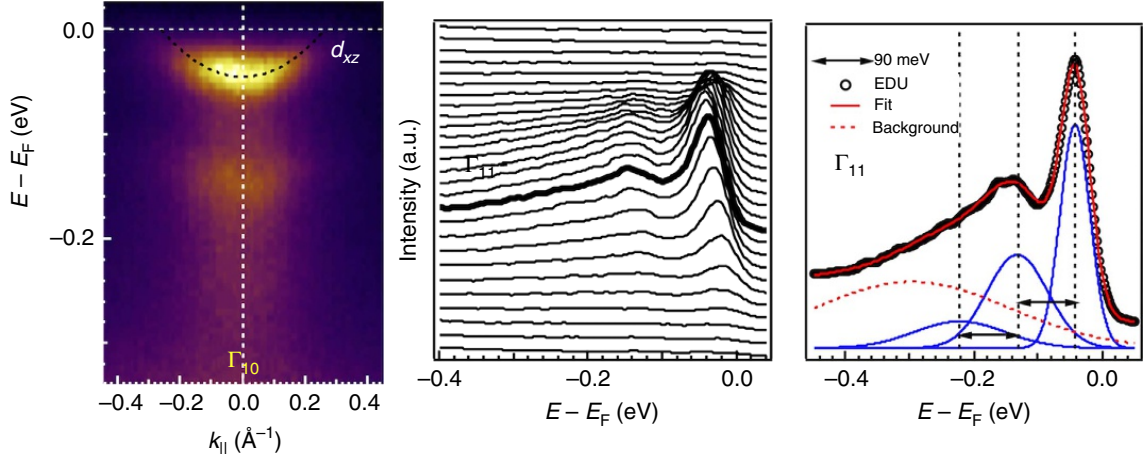


Slika 2.1: Shematski prikaz kako spektralna funkcija elektrona gubi oblik savršene rezonance (delta-funkcije) kada se uključe međudjelovanja. S međudjelovanjem rezonanca poprima oblik Lorentziana s kvazičestičnom težinom  $Z_k$  i širinom  $\tau$ . Dio spektralne težine može prijeći u nekoherentnu pozadinu.

## 2.2 Landauov argument

Iako gotovo u pravilu nisu poznata egzaktna rješenja za mnogočestične valne funkcije, tj. za svojstvene vektore i svojstvene vrijednosti hamiltonijana  $\hat{H}$ , Landau je već 1957. formulirao teoriju fermionskih tekućina koja nudi kvalitativno rješenje. Naime, Landau je primijetio jedno vrlo važno svojstvo fermionskih sustava, a to je da, i kada uključimo međudjelovanje, blizu Fermijevog nivoa dozvoljeni fazni prostor za mikroskopska raspršenja nestaje. Posljedica toga je da kvazičestice blizu Fermijevog nivoa ostaju dugo živuće i u sustavima s međudjelovanjem. Drugim riječima, poznata elektronska rješenja  $\hat{H}_0$  sačuvat će svoje kvantne brojeve kao dobro definirane i kada postoji međudjelovanje među česticama.

U matematičkom formalizmu, blizu Fermijevog nivoa pobuđena stanja  $\hat{H}_0$  više neće biti rješenja problema  $\hat{H}$ , ali će im biti bliska. Odnosno, ako napravimo projekciju Greenovog operatora na neko svojstveno stanje sustava s dodatnom pobudom koja je svojstveno stanje operatora  $\hat{H}_0$ , odnosno s dodatnim elektronom/šupljinom, ova pobuda neće više odgovarati čistom polu u  $\xi_k$ , ali će i dalje doprinos oko (renormaliziranog)  $\xi_k$  biti spektralno najjači doprinos. Pri tome, spektralna funkcija više



Slika 2.2: Eksperimentalni rezultati ARPES mjerenja, preuzeti iz rada [29], koji daju šupljinski dio spektralne funkcija za sustav  $\text{SrTiO}_3$ , karakteriziran elektron-fonon međudjelovanjem. Uočava se jasno glavna rezonanca blizu Fermijevog nivoa kao i transfer dijela spektralne težine prema nižim frekvencijama zbog međudjelovanja s rešetkom. Glavna rezonanca slijedi (renormaliziranu) disperziju šupljine u ovisnosti o valnom vektoru  $\mathbf{k}$ . Rezonanca je spektralno dobro definirana, odnosno može se reći kako šupljine imaju dobro definirana kvazičestična svojstva, energiju i impuls.

neće imati oblik delta funkcije u točki  $\xi_{\mathbf{k}}$ , nego Lorentziana, kao što je prikazano zelenom bojom na slici 2.1.

Zbog međudjelovanja postoji dio egzaktnog rješenja punog hamiltonijana  $\hat{H}$  koji je dodatak stanju  $c_{\mathbf{k}}^\dagger|\phi_0\rangle$  i, jednako tako, postoji dio stanja  $c_{\mathbf{k}}^\dagger|\phi_0\rangle$  koji čini popravku drugim egzaktnim rješenjima punog hamiltonijana  $\hat{H}$ . Zato sam Lorentzian neće imati u sebi punu težinu 1, kao što je to bio slučaj za sustav bez međudjelovanja i delta funkciju, nego neku manju vrijednost  $Z_{\mathbf{k}}$ . Ostatak spektralne težine  $1 - Z_{\mathbf{k}}$  preselit će se na druge energije, primjerice kao na slici 2.1, dat će doprinos nekoherentnom kontinuumu. Međutim, kako se približavamo Fermijevom nivou, Landau je pokazao da vrijeme života  $\tau$  postaje sve dužim, a rezonanca u spektru (spektralnoj funkciji) sve oštija. Ovo ponašanje daje važno fizikalno opravdanje za uporabu kvazičestičnog pristupa u sustavima s međudjelovanjem.

Dokazi za ovu teoriju se najbolje vide u ARPES mjerenjima, pri čemu foton energije  $\Omega$  iz kristalne rešetke izbacuje elektron iz uzorka. U ARPES eksperimentu, elektron je početno u stanju hamiltonijana  $\hat{H}$ , a u detektoru se mjeri u stanju hamiltonijana  $\hat{H}_0$ . Pri tome se mjeri njegova energija i impuls. Dakle, stanja elektrona u kristalu se projiciraju na stanja slobodnih elektrona, pa iako je  $\hat{H}$  vrlo složen, kvazičestična stanja i dalje je moguće dobro opisati pomoću pobuda opisanih s  $\hat{H}_0$ . Ovo ponašanje možemo jasno vidjeti na primjeru koji ilustriraju ARPES rezultati na



slici 2.2, a koja je preuzeta iz rada [29].

### 2.3 Perturbativni razvoj

Hamiltonijan mnogočestičnog problema koji uključuje (dvočestičnu) interakciju između elektrona općenito se može napisati u obliku

$$\hat{H} = \sum_i E_i c_i^\dagger c_i + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l, \quad (2.9)$$

gdje su  $c_i^\dagger$  i  $c_i$  operatori stvaranja i poništenja elektrona u stanju  $|i\rangle$  energije  $E_i$ . U izrazu (2.9),  $V_{ijkl}$  su matricni element dvočestične interakcije, s dva ulazna i dva izlazna stanja  $k, l, i$  i  $j$ .

Iako, kao što smo već spomenuli, obično nije moguće točno odrediti rješenja za ovu vrstu problema s interakcijom, moguće je barem formalno napisati točan izraz za elektronski propagator. Tako se propagator elektrona u kvantnom stanju  $\lambda$  između vremena  $t$  i  $t'$  može zapisati pomoću perturbativnog razvoja operatora vremenske evolucije u slici interakcije na sljedeći način:

$$\begin{aligned} iG_\lambda(t, t') &= \frac{1}{S} \sum_n \frac{(-i)^{n+1}}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n e^{-\gamma(|t_1| + \dots + |t_n|)} \\ &\times \langle \phi_0 | \hat{T} \left[ c_\lambda(t) c_\lambda^\dagger(t') \hat{V}_I(t_1) \dots \hat{V}_I(t_n) \right] | \phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.10)$$

gdje je  $\phi_0$  osnovno stanje sustava bez interakcije, a  $S = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle$ , gdje je  $\psi_0$  osnovno stanje sustava s interakcijom. Operator  $\hat{T}$  je operator vremenskog uređenja [58].

U izrazu (2.10) smetnja (interakcija) je uključena adijabatski. Naime, primijetimo da svakom članu interakcije  $\hat{V}_I(t_n)$  odgovara faktor  $e^{-\gamma|t_n|}$ , gdje je  $\gamma$  infinitezimalno malo. Zbog toga interakcija potpuno nestaje za  $t = -\infty$  i  $t = \infty$ . Takvo adijabatsko uključivanje i isključivanje smetnje omogućava nam prelaza iz početnog u konačno neintereagirajuće osnovno stanje  $|\phi_0\rangle$ , bez tranzijenata, što uvelike olakšava perturbativni račun.

U izrazima (2.9) i (2.10) svaki operator interakcije dan je sa četiri operatora (dva operatora stvaranja i dva operatora poništenja). Zato se izraz (2.10) općenito sastoji

od sljedećeg prosjeka operatora,

$$\langle \phi_0 | \hat{T} \left[ c_\lambda(t) c_\lambda^\dagger(t') c_i^\dagger(t_1) c_j^\dagger(t_1) c_k(t_1) c_l(t_1) \dots \right] | \phi_0 \rangle . \quad (2.11)$$

Koristeći Wickov poučak možemo kontrahirati parove operatora stvaranja i poništavanja te tako doći do izraza u kojem je egzaktan elektronski propagator u potpunosti zapisan kao umnožak golih (bez interakcije) elektronskih propagatora unutar beskonačne serije dane s izrazom (2.10).

Wickov poučak temelji se na jednostavnoj činjenici da sve kombinacije umnoška operatora, koje nisu uključene u kontrahirane parove, iščezavaju budući da se njihovim djelovanjem na desno (ili lijevo) ne dobiva početno nesmetano osnovno stanje. Kombinacije operatora koje ne iščezavaju mogu se zorno prikazati preko Feynmanovih dijagrama. Svakim višim redom računa smetnje broj ovih dijagrama brzo raste. Međutim, slično kao i s množenjem i svojstvima prostih brojeva, svi reducibilni dijagrami se mogu napisati kao umnošci ireducibilnih dijagrama. Posebice, koristeći dijagramatski pristup, može se pokazati da se izraz (2.10) može napisati u sljedećem integralnom obliku,

$$G_\lambda(t, t') = G_\lambda^0(t, t') + \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 G_\lambda^0(t, t_1) \Sigma_\lambda(t_1, t_2) G_\lambda(t_1, t') , \quad (2.12)$$

gdje je  $\Sigma_\lambda(t_1, t_2)$  vlastita energija elektrona u stanju  $\lambda$ . Ova veličina ima svoj dijagramatski zapis i predstavljena sumu svih ireducibilnih dijagrama.

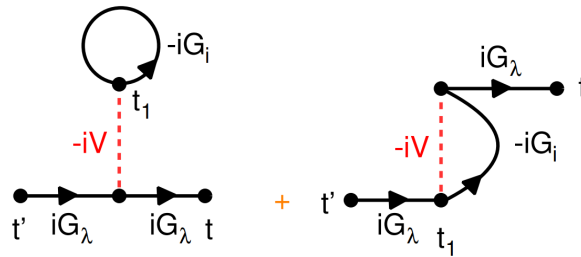
Uz pretpostavku da je energija u sustavu očuvana (vremenska translacijska invarijantnost) svi propagatori u (2.12) postaju funkcije razlike vremena ( $t, t' \rightarrow t - t'$ ). Zato integralna jednadžba (2.12) nakon Fourierove transformacije u  $\omega$  prostor ( $t - t' \rightarrow \omega$ ) postaje algebarska jednadžba u kojoj se pojavljuju umnošci vlastite energije i golih elektronskih propagatora u frekventnoj slici. Odnosno, kao dobro poznato svojstvo Fourierovih transformata, konvolucija veličina u izrazu (2.12) prelazi u umnožak Fourierovih transformata

$$G_\lambda(\omega) = G_\lambda^0(\omega) + G_\lambda^0(\omega) \Sigma_\lambda(\omega) G_\lambda(\omega) . \quad (2.13)$$

Radi preglednosti notacije, različite doprinose vlastitoj energiji  $\Sigma_\lambda$  nećemo više označavati indeksom kvantnog broja  $\lambda$ , već ćemo indeks iskoristiti za označavanje različitih fizikalnih doprinosa. Za vlastitu energiju najjednostavnija i najčešća je Hartree-Fockova aproksimacija. Tako se unutar nje vlastita energija računa samo pomoću prva dva (vodeća) ireducibilna doprinosa, Hartreejevim i Fockovim,

$$\Sigma_H = \sum_i n_i V_{\lambda i i \lambda} \quad , \quad \Sigma_F = \sum_i n_i V_{\lambda i \lambda i} . \quad (2.14)$$

Ova dva doprinosa vlastitoj energiji prikazana su u dijagramatskom obliku na slici 2.3.



Slika 2.3: Dijagramatski prikaz Hartreejevog (lijevo) i Fockovog (desno) doprinosa vlastitoj energiji.

## 2.4 Doprinosi međudjelovanja jednočestičnom dijelu problema

Pri modeliranju svojstava elektrona u kristalu, posebice elektronskih vrpca, obično se razlučuju dva bitno različita doprinosa, koji se metodološki drugačije moraju tretirati. Prvi uključuje potencijal rešetke i srednji potencijal svih ostalih elektrona, dok drugi uključuje korelacije među elektronima.

Rješavanje jednadžbi gibanja sa samo prvim doprinosom se svodi na jednočestični problem. On nam daje temelje za perturbativni račun koji se izvodi u sljedećem koraku, kako bi se uključili doprinosi elektron-elektron korelacija koje ne mogu tretirati u obliku jednočestičnog problema. Što su prvobitna stanja bliža točnom rješenju to će perturbativni račun brže konvergirati. Odnosno, ako uspijemo u jednočestični dio problema ubaciti bar "dio" elektron-elektron interakcije rezultat će brže konvergirati. Pri tome se mora paziti da taj "ubačeni dio" elektron-elektron interakcije ne brojimo dva puta.

Jedna od najuspješnijih metoda za dobivanje početnog skupa stanja s kojima se

onda mogu računati i elektronske korelacije višeg reda je teorija funkcionala gustoće (Density functional theory (DFT)). DFT počiva na Kohn-Shamovim teoremima [30] i metodama [31] razvijenima 1965. godine. Ovaj teorijski pristup pretpostavlja da elektroni međusobno međudjeluju kulonskom interakcijom  $V_{ee}$ , imaju određenu kinetičku energiju  $T_e$ , i da na njih djeluje proizvoljni vanjski lokalni potencijal  $V_{ext}(\mathbf{r})$  (npr. potencijal kristalne rešetke) koji ne ovisi o elektronima. U ovakvom slučaju, energija osnovnog stanja sustava se može zapisati kao funkcional gustoće  $E[n(\mathbf{r})]$ , pri čemu nije potrebno poznavati mnogočestične valne funkcije za određivanje samog funkcionala. Štoviše, drugi Kohn-Shamov teorem kaže da je gustoća  $n(\mathbf{r})$  za osnovno stanje sustava upravo ona koja minimizira energiju  $E[n(\mathbf{r})]$ . No, to ne rješava problem u potpunosti budući da izraz za funkcional  $E[n(\mathbf{r})]$  nije moguće egzaktno napisati.

U praksi, DFT počiva na određenim aproksimacijama, pri čemu se složeni član elektron-elektron interakcije zamjenjuje funkcionalom izmjene i korelacije  $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ .  $V_{xc}$  je unutar ovog pristupa također lokalni potencijal, odnosno ovisi samo o položaju  $\mathbf{r}$ ,

$$V_{ext}(\mathbf{r}) + T_{kin} - V_{ee} \left[ \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \rightarrow V_{ext}(\mathbf{r}) + T_{kin} + V_{xc}[n, \mathbf{r}] . \quad (2.15)$$

Cijelo umijeće DFT-a sastoji se u pronalaženju što bolje aproksimacije za član  $V_{xc}$ . Neke od njih su Hartree-Fockova aproksimacija, aproksimacija lokalne gustoće (Local density approximation (LDA)) [32], aproksimacija generaliziranog gradijenta (Generalized gradient approximation (GGA)) [33, 34], itd.

Ključni element Kohn-Shamovog pristupa je da se valne funkcije elektronskih stanja dobivaju preko jednadžbe koja ima u potpunosti oblika jednočestične Schrödingerove jednadžbe,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}[n, \mathbf{r}] \right\} \phi_n(\mathbf{r}) = E_n \phi_n(\mathbf{r}) . \quad (2.16)$$

U izrazu (2.16)  $V_{eff}$  je efektivni potencijal u kojem se nalazi elektron, kojemu doprinosi u skladu s izrazom (2.15) vanjski lokalni potencijal  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , kao i svi ostali elektroni kroz odgovarajući funkcional elektronske gustoće.

Zbog toga što funkcional ovisi zapravo o valnim funkcijama elektrona, rješavanje

KS jednađbe (2.16) počiva na iterativnom samosuglasnom postupku. U prvom koraku pretpostavlja se probna elektronska gustoća  $n(\mathbf{r})$  te se pomoću nje računa lokalni efektivni potencijal,

$$V_{eff}[n, \mathbf{r}] = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n, \mathbf{r}] + V_{xc}[n, \mathbf{r}] , \quad (2.17)$$

gdje je Hartreejev potencijal trivijalni funkcional elektronske gustoće

$$V_H[n, \mathbf{r}] = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (2.18)$$

Koristeći ovako izračunati efektivni potencijal, ponovno se rješava KS jednađba (2.16) te se preko svojstvenih stanja sustava računa nova gustoća

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n \hat{n}_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.19)$$

Nova gustoća se onda ponovo koristi u idućoj iteraciji te se postupak ponavlja sve dok rezultati nisu konvergirali. Na kraju, nakon što su numeričkim putem dobivene energije, odnosno elektronske vrpce, one se obično izravno uspoređuju s eksperimentom.

## 2.5 Gutzwillerova aproksimacija

Ovisno o režimima pojedinih modela, Hartreejev i Fockov član mogu biti više ili manje važni u ukupnom doprinosu koji je dan međudjelovanjem. Obično je u kristalima njihov doprinos reda veličine 70 % ukupnog doprinosa ukupne energije kulonske interakcije. Gutzwillerova (GW) aproksimacija upravo počiva na "boljem" računanju Fockovog člana tako da čistu kulonsku interakciju  $V$  (na slici 2.3) zamjenjuje s vremenski uređenom zasjenjenom kulonskom interakcijom  $W^T$ , pri čemu dvije čestice zapravo međudjeluju uz odgovor drugih koje su isto dio mnogočestičnog sustava.

Zamjena gole interakcije  $V$  s dinamički zasjenjenom kulonskom interakcijom  $W^T(\omega)$  u izrazu (2.14) daje GW vlastitu energiju,

$$\Sigma_{GW}(\omega) = \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{2\pi} iG_i^{(0)}(\omega - \nu) W_{\lambda_i \lambda_i}^T(\nu) . \quad (2.20)$$

Zasjenjena kulonska interakcija  $W^T$  opisuje mikroskopske procese u kojima dva elek-

trona mogu interagirati ne samo izravno jedan s drugim preko  $V$ , nego i preko pobude jednog, dvaju ili više elektron šupljina parova u sustavu. Primjerice, zasjenjenu kulonsku interakciju možemo zapisati u obliku sljedećeg razvoja u red,

$$W^T(\nu) = V + \Delta W^{(1)}(\nu) + \Delta W^{(2)}(\nu) + \dots \quad (2.21)$$

U prvom članu dva elektrona međudjeluju izravno preko gole interakcije  $V$ , a u drugom članu elektron prvo pobuđuje elektron-šupljina par te nakon toga međudjeluju s drugim elektronom. Tako drugi član u razvoju (2.21) možemo zapisati kao

$$\Delta W_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} = \sum_{i,j} V_{\alpha j i \delta} \chi_{ij} V_{i \beta \gamma j} \quad (2.22)$$

gdje je  $\chi_{ij}$  elektron šupljina propagator.

Vodeći doprinos funkciji  $\chi_{ij}$  se može prikazati preko propagatora za elektron i šupljinu,

$$i\chi_{ij}^0(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{2\pi} G_i^0(\omega + \nu) G_j^0(\nu) \quad (2.23)$$

Analogno, treći se član u izrazu (2.21) sastojati od dva elektron-šupljina propagatora. Uz takvu shemu zbrajanja doprinosa, ukupna se vremenski uređena zasjenjena kulonska interakcija može zapisati u obliku Dysonove jednadžbe,

$$W_{\alpha\beta\gamma\delta}^T(\nu) = V_{\alpha\beta\gamma\delta} + \sum_{ij} V_{\alpha j i \delta} \chi_{ij}(\nu) W_{i\beta\gamma j}^T(\nu) \quad (2.24)$$

Na ovaj način dobili smo izraz za zasjenjenu kulonsku interakciju u beskonačnom redu. Pri tome moramo biti svjesni da smo zadržavajući samo vodeći član (2.23) u elektron-šupljina propagatoru ipak uključili samo jednu klasu dijagrama, one s golim elektron-šupljina parovima. Ovakva aproksimacija obično je vrlo dobra kada je gustoća čestica velika i kada su korelacije viših redova između čestica zanemarive.

Upotrebom Kramers-Kronig relacija može se pokazati da matrica zasjenjene ku-

lonske interakcije ima sljedeći spektralni prikaz,

$$W_{\alpha\beta\gamma\delta}^T(\nu) = V_{\alpha\beta\gamma\delta} + \int_0^\infty d\omega' \left[ \frac{S_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega')}{\nu - \omega' + i\gamma'} - \frac{S_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega')}{\nu + \omega' - i\gamma'} \right], \quad (2.25)$$

gdje je spektralna funkcija  $S$  definirana kao

$$S_{\alpha\beta\gamma\delta}(\nu) = -\pi^{-1} \text{Im} [W_{\alpha\beta\gamma\delta}^T(\nu)]. \quad (2.26)$$

Očito, spektralna funkcija  $S$  sadrži sve informacije o zasjenjenoj kulonskoj interakciji. Ovakav prikaz (2.25) zasjenjene interakcije preko spektralne funkcije i jednostrukih polova znatno olakšava račune i analizu svojstava. Posebice, znatno olakšava samosuglasno rješavanje izraza (2.25).

Koristeći izraz (2.25) možemo sada do kraja izvrijedniti izraz za GW vlastitu energiju (2.20). Njen konačni oblik možemo napisati na nama dva zanimljiva načina. Prvi ćemo kasnije koristiti u računima te je zanimljiv jer jasno razdvaja standardni Fockov član od doprinosa kulonske zasjenjene interakcije,

$$\begin{aligned} \Sigma_{GW} &= -i \sum_i n_i V_{\lambda i \lambda i} \\ &+ \sum_i \int_0^\infty d\omega' \left[ \frac{(1 - n_i) S_{\lambda i \lambda i}(\omega')}{\omega - E_i - \omega' + i\gamma} + \frac{n_i S_{\lambda i \lambda i}(\omega')}{\omega - E_i + \omega' - i\gamma} \right]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Drugi zapis je više fizikalnan te slijedi iz gornjeg tako da kulonskoj interakciji  $V_{\lambda i \lambda i}$  dodamo inducirani dio  $\Delta W_{\lambda i \lambda i}^T$  (koji pomoću Kramers-Kronning relacija ekstrahiramo iz drugog člana). Odnosno,  $\Delta W^T$  je dio koji nedostaje do pune vrijednosti zasjenjene kulonske interakcije,

$$\Sigma_{GW}(\omega) = - \sum_i n_i W_{\lambda i \lambda i}^T(\omega - E_i) + \sum_i \int_0^\infty d\omega' \frac{S_{\lambda i \lambda i}(\omega')}{\omega - E_i - \omega' + i\gamma}. \quad (2.28)$$

U gornjem izrazu, prvi doprinos vlastitoj energiji ima istu strukturu kao Fockov član. Zato se on često zove u literaturi na engleskom screened-Fock ili screened-exchange (SEX). Drugi doprinos posljedica je polarizacije elektronskog plina oko stanja  $\lambda$  te se ovaj doprinos zove Coulomb Hole (COH).

### 3 Teorijsko modeliranje elektronskih svojstava 2D-poluvodiča

Izračun zasjenjenja u slučaju 2D-poluvodiča (2D-cry) donosi i neke svoje posebnosti u odnosu na račune za standardne 3D kristalne sustave. To se posebno odnosi na svojstva periodičnosti problema i kasnije onda na to kako se ta svojstva pojavljuju u konačnim izrazima za zasjenjenu interakciju i Greenove funkcije koje smo proučavali.

Unutar naših računa pretpostavljalo se da 2D-cry i podloga (kad se rješava problem s podlogom, S-cry) leže u  $x$ - $y$  ravnini. Drugim riječima, u okomitom  $z$  smjeru ovakvi problemi nemaju translacijsku invarijantnost. Međutim, iz tehničkih razloga, odnosno radi uporabe odgovarajućih softverskih paketa prilagođenih 3D problemima, pretpostavlja se prilikom računanja KS valnih funkcija elektrona i njihovih energija da u okomitom smjeru  $z$  na velikim udaljenostima ravnine 2D-cry ili S-cry ponavljaju u intervalima danima s  $L$ . Uz dovoljno veliki  $L$ , naime, fizikalno obrazloženje je da ovakva 3D konstrukcija 2D problema ne može utjecati na izračun valnih funkcija i energija s kojima onda kasnije računamo ostale efekte, posebice zasjenjenja.

U nastavku ovog poglavlja prvo ćemo u osnovnim crtama raspraviti teorijski opis problema zbog specifične geometrije i konačne izraze koju su poslužili za računanje konkretnih fizikalnih svojstava 2D-poluvodiča. Konkretno, prvo su raspravljani izrazi prilagođeni geometriji problema i svojstvima periodičnosti konačnih rješenja. Ove periodičnosti su važne kako bi se s integralnih Dysonovih jednadžbi pomoću kojih je računano zasjenjenje prešlo na odgovarajuće algebarske izraze. U sljedećem koraku raspravljani eksplicitni izrazi za zasjenjenu interakciju i Greenovu funkciju za elektrone koji međudjeluju unutar 2D-cry. U zadnjem koraku, prikazan je tretman utjecaja S-cry zasjenjena na elektronska svojstva 2D-cry, odnosno izvedeni su konačni izrazi za Greenovu funkciju elektrona u KS stanjima koja uključuje i podlogu i 2D-poluvodič. Odgovarajući detaljni izvodi dani su kroz Dodatak C i Dodatak D na kraju ovoga rada.



### 3.1 Svojstva periodičnosti pri modeliranju 2D-sustava

Blochov teorem nam omogućuje prikaz valne funkciju elektrona u (periodičnom) 2D-kristalu u obliku

$$\phi_{n\mathbf{K}}(\boldsymbol{\rho}, z) = \frac{1}{L \times S} e^{i\mathbf{K}\boldsymbol{\rho}} u_{n\mathbf{K}}(\boldsymbol{\rho}, z), \quad (3.29)$$

gdje su  $n$  i  $\mathbf{K}$  kvantni brojevi koji označavaju elektronsko stanje s energijom  $E_{n\mathbf{K}}$ . Odnosno,  $n$  označava elektronsku vrpcu, dok je  $\mathbf{K}$  valni vektor unutar 2D Brillouinove zone. Ovisnost u okomitom smjeru dana je u izrazu (3.29) kroz ovisnost o koordinati  $z$ . Dakle, Blochov teorem valna funkcija (3.29) zadovoljava za koordinate  $x$  i  $y$ , ali ne i u smjeru  $z$  budući da 2D-cry leži u ravnini. Umnožak  $L \times S$  odgovara jediničnom volumenu i normalizira valnu funkciju.  $S$  je površina jedinične ćelije 2D-poluvodiča, dok je  $L$  pridružen osi  $z$ .

U skladu s Blochovim teoremom, funkcija  $u_{n\mathbf{K}}(\boldsymbol{\rho}, z)$  periodična je funkcija u  $x$ - $y$  smjerovima s periodom jedinične ćelije fizikalnog 2D-kristala (2D-cry),

$$u_{n\mathbf{K}}(\boldsymbol{\rho} + \mathbf{R}, z) = u_{n\mathbf{K}}(\boldsymbol{\rho}, z), \quad (3.30)$$

gdje je  $\mathbf{R}$  cjelobrojni umnožak vektora koji definiraju pomake susjednih jediničnih ćelija u kristalu. Zbog ove periodičnosti,  $u_{n\mathbf{K}}(\boldsymbol{\rho}, z)$  se može u potpunosti prikazati preko Fourierovog transformata koji u sebi sadrži komponente koje odgovaraju isključivo vektorima recipročne 2D rešetke. Vektore recipročne rešetke ćemo u nastavku uvijek označavati s  $\mathbf{G}$ . Valni vektor  $\mathbf{K}$ , definiran unutar prve Brillouinove 2D zone. On opisuje propagaciju elektrona između raznih jediničnih ćelija.

Kao što je uvodno napomenuto, iz tehničkih razloga 2D problem potrebno je rješavati uz konstrukciju da u  $z$  smjeru postoji periodičnost 2D slojeva, koji se nalaze na (velikoj) udaljenosti  $L$ . Drugim riječima, pretpostavlja se da valne funkcije zadovoljavaju svojstvo periodičnosti dano s

$$u_{n\mathbf{K}}(\boldsymbol{\rho}, z + m \times L) = u_{n\mathbf{K}}(\boldsymbol{\rho}, z). \quad (3.31)$$

Ova periodičnost znači da se i u okomitom smjeru mogu definirati vektori recipročne rešetke koje smo označili s  $G_z$ ,  $G_z = 2\pi m/L$  gdje je  $m$  cijeli broj. Isto tako, to znači i da je  $u_{nK}(\boldsymbol{\rho}, z)$ , kao i ukupno rješenje  $\phi_{nK}(\boldsymbol{\rho}, z)$  u izrazu (3.29), periodično u okomitom smjeru s periodom  $L$ . Pri tome se pretpostavlja da valne funkcije zapravo brzo trnu u odnosu na prostornu udaljenost danu s  $L$ .

Radi dobivanja konačnih izraza za fizikalne veličine unutar opisane specifične 3D geometrije potrebno je povezati Fourierove komponente između realnog i inverznog prostora  $\boldsymbol{r} \rightarrow G_z, \boldsymbol{Q}$ , pri čemu  $\boldsymbol{Q}$  ima samo  $x$  i  $y$  komponentu. To je posebno korisno za fizikalne veličine koje se mogu povezati preko teorema o konvoluciji. Svaka funkcija  $f(\boldsymbol{r})$  definirana u realnom prostoru može napisati tako preko vektora recipročnog prostora u obliku

$$f(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{L} \sum_{G_z} e^{iG_z z} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\boldsymbol{Q} f_{G_z}(\boldsymbol{Q}) . \quad (3.32)$$

Integral po  $\boldsymbol{Q}$  u gornjem izrazu (3.32) pogodno je dodatno rastaviti na sumu po vektorima 2D inverzne rešetke i na integraciju unutar prve Brillouinove 2D zone,  $\boldsymbol{Q} \rightarrow \boldsymbol{G}_{\parallel} + \boldsymbol{Q}$ ,  $\boldsymbol{G}_{\parallel} = G_x n \hat{x} + G_y m \hat{y}$ , gdje je osnovni recipročnog vektor  $G_x = 2\pi/d_x$  određen stopom rešetke  $d_x$ . Odnosno, može se pisati

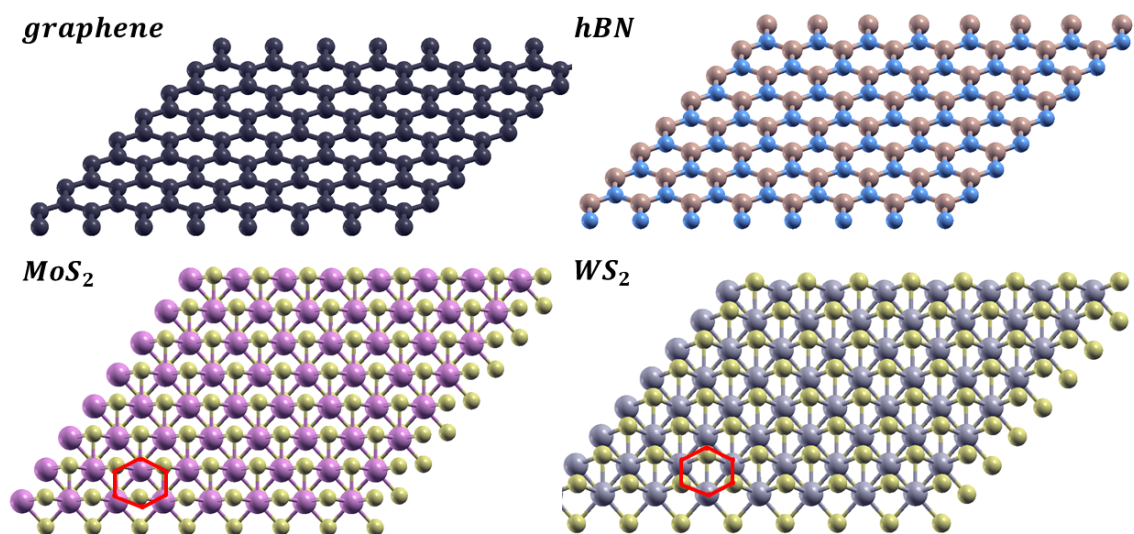
$$\int d\boldsymbol{Q} = \sum_{\boldsymbol{G}_{\parallel}} \int_{2D.B.Z.} d\boldsymbol{Q} . \quad (3.33)$$

gdje  $2D.B.Z.$  označava integraciju unutar prve Brillouinove 2D zone u ravnini koja odgovara 2D-cry.

Uz opisane zamjene za 2D problem, može se rastaviti diskretan dio 3D Fourierovog razvoja svake funkcije  $f(\boldsymbol{r})$  od integrala po prvoj Brillouinovoj 2D zoni,

$$f(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{L} \sum_{\boldsymbol{G}} e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \cdot \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{2D.B.Z.} d\boldsymbol{Q} f_{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{Q}) . \quad (3.34)$$

Zadnji izraz posebno je prilagođen računanju matičnih elementa kada je potrebno direktno koristiti vektore  $G_z$ ,  $\boldsymbol{G}_{\parallel}$  i  $\boldsymbol{Q}$ .



Slika 3.4: Prikaz heksagonalnih kristalnih ploha četiri različita 2D kristala koji su istraživana u ovom radu: grafen (atomi ugljika), hBN (atomi bora u plavoj boji, dok su atomi dušika u smeđoj), MoS<sub>2</sub> (atomi molibdena u ružičastoj boji, dok su atomi sulfida u žutoj) i WS<sub>2</sub> (atomi volframa u sivoj boji, dok su atomi sumpora u žutoj).

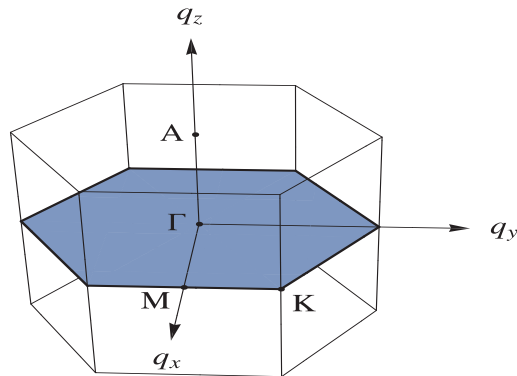
### 3.2 2D-cry: heksagonalna Brillouinova zona

Jednom kad smo numerički riješili DFT dio računa, softverski paket Quantum Espresso generira datoteke s valnim funkcijama elektronskih stanja u recipročnom prostoru 2D poluvodiča (2D-cry), kao i njihove odgovarajuće energije, odnosno strukturu vrpce. Time smo dobili "dobru" bazu za perturbacijski račun korelacijskih efekata te tek sad problem zaista postaje mnogočestični. Naime, DFT račun daje jednočestična rješenja i ne može opisati zasjenjenje, kvazičestičnu prirodu elektrona, niti kolektivne pobude sustava, kao što su to primjerice plazmoni.

U ovom radu DFT računi izvedeni su za stvarne 2D fizikalne materijale, koji su prikazani na slici 3.4. Kao što je već naglašeno u poglavlju 3.1, u računima se koristilo svojstvo periodičnost kristala u  $x$  i  $y$  smjeru. Međutim, budući da DFT računi na tehničkoj razini koriste Fourierove transformate u svim smjerovima, u našem pristupu za 2D materijale, u  $z$  smjeru se efektivno taj tehnički uvjet ostvaruje time da je udaljenost između dviju ravnina dovoljna da se elektronske gustoće u dvije susjedne ravnine ne prekrivaju.

Zbog te posebne geometrije i ne preklapanja elektronskih gustoća, elektronske vrpce više nemaju disperziju u  $z$  smjeru pa vrpčasta struktura i Blochove valne funk-

cije ovise samo o valnom vektoru u  $x - y$  ravnini  $\mathbf{K} = (K_x, K_y)$ , gdje su  $K_x$  i  $K_y$  u izrazu (3.29) vektori sada unutar 2D heksagonalne Brillouinove zone prikazane na slici 3.5.



Slika 3.5: Prikaz 2D (posjenčano) i 3D (ukupno) heksagonalne Brillouinove zone s položajima točaka visoke simetrije  $\Gamma$ ,  $M$  i  $K$ .

Osim točaka visoke simetrije  $\Gamma$  i  $M$  na slici 3.5, posebno istaknimo važnost  $K$  točke. U slučaju grafena u njoj se dodiruju valentna i vodljiva vrpca, dok je u slučaju  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  i  $\text{hBN}$  energetska razlika između tih vrpca minimalna upravo u  $K$  točki, definirajući poluvodički energetska procjep  $E_g$ .

### 3.3 Zasjenjenje unutar 2D-cry

Kako bismo dobili izraze za izračun zasjenjenja unutar 2D-cry potrebno je opće izraze raspravljene u poglavlju 2.5 prilagoditi geometriji problema. Tu u slučaju zasjenjenja, danog Dysonovom jednadžbom (2.24), znači da moramo izvesti izraze za golu kulonsku interakciju i polarizabilnost.

Gola kulonska interakcija  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ovisi samo o razlici koordinata  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ . Zbog specifične geometrije problema, treba nam zapravo izraz za parcijalni 2D Fourierov transformat kulonske interakcije. On je dan izrazom

$$V(\mathbf{Q}, z, z') = \frac{2\pi}{|\mathbf{Q}|} e^{-|\mathbf{Q}||z-z'|}. \quad (3.35)$$

Međutim, 3D geometrija naših problema zahtjeva da su sve veličine periodične u okomitom smjeru  $z$  s periodom  $L$ . Odnosno, u našem slučaju, u okomitom smjeru interakcija  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  mora biti izražena u obliku koji je ograničen na interval  $L$ ,

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{L} \sum_{G_z G'_z} e^{iG_z z - iG'_z z'} \times \int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{Q}(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}')} V_{G_z G'_z}(\mathbf{Q}), \quad (3.36)$$

gdje je

$$V_{G_z G'_z}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dz dz' e^{-iG_z z} V(\mathbf{Q}, z, z') e^{iG'_z z'}, \quad (3.37)$$

a  $V(\mathbf{Q}, z, z')$  dano izrazom (C.23).  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  je sada periodična funkcija koordinata  $z$  i  $z'$ . U matričnom obliku, operator  $V_{G_z G'_z}(\mathbf{Q})$  miješa različite komponente  $G_z$  i  $G'_z$ . Puni izraz za  $V_{G_z G'_z}(\mathbf{Q})$  dan je u Dodatku C u izrazu (C.29). Za  $z = z'$ , što se vidi iz izraza (3.35), transformata u  $x - y$  ravnini odgovara čistoj 2D kulonskoj interakciji.

Na sličan način kao i za голу kulonsku interakciju treba transformirati opći izraz za polarizabilnost (2.23). Vodeći doprinos polarizabilnosti dan je elektron-šupljina pobudama, odnosno izrazom

$$\begin{aligned} \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \sum_{nm} \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r}') \\ &\times \left( \frac{(1 - f_n) f_m}{\omega + E_m - E_n + i\gamma} - \frac{f_n (1 - f_m)}{\omega + E_m - E_n - i\gamma} \right) \end{aligned} \quad (3.38)$$

gdje temperaturni faktori  $f_n$  odgovaraju Fermi-Diracovoj raspodjeli. U granici  $T \rightarrow 0$  za  $\chi^0$  dobiva se izraz (A.11). Sada samo u izraz (3.38) treba uvrstiti valne funkcije (3.29) koje se dobivaju DFT računom. Iz svojstva periodičnosti ovih valnih funkcija onda slijedi i Fourierov transformata za  $\chi^0$  koji nam treba kako bismo izrazili zasjenjenu kulonsku interakciju preko odgovarajućih Fourierovih transformata. Detaljniji izvod dan je u Dodatku C.1, gdje je dan i eksplicitni izraz (C.20) za Fourierov transformata (matrične elemente)  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega)$ .

Uz poznate eksplicitne izraze (C.29) i (C.20) za matrične elemente gole interakcije  $V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q})$  i polarizabilnosti  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega)$  moguće je dobiti u algebarskom obliku i izraz za zasjenjenu kulonsku interakciju,

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) = V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}) + \sum_{\mathbf{G}_1 \mathbf{G}_2} V_{\mathbf{G}\mathbf{G}_1}(\mathbf{Q}) \chi_{\mathbf{G}_1 \mathbf{G}_2}^0(\mathbf{Q}, \omega) W_{\mathbf{G}_2 \mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega). \quad (3.39)$$

Koraci za dobivanje izraza (3.39) opisani su detaljnije u Dodatku C.3.

Elektronska svojstva koja uključuju i korelacije izvodimo iz zasjenjene kulonske interakcije. Računata su dva doprinosa vlastitoj energiji elektrona. Prvi je Fockov doprinos  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^X$ , odnosno član izmjene (exchange). On je općenito dan s izrazom (2.14) i računa se za голу interakciju. Drugi je korelacijski doprinos  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^{C,0}$ , koji odgovara GW aproksimaciji u izrazu (2.27). Eksplicitni izrazi za oba doprinosa vlastitoj energiji dani su izrazima (C.37) i (C.49) uz detaljniji izvod.

Uz ove aproksimacije za vlastitu energiju elektrona, Greenovu funkciju elektrona poprima oblik dan s

$$G_{n\mathbf{K}}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_{n\mathbf{K}} + E_{n\mathbf{K}}^{XC} - \Sigma_{n\mathbf{K}}^X - \Sigma_{n\mathbf{K}}^{C,0}(\omega)}, \quad (3.40)$$

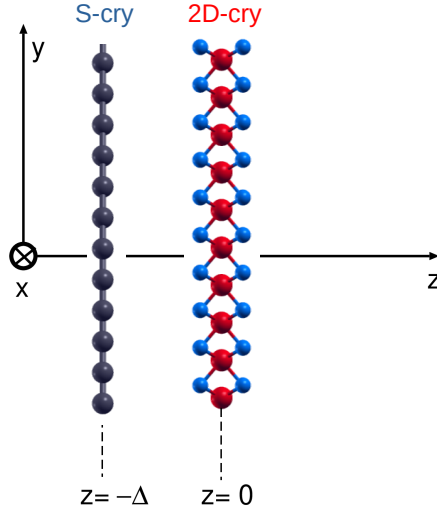
Ovdje je  $E_{n\mathbf{K}}$  energija KS Blochovih stanja (3.29) koja se dobivaju DFT računom. Fockov doprinos nema frekventnu ovisnost i dobiva se preko gole interakcije, kao što se odmah vidi iz izraza (2.14) ili izraza (C.36). U izrazu (3.40) jedino je korelacijski doprinos frekventno ovisan jer ovisi o (retardiranoj) zasjenjenoj interakciji. Dio korelacija koje uključuje DFT račun i račun doprinosa vlastitoj energiji, odnosno koje se broje dva puta, treba oduzeti, čemu odgovara energija  $E_{n\mathbf{K}}^{XC}$  u izrazu (3.40).

### 3.4 2D van der Waals heterostrukture

U ovom radu proučavali smo posebno kako blizina dielektrične podloge, kao što je prikazano na slici 3.6, utječe na korelacijsku energiju KS Blochovih elektrona  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^C$  u poluvodiču. Strukture kao na slici 3.6 se mogu eksperimentalno realizirati pa ovo istraživanje ima i svoju izravnu eksperimentalnu relevantnost.

U heterostrukturi prikazanoj na slici 3.6, kristal koji odgovara  $z = 0$  ravnini je onaj čija nas elektronska svojstva u konačnici zanimaju, i označavat ćemo ga i s 2D-cry. Kristal koji odgovara ravnini  $z = -\Delta$  odgovara podlozi, odnosno u engleskoj terminologiji govorimo o 'supporting-crystal'. Zato ćemo kristal koji odgovara podlozi nazivati i S-cry.

Dva 2D kristala na slici 3.6 se prirodno vežu van der Waalsovim vezama te je udaljenost među njima reda veličine  $\Delta \approx 3\text{\AA}$ . Ova vrijednost je oko dva puta veća nego li udaljenost među atomima na heksagonalnoj rešetci spojenima kovalentnim vezama. Zbog toga pretpostavljamo da se elektroni mogu delokalizirati samo unutar



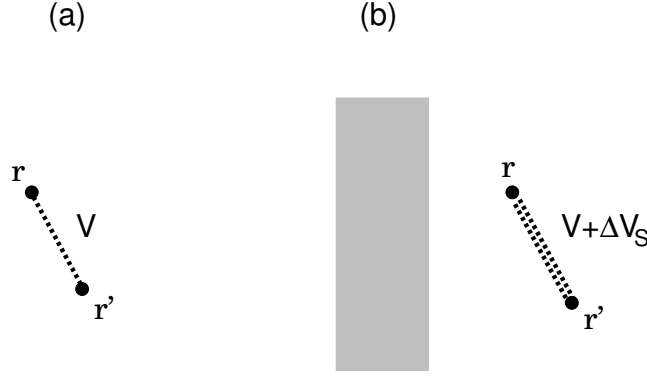
Slika 3.6: Prikaz poluvodičkog 2D kristala (2D-cry) koji je centriran u  $z = 0$  ravnini i grafena kao podloge (supporting-crystal ili S-cry), koji je centriran u  $z = -\Delta$  ravnini.

svog 2D kristala te da nema značajnije hibridizacije (prekrivanja) orbitala atoma između dviju ploha.

To je glavni razlog zbog kojega sustav dviju ploha (S-cry, 2D-cry), možemo promatrati kao dva podsustava i onda perturbativno računati kako jedan utječe na drugoga. U suprotnom, morali bismo ih već na razini DFT računa tretirati kao jedan kristalni sustav, što bi znatno zakompliciralo izračune, pogotovo uzmemo li u obzir i to da dvije kristalne ravnine nemaju uopće iste konstante rešetke.

Iako se u našem problemu može zanemariti hibridizacija između 2D-cry i S-cry, gola kulonska interakcija je dugodosežna pa je jasno kako će polarizacija u S-cry imati utjecaja i na 2D-cry. Razmotrimo za ilustraciju interakciju između dviju nabijenih čestica, prve u položaju  $\mathbf{r}$ , a druge u položaju  $\mathbf{r}'$ , kao što je prikazano na slici 3.7a. Zbog toga jer nema drugih polarizacijskih mehanizama u sustavu te dvije čestice međudjeluju golom kulonskom interakcijom  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Ako se pak pored tih čestica nalazi dielektrična ploha (S-cry), kao što je prikazano na slici 3.7b, i koja se zbog njih polarizira, jasno je kako problem više neće biti tako jednostavan. Sada dvije čestice međudjeluju dinamički zasjenjenom kulonskom interakcijom  $V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ .

Slično kao i za ovdje opisani slučaj s dvije čestice na slici 3.6, jasno je da S-cry mijenja interakciju i unutar 2D-cry. Kada bismo znali ovu izmijenjenu interakciju  $V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , mogli bismo izračunati elektronska svojstva za 2D-cry na potpuno isti način kao što je to već opisano u poglavlju 3.3. Jedno što bi trebalo napraviti je zamijeniti u izrazima голу interakciju  $V$  s frekventno ovisnom interakcijom  $V_S(\omega)$ ,



Slika 3.7: Gola interakcija između dvaju točkasta naboja u točkama  $\mathbf{r}$  i  $\mathbf{r}'$  u (a) vakuumu i (b) pored polarizabilne površine S-cry. U prvom slučaju interakcija je gola i translacijski invarijantna. U drugom slučaju, interakcija je zasjenjena i više nije translacijski invarijantna zbog induciranog doprinosa  $\Delta V_S$ .

$V \rightarrow V_S(\omega)$ . Upravo uz ovakav pristup primijenili smo unutar ovog rada za rješavanje problema kad su zajedno u sustavu 2D-cry i S-cry.

Zbog S-cry u sustavu postoji dodatna inducirana interakcija  $\Delta V_S$ . Drugim riječima, izmijenjena interakcija  $V_S$  može se prikazati kao suma gole i inducirane interakcije,

$$V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Delta V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) . \quad (3.41)$$

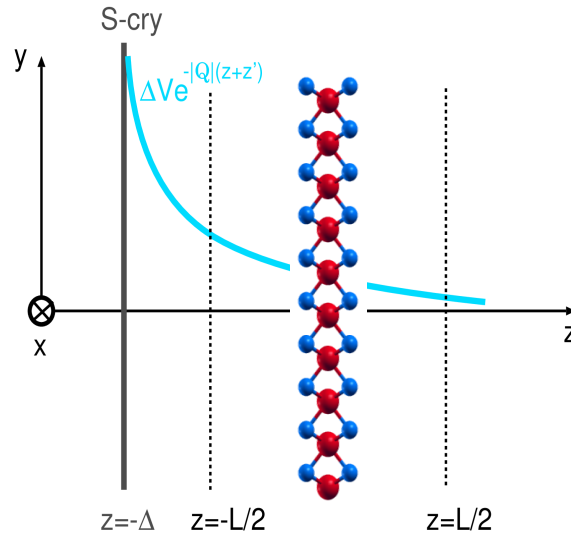
Frekventna ovisnost u izrazu (3.41) dolazi od činjenice da naboj u  $\mathbf{r}'$  može općenito izvoditi i neko složeno gibanje pa ovdje, jer smo u domeni teorije linearnog odziva i Kubo formule, razmatramo odziv sustava na samo jednu Fourierovu komponentu ( $\omega$ ) tog složenog gibanja. Dakle, iako čestice i dalje međudjeluju golom kulonskom interakcijom  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , polarizacijom podloge dolazi do pobuđivanja elektronskih (eventualno i fonoskih) stupnjeva slobode u podlozi koji su opisani dinamičkom (frekventno ovisnom) induciranom interakcijom  $\Delta V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ .

Želimo konstruirati jednadžbu za interakciju  $V_S$  koristeći se terminima mnogočestične perturbativne teorije. Pretpostavimo za početak da su jedina elementarna pobuđenja koja se mogu desiti u S-cry pobuđenja elektron-šupljina parova opisana (vremenski uređenim) propagatorom ili odzivnom funkcijom  $\chi_0^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ , a sve ireducibilne procese višeg reda zanemarujemo. Drugim riječima,  $\chi_0^S$  za S-cry u svemu odgovara izrazu (C.18) za  $\chi_0$  za 2D-cry, odnosno sve efekte računamo na istoj razini aproksimacije. Konkretno, Dysonova jednadžba za S-cry zasjenjenu kulonsku interakciju je dana s



$$V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \chi_0^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) V_S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \omega) . \quad (3.42)$$

U nultom redu računa, dvije čestice međudjeluju izravno preko  $V$ . U sljedećem redu računa, čestica u  $\mathbf{r}'$  međudjeluje sa S-cry, pobuđuje u točki  $\mathbf{r}_2$  elektron-šupljina parove energije  $\omega$  koji se potom propagiraju do točke  $\mathbf{r}_1$  te se onda ponište te kulonski integriraju sa česticom u  $\mathbf{r}$ . Ovakvi se procesi uzastopno ponavljaju i u višim redovima. Dakle, koristi se ista teorija kojom smo dobili i jednadžbu za zasjenjenu kulonsku interakciju  $W_0$  u izrazu (C.31).



Slika 3.8: Prikaz ovisnosti inducirane interakcije  $\Delta V_S$  o koordinatama  $z$  i  $z'$ . U području gdje nema naboja  $\Delta V_S$  trne eksponencijalno u  $z$ -smjeru jer je inducirana interakcija dana samo površinskom preraspodjelom naboja.

Sa S-cry u sustavu ne postoji translacijska simetrija u  $z$  smjeru. Zato  $V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  ovisi obje koordinate  $z$  i  $z'$ , a ne samo i njihovoj razlici kao što je to slučaj s golom interakcijom. Posebice, polarizabilnost S-cry ograničena je na ravninu  $z = -\Delta$ ,

$$\chi_0^S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \propto \delta(z + \Delta) \delta(z' + \Delta) , \quad (3.43)$$

odnosno, odgovara preraspodjeli površinskog naboja. To za posljedicu ima da u području gdje nema naboja inducirana interakcija  $\Delta V_S$  opada u  $z$ -smjeru eksponencijalno s odaljenošću od S-cry,

$$\Delta V_S(\mathbf{Q}, \omega, z, z') \propto \chi_S(\mathbf{Q}, \omega) \exp(-2|\mathbf{Q}|\Delta) \exp(-2|\mathbf{Q}|(z + z')) \quad (3.44)$$

Ova situacija prikazana je na slici 3.8. Vidimo da inducirana interakcija u ravni  $z = 0$  koja odgovara 2D-cry biva reducirana za faktor  $\exp(-2|\mathbf{Q}|\Delta)$ . Za male valne vektore,  $|\mathbf{Q}|\Delta \ll 1$ , ova redukcija je mala i efekti zasjenjenja su najveći.

Eksplisiti izrazi za Fourierove transformate za  $V_S$  i  $\Delta V_S$  izvedeni su u Dodatku D.2 i D.3. Inducirana interakcija  $\Delta V_S$  dana je izrazom (D.80), dok izraz (D.81) odgovara matičnim elementima izmijenjene interakcije  $V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega)$ . Preko matičnih elemenata dobiva se u algebarskoj formi i konačni izraz za zasjenjenu interakciju u 2D-cry kada se uzme u obzir efekti S-cry preko  $V_S$ . Konkretno, konačni izraz za  $W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega)$  dan je Dysonovom jednađžbom (D.82). S novom zasjenjenom interakcijom,

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) \rightarrow W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.45)$$

može se izračunati novi korelacijski doprinos vlastitoj energiji u izrazu (3.40),

$$\Sigma_{n\mathbf{K}}^{C,0}(\omega) \rightarrow \Sigma_{n\mathbf{K}}^{C,S}(\omega) \quad (3.46)$$

čime se dobiva konačni izraz za Greenovu funkciju elektrona u 2D-cry kada u sustavu postoji i S-cry. Fockov doprinos, koji ovisi o goljoj interakciji u oba slučaja, sa i bez S-cry, ostaje dakako nepromijenjen. U nastavku ćemo još jednom ponoviti cijeli ovaj postupak kako bi ga stavili u kontekst programa koje smo koristili za dobivanje rezultata.

### 3.5 Konkretno odvijanje računa

Numerički račun se sastajao od tri nezavisna programa. Prvi program je koristio samo valne funkcije substrata (S-cry) za računanje pune odzivne funkcije  $\chi_S(\mathbf{Q}, \omega)$  iz jednađžbe (3.44). Ovaj dio postupka je isti za svaki 2D-cry te je zato bio izdvojen od ostatka.

Drugi program je pomoću spremljene odzivne funkcije grafena računao promijenjeni dio frekventno ovisne interakcije  $\Delta V_S(\omega)$  u recipročnom prostoru potrebna za izvod zasjenjene interakcije sa substratom. Korištenjem promijenjene interakcije  $\Delta V_S(\omega)$ , a ne ukupne interakcije  $V_S(\omega)$  (kao što je opisano u jednađžbi (D.82)) računamo:

$$\begin{aligned}\Delta W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega) &= \Delta V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega) \\ &+ \sum_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2} \Delta V_{\mathbf{G}\mathbf{G}_1}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}) \chi_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2}^0(\mathbf{Q}, \omega) \Delta W_{\mathbf{G}_2\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega).\end{aligned}\quad (3.47)$$

koji je zahtijevao korištenje valnih funkcija 2D-cry pri računanju elektron-šupljina propagatora  $\chi_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2}^0(\mathbf{Q}, \omega)$ . Time se radi o  $G_0\Delta W_S$  metodi, koja je analogna  $G_0W_S$  metodi (opisana u dodatku D), do na matrični element interakcije u jednadžbi (3.47). To nam omogućuje izračun inducirane korelacijske vlastite energije  $\Delta\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\mathbf{C},\mathbf{S}}(\omega)$  koja je dakle posljedica samo substrata, a ne i utjecaja materijala na samog sebe što je dana s punom korelacijskom vlastitom energijom  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\mathbf{C},\mathbf{S}}(\omega)$ . Kako bi se pojednostavio zapis vlastite energije, program je koristio direktnu vezu sa spektralnom funkcijom  $S_S(\mathbf{Q}, \omega)$  (kao što je napisano u jednadžbi (2.26)) te je program rezultate spremao u obliku korelacijskog propagatora (ista formula u dodatcima (D.86)):

$$\Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega) = \int_0^\infty d\omega' \frac{S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega')}{\omega - \omega' + i\delta}, \quad (3.48)$$

gdje je spektar elektronskih pobuđenja u 2D-cry, a koji uključuje i polarizaciju substrata:

$$S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (3.49)$$

Posljednji program je koristio korelacijske propagatore drugog programa kako bi računao korelacijski doprinos vlastitoj energiji  $\Delta\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\mathbf{C},\mathbf{S}}(\omega)$  za zadanu vrpcu  $n$  i točku Brillouinove zone  $\mathbf{K}$  (ista jednadžba kao u D.84):

$$\begin{aligned}\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\mathbf{C},\mathbf{S}}(\omega) &= \frac{1}{L} \sum_m \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \rho_{n\mathbf{K},m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{G}) \rho_{n\mathbf{K},m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}(\mathbf{G}') \\ &\times \left\{ (1 - f_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}) \Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega - E_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}) \right. \\ &\left. - f_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} \Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, E_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} - \omega) \right\},\end{aligned}\quad (3.50)$$

gdje su  $\rho_{n\mathbf{K},m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}$  nabojni vrhovi dobiveni pomoću KS valnih funkcija. Pomoću dobivene vlastite energije program je isto računao Greenovu funkciju elektronskog stanja  $(n, \mathbf{K})$  koja predstavlja njegov kvazičestični spektar. Ono što će nas ovdje posebno zanimati je substratom inducirana korelacijska vlastita energija  $\Delta\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\mathbf{C},\mathbf{S}}(\omega)$  koja se do-

bije pomoću identičnih formula (3.48–3.50) uz zamjenu

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega) \rightarrow \Delta W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega) = W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{S}}(\mathbf{Q}, \omega) - W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega).$$

### 3.6 Sažetak postupka

U okviru ovog poglavlja opisali smo GW aproksimaciju s kojom smo računali vlastitu energiju elektrona u 2D poluvodiču (2D-cry) na udaljenosti  $\Delta$  od podloge (S-cry), u slučajevima kada je hibridizacija među dvaju podsustava zanemariva. Objasnili smo kako će efektivna zasjenjena kulonska interakcija  $W_0$  u poluvodiču biti promijenjena zbog polarizacije S-cry. Odnosno, pokazali smo da je moguće prvo izračunati RPA aproksimacijom izmijenjenu kulonsku interakciju  $V_S$  zbog polarizabilnosti S-cry. S tom izmijenjenom interakcijom, koja ovisi o udaljenosti  $\Delta$  između 2D-cry i S-cry, moguće je onda opet u okviru RPA aproksimacije izračunati zasjenjenje unutar 2D-cry, ali sada zbog polarizabilnosti kojoj doprinose elektroni u 2D-cry. Elektronska svojstva 2D-cry onda se mogu izračunati preko Greenove funkcije i vlastite energije elektrona računane u okviru GW aproksimacije sa zasjenjenom interakcijom  $W_S$ .

## 4 Rezultati

U ovom poglavlju ćemo se baviti interpretacijom numeričkih rezultata dobivenih numerički na osnovu teoriju koju smo objasnili u prijašnjem poglavlju i koja je podrobno dodatno razrađena u dodatcima. Konkretno, s numeričke strane, koristili smo Quantum Espresso kako bismo dobili valne funkcije za vrpce u 2D poluvodičima (hBN,  $\text{WS}_2$  i  $\text{MoS}_2$ ), kao i za vrpce u grafenu za slučaj bez dopinga i za slučaj s tri različita dopiranja.

Quantum Espresso rezultati su zatim bili ulazni parametri za fortranske programe kojima smo računali fizikalne veličine od interesa s učincima zasjenjenja, posebice kvazičestična svojstva i kolektivna pobuđenja. Zbog zahtjevnosti na računalne resurse i dugotrajnost računa, u Fortranu smo implementirali paralizaciju izvođenja programa pomoću OpenMP biblioteka. Sami računi izvedeni su na računalnom grozdu (klasteru) Instituta za fiziku.

## 4.1 DFT dio računa

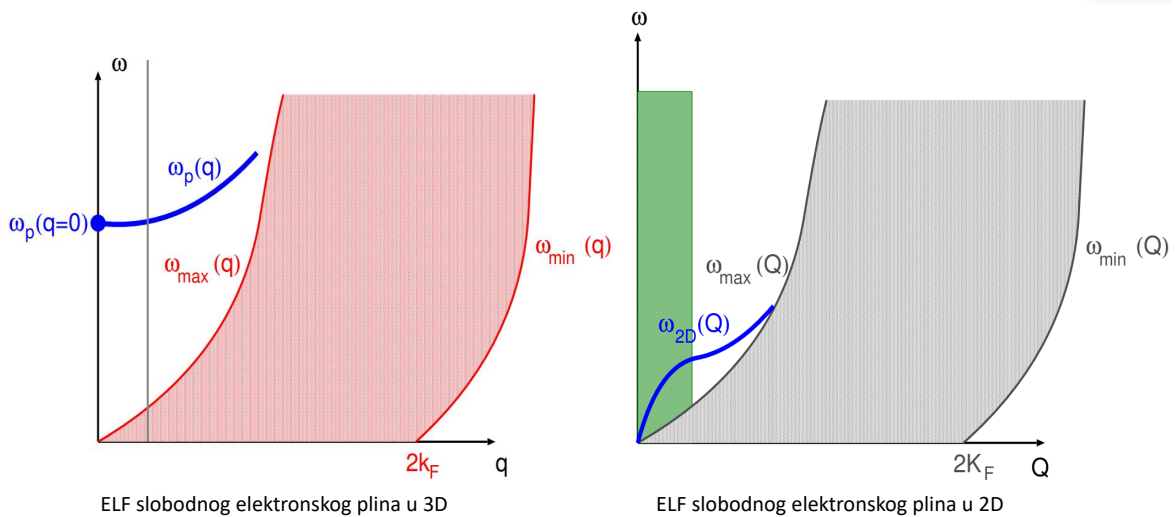
Kao što je uvodno već spomenuto, u svrhu numeričkih izračuna elektronskih valnih funkcija i vrpčaste strukture korišten je programski paket Quantum Espresso [35]. On korisniku omogućava definiranje određene kristalne strukture, pri čemu se za svaki atom u jediničnoj ćeliji određuje koji pseudopotencijal se želi koristiti. Naime, pseudopotencijali zamjenjuju jaki i singularni kulonski doprinos jezgre, budući da je taj goli potencijal jezgre uvijek jako zasjenjen tzv. core (dubokim) elektronima. Ova duboka elektronska stanja vrlo rijetko se računaju eksplicitno već se njihova uloga preko pseudopotencijala tretira u DFT računima implicitno. Točnije, obično se za svaki atom napravi tzv. *all electron calculation*, što podrazumijeva rješavanje KS jednadžbe za taj atom. Tada se 'zamrznu' dubokoležeća 'core' stanja dok se valentna stanja prvo učine transferabilnima (odračuna se elektron-elektron interakcija među njima) i kasnije se puste u interakciju sa okolnim atomima. Valja naglasiti i da su pseudopotencijali obično nelokalni, odnosno ovise o orbitalnom kvantnom broju  $l$ .

Pristup preko pseudopotencijala znatno ubrzava numeričko rješavanje problema. Naime, za rezultate koji nam trebaju važne su vrijednosti valnih funkcija valentnih i vodljivih elektrona na većim udaljenostima od jezgre. Blizu jezgre valne funkcije elektrona prirodno jako osciliraju. No, u ovom području velika točnost nije kritična tako da se potencijal blizu jezgre i učinak dubokih elektrona u konačnici zaista može opisati zaglađenim pseudopotencijalima.

Postoje mnogi različiti pseudopotencijali koji su dostupni korisniku za isti problem, pri čemu je osnovna razlika između njih u tome kojom aproksimacijom je učinjen *all electron* račun (LDA, GGA...) i koja svojstva zadovoljavaju pripadajuće valne funkcije (jesu li posebno glatke, sačuvavaju li normu, itd.). U ovom radu smo odlučili koristiti tzv. *norm-conserving* pseudopotencijale izvedene u okviru LDA aproksimacije za hBN [37], WS<sub>2</sub> [38], MoS<sub>2</sub> [39] i grafen [40]. S takvim pseudopotencijalima oscilacije oko jezgre nisu potpuno izglađene, ali zato su valne funkcije normalizirane.

## 4.2 Spektar elektronskih pobuđenja u grafenu

Unutar rada i sam izbor za S-cry posebno je zanimljiv, budući da se radi o grafenu koji bitno može promijeniti elektronsku strukturu u 2D-cry. Ta promijena također ovisi

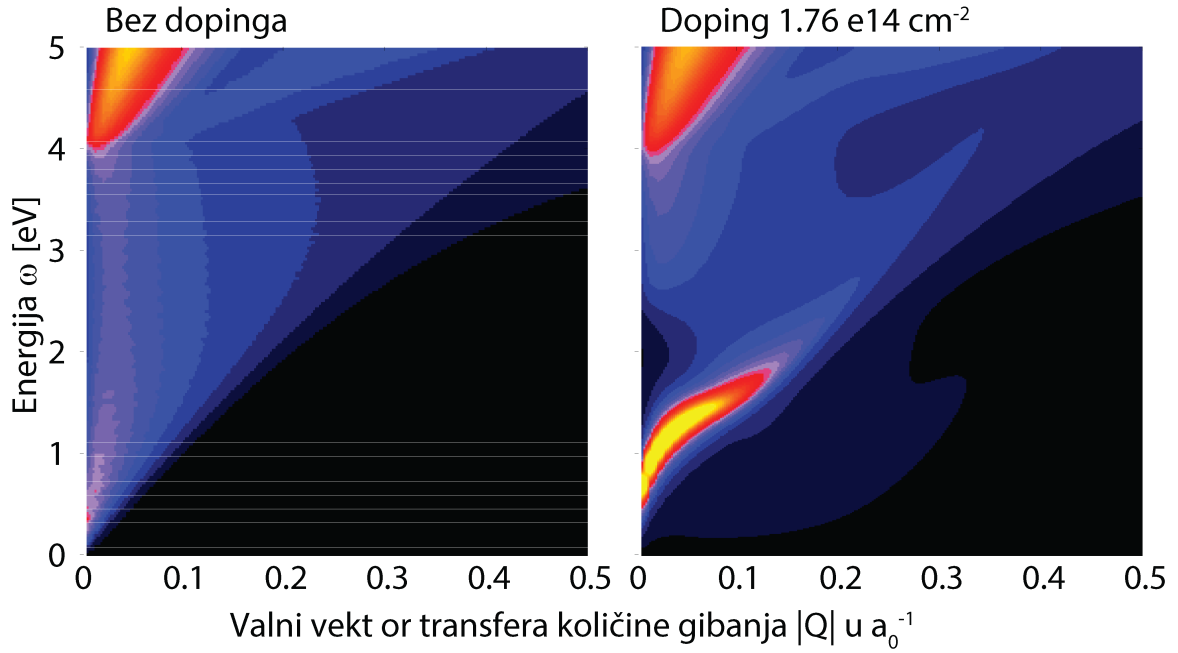


Slika 4.9: Prikaz faznog prostora za elektron-šupljina pobuđenja u 3D (lijevo) i 2D (desno) slobodnom elektronskom plinu.  $\omega_{max}$  i  $\omega_{min}$  su maksimalna i minimalna energija potrebna za pobudu elektron-šupljina parova za zadani valni vektor. Spektar ovih pobuda uvjetovan je Paulijevim principom i postojanjem Fermijevog mora, tako da ove pobude tvore kontinuum elektron-šupljina pobuđenja koji ima svoje dobro definirane granice u  $\omega - k$  ravnini. Plavom bojom prikazane su disperzijske relacije (kolektivnih) plazmonske modova; 3D plazmon (lijevo) i 2D plazmon (desno).

o dopiranju grafena, koje je u praksi razmjerno lako kontrolirati. No, prije nego što se iznesu rezultati za heterostukture, odnosno za sustave s 2D-cry i S-cry, zanimljivo je istražiti elektronska pobuđenja u grafenu, pogotovo u ovisnosti o dopiranju. Zato ćemo sada prvo raspraviti elektronska pobuđenja u samostojećem grafenu.

Kao što je izvedeno u brojnim udžbenicima, u slučaju slobodnog elektronskog plina elektron-šupljina propagator ili polarizabilnost  $\chi^0$  se mogu dobiti u analitičkoj formi. Uz pomoć RPA aproksimacije ( $V^S = V + V\chi^0V^S$ ) onda se mogu izračunati elektronskih pobuđenja u sustavu. Fazni prostor mogućih elektronskih pobuđenja u RPA aproksimaciji prikazan je na slici 4.9, za 3D (lijevo) i 2D (desno) slučaj. U spektru razlikujemo dva tipa elektronskih pobuđenja: elektron-šupljina pobuđenja i kolektivna (plazmonska) pobuđenja. Disperzije plazmonske pobuđenja označene su plavom bojom. Općenito, plazmon predstavlja koherentno gibanje mnoštva elektrona, tj. makroskopske oscilacije elektronske gustoće.

Plazmon prestaje biti koherentnom pobudom čim plava krivulja uđe u područja elektron-šupljina parova. Zbog disipacije, plazmoni u ovom području bivaju gušeni i postaju široke rezonance. Na slici 4.9 važno je primijetiti da je plazmonske mod bitno drugačiji u 3D i 2D slučaju. Ova razlika i eksperimentalno je potvrđena puno puta.



Slika 4.10: Inteziteti elektronskih pobuđenja  $S \sim ImV_S$  u nedopiranom grafenu (lijevo) i u dopiranom grafenu (desno). Za oba grafa je korištena ista skala boja. Lijepo se vidi da u slučaju dopiranog grafena u niskoenergetskom djelu spektra dominiran Diracov plazmon, koji je odsutan nedopiranom slučaju. S druge strane,  $\pi$  plazmon koji se pojavljuje oko  $\omega = 4$  eV je jedanko intezivan u oba slučaja.

Dok u 3D slučaju vrijedi  $\Omega_p^{3D}(\mathbf{Q} = 0) \neq 0$ , u 2D slučaju  $\Omega_p^{2D}(\mathbf{Q} = 0) = 0$ .

Isti proračuni inteziteta elektronskih pobuđenja mogu se napraviti i za slučaj grafena, koji unutar ovog rada ima ulogu S-cry. U grafenu već na niskim energijama i u dugovalnoj granici postoje elektronski stupnjevi slobode koji mogu odgovoriti na vanjsku pobudu. Pogledajmo zato intezitete elektronskih pobuđenja grafena  $S(Q, \omega) \sim ImV_S(Q, \omega, z = 0, z' = 0)$ , prikazane na slici 4.10. Lijevo je spektar nedopiranog grafena, dok je desno spektar dopiranog grafena s razinom dopiranja  $n = 1.76 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Ova zadnja vrijednost ujedno je i najjače dopiranje koje smo koristiti u ovom radu. Analogno slučaju slobodnog 2D elektronskog plina, niskoenergetskim djelom spektra dominira Diracov plazmon. Diracov plazmon za male valne vektore počinje kao  $\sqrt{|\mathbf{Q}|}$  te na granici međuvrpanog  $\pi \leftrightarrow \pi^*$  elektron-šupljina kontinuuma mijenja režim te postaje značajno gušen. Granica koja omeđuje fazni prostor za unutarvrpana  $\pi^* \leftrightarrow \pi^*$  elektron-šupljina pobuđenja dana je kao  $\omega_{max}(\mathbf{Q}) = v_F \mathbf{Q}$ , za razliku od  $|\mathbf{Q}|^2$  ponašanja u slučaju 3D elektronskog plina (vidjeti sliku 4.9). Spektri poput ovoga na slici 4.10 dobivaju se eksperimentalno pomoću 'electron-energy-loss-spectroscopy' mjerenja (EELS) (na primjer u [18] na slici 5 vidimo (EELS) za zadani valni vektor  $Q$  na kojem i oni spominju iste plazmone). Materijal se podvrgava snopu

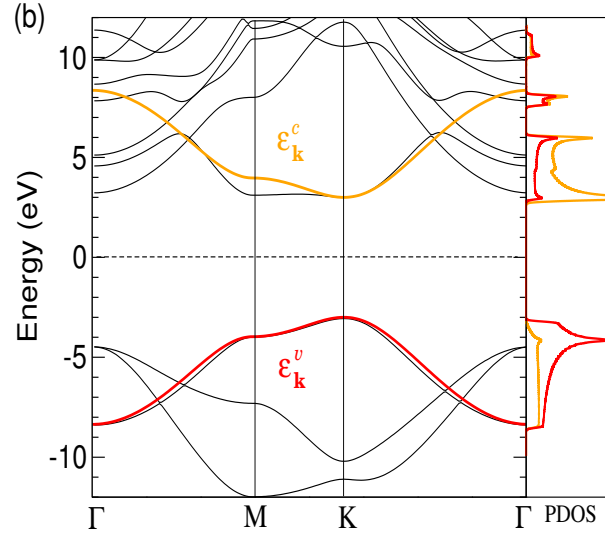
elektrona s dobro definiranom kinetičkom energijom. Elektroni kroz neelastične sudare mijenjaju energiju i impuls što se onda može izmjeriti. Na osnovu tih eksperimentalnih podataka rekonstruira se spektralna funkcija  $S$  koja otkriva spektar elektronskih pobuđenja u materijalu. Zato se spektralna funkcija  $S$  ponekad zove i 'energy-loss-function' (ELF).

Međusobna usporedba spektara na slici 4.10 jasno nam pokazuje da su niskoenergetska pobuđenja u dopiranom grafenu puno jača nego u nedopiranom. Međutim, bez obzira na to, nedopirani grafen će se zbog 'mekih' međuvrpčanih elektron-šupljina pobuđenja značajno polarizirati, gotovo kao savršeno vodljiva 2D ploha. To će značajno utjecati na pomak energije elektrona ili šupljine u 2D poluvodiču kad ga primaknemo grafenu. Npr. ako u 2D poluvodiču stvorimo šupljinu (u valentnoj vrpci) ili elektron (u vodljivoj vrpci) grafen će se polarizirati negativno oko šupljine ili pozitivno oko elektrona što će povisiti energiju šupljine ili sniziti energiju elektrona (u nekim slučajevima skoro po *image potential*  $1/4z$  zakonu). Dakle, grafen će efektivno smanjiti energetske procjep između valentne i vodljive vrpce u poluvodiču. Međutim, iako doping značajno mijenja niskoenergijski spektar pobuđenja u grafenu, unutarvrpčana pobuđenja neće značajno modificirati statičko zasjenjenje (lavina već postojećih međuvrpčanih pobuđenja dominira) tako da će se efekt dopinga ne energijski procjep manifestirati tek za ekstremno velike dopinge.

### 4.3 Kvazičestična svojstva heksagonalnog borovog nitrida (hBN)

Krenimo od hBN-a, jednog od najjednostavnijih primjera dvodimenzionalnog poluvodiča heksagonalne rešetke, čija je struktura prikazana na slici 3.4. Budući da bor ima tri elektrona u valentnim orbitalama, a dušik pet, obično se pri korištenju aproksimacije čvrste veze pretpostavlja da se tri para elektrona nalaze u orbitalama koje su zaslužne za koheziju materijala, dok se za ostala dva elektrona pretpostavlja kako sudjeluju u hibridizaciji  $p_z$  orbitala. Uz takav model možemo odmah vidjeti kako je zapravo razlika 'on-site' energija  $\Delta_0$  između dviju  $p_z$  orbitala ( $p_z^B$  i  $p_z^N$ ) ključna za pojavu energetske procjepa  $E_g$  između valentne i vodljive vrpce, pri čemu su njihove





Slika 4.11: Crne linije označavaju vrpčastu strukturu hBN-a dobivenu DFT računom, duž osi visoke simetrije koje spajaju točke  $\Gamma$ , M i K. Fermijeva energija odgovara ishodištu energetske skale, odnosno jednaka je 0 eV. Žutom i crvenom bojom su označene vrpce dobivene metodom čvrste veze iz jednadžbe (4.51)

disperzije dane kao

$$E_{\pm}(\mathbf{K}) = \pm \sqrt{\Delta_0^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2};$$

$$|\Delta_{\mathbf{k}}|^2 = t^2 \left[ 4 \cos^2 \left( \frac{K_x a \sqrt{3}}{2} \right) + 4 \cos \left( \frac{K_x a \sqrt{3}}{2} \right) \cos \left( \frac{K_y a 3}{2} \right) + 1 \right] \quad (4.51)$$

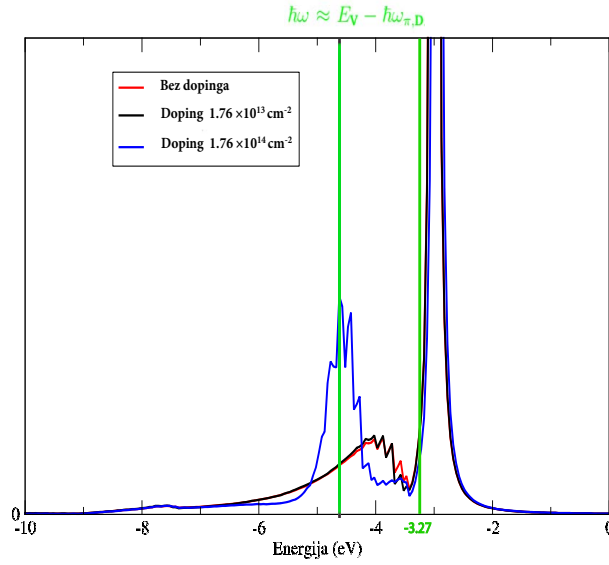
gdje je  $t$  matrični element preskoka između orbitala koji parametrizira kinetičku energiju elektrona u kristalu, a  $a$  je udaljenost između atoma bora i dušika. U K točki ( $K_x = 2\pi/3$ ,  $K_y = \pi/3$ ) razlika između gornje vodljive i donje valentne vrpce je minimalna i dana je parametrom  $\Delta_0$ . U heksagonalnom grafenu su pak svi atomi isti, odnosno  $\Delta_0 = 0$ . Zato u točki K nema energetskog procjepa kao u hBN-u. To grafenu daje posebna svojstva. Među njima se ističe ono da je grafen lagano eksperimentalno dopirati primjenom vanjskog potencijala. To je ujedno bio jedan od glavnih motiva u ovom radu za istraživanja sustava baš s podlogom grafena. Iako je izraz (4.51) dobiven razmjerno jednostavnim modelom, treba naglasiti kako je K točka općenito točka u kojoj se nalazi poluvodički procijep u svim materijalima u ovom radu. Ovo svojstvo proizlazi naime iz simetrija kristalne strukture, zbog čega detalji modela i nisu toliko bitni što se vidi na slici 4.11 usporedbom DFT računa s rezultatom iz jednadžbe (4.51).

Prilikom implementacije koda, QuantumEspresso uzima u obzir preskoke između

svih relevantnih orbitala koje se nalaze na boru i dušiku, dajući energijske disperzije za sve valne vektore. Vrpčasta struktura hBN-a duž putanje  $\Gamma$ - $M$ - $K$ - $\Gamma$  prikazana je na slici 4.11. Možemo jasno razlučiti posljednje tri valentne vrpce od ostalih vodljivih vrpca, budući da se između njih nalazi Fermijev nivo  $E_F = 0$ . Možemo isto primijetiti kako disperzija valentne vrpce u  $\Gamma$  točki nema globalni maksimum kao što sugerira izraz (4.51), nego, naprotiv, lokalni. Ovdje je važno spomenuti kako općenito DFT računi podcjenjuju iznos energetskog procjepa ( $E_g$ ) zbog dva ključna razloga. Prvo, DFT računi uglavnom ne uzimaju u obzir nelokalnost elektronskih korelacije. Drugo, budući da DFT daje osnovno stanje sustava, energetski procjep se unutar DFT-a dobiva uspoređivanjem osnovnog stanja s punom valentnom vrpcom i osnovnog stanja s još jednim elektronom u vodljivoj vrpci. To je uzrok dodatnoj greški.

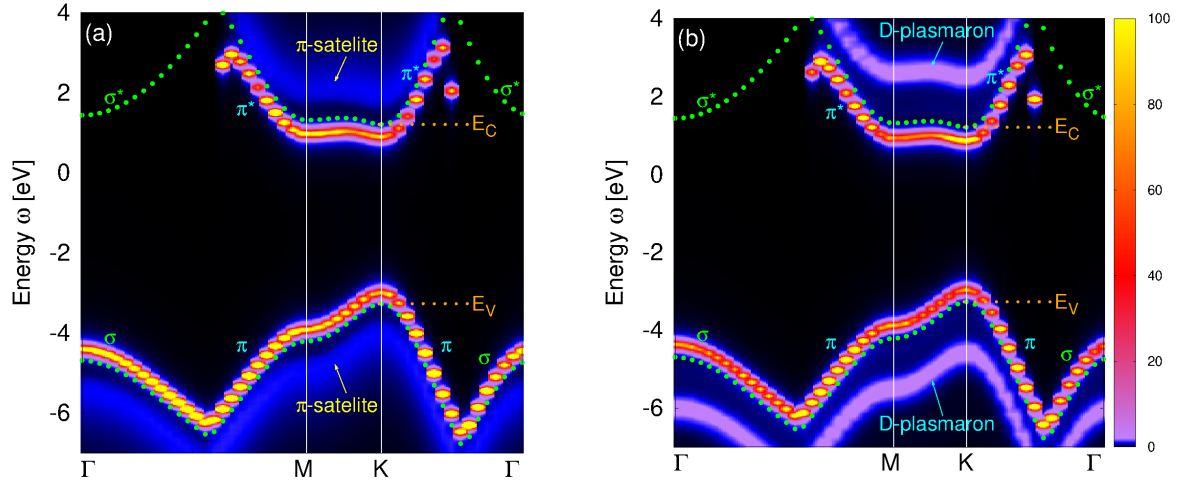
Iako se svi eksperimentalni rezultati slažu da je energetski procjep u hBN-u veći od 4.48 eV nije moguće lako ostvariti konsensus oko njegove točne vrijednosti. Neke procjene daju 5.955 eV [43] ili  $6.8 \pm 0.2$  eV [44]. Teoretski rad koji koristi  $G_0W_0$  aproksimaciju, prikazanu i u ovom radu, energetskom procjepu daje vrijednost od čak 7.3 eV [45]. Eksperimentalno konsensusa također nema, jer mjerenje energetskog procjepa samostajaceg hBN-a nije moguće. Zato svi eksperimenti koji nastoje izmjeriti energetski procjep nastoje za podlogu imati neki 'inertni' substrat. Međutim, ti substrati se u konačnici ne čine toliko inertnima koliko se želi, pa je situacija slična kao i s teorijskim radovima koji koriste različite aproksimacije ne bi li se ocijenila uloga substrata, pri čemu ne postoji siguran argument zašto bi jedan pristup bio bolji od drugoga. Zato je važno naglasiti da su nas u ovom radu prvenstveno zanimao utjecaj elektronskih stupnjeva slobode (ili elektronskih pobuđenja) substrata na elektronska stanja u 2D poluvodiču, dok nam točan opis interakcije tih stanja s intrinzičnim elektronskih stupnjeva slobode u samostojećem 2D poluvodiču nije bio od primarnog interesa. Zato metodu koju ćemo ovdje koristiti za izračun vlastite-energije  $\Delta\Sigma_{n\mathbf{K}}^S$  i zovemo  $G_0\Delta W_S$ , a ne kao što je uobičajeno  $G_0W_0$ .

Slika 4.11 je bila naša polazna točka za  $G_0\Delta W_S$  račun. Elektronska stanja označena križevima su beskonačno živuća i odgovaraju Greenovim funkcijama sa samo jednim realnim polom u  $\omega = E_{n,\mathbf{K}}$ , pri čemu je  $n$  broj vrpce (band number), a  $\mathbf{K}$  je valni vektor u Brillouinovoj zoni. Primjerice, zelena linija na slici (4.12), koja prikazuje spektralnu funkciju  $A_{n\mathbf{K}}(\omega) \sim \text{Im}G_{n\mathbf{K}}(\omega)$  valentne vrpce hBN-a u  $\mathbf{K}$  točki, je u biti delta funkcija u  $\omega = E_{4,\mathbf{K}}$ .  $G_0\Delta W_S$  račun, s druge strane, uključuje procese u ko-



Slika 4.12: Spektralne funkcije  $A_{n\mathbf{K}}(\omega) \sim \text{Im}G_{n\mathbf{K}}(\omega)$ , valentne vrpce u K točki u hBN-u koji se nalazi na različito dopiranom grafenu. Zelena linija je delta funkcija koja predstavlja spektralnu funkciju koju daje QuantumEspresso, dok ostale spektralne funkcije sadrže učinke grafenske podloge; crvena (nedopirani grafen  $n = 0$ ), crna (dopirani grafen  $n = 1.76 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) i plava (dopirani grafen  $n = 1.76 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ).

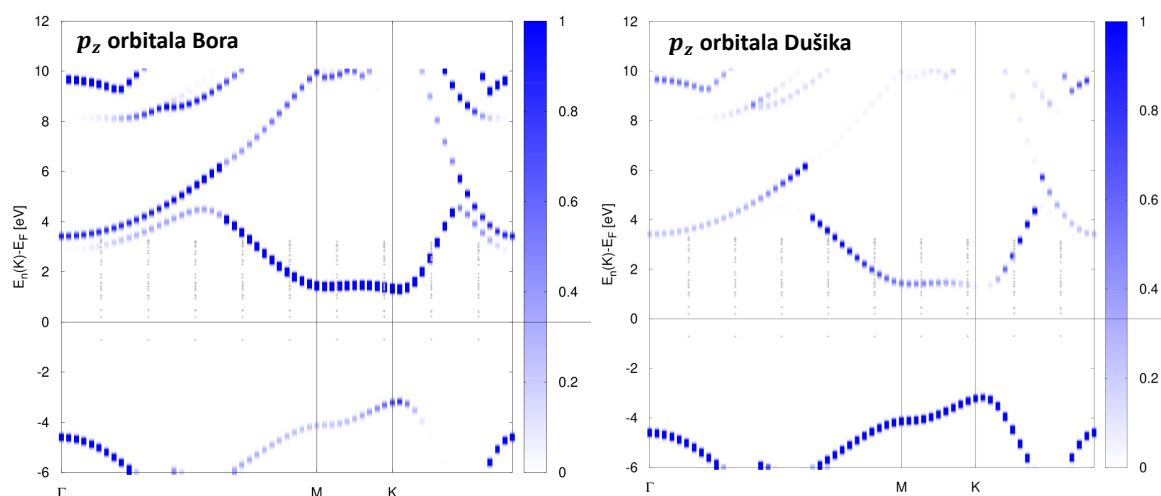
jima se elektron raspršuje na elektronskim pobuđenjima u substratu pa se time delta funkcija širi, odnosno pretvara u Lorentzian konačne širine. Osim u obliku širenja spektralne linije, elementarna pobuđenja (elektron-šupljina pobuđenja  $\omega_\pi$  ili plazmoni  $\omega_D$ ) se manifestiraju u spektru i kao sateliti; u valentnoj vrpici  $E_V$  odprilike na energiji  $\hbar\omega \approx E_V - \hbar\omega_{\pi,D}$ , a u vodljivoj vrpici  $E_C$  otprilike na energiji  $\hbar\omega \approx E_C + \hbar\omega_{\pi,D}$ . Na slici (4.12) možemo isto vidjeti kako se sa povećanjem dopinga  $n$  središte Lorentziana pomiče u desno, a plazmotski satelit u lijevo. Pomicanje Lorentziana u desno je fizikalna pojava koju smo već najavili u teorijskom poglavlju. Grafen zasjenjuje naboj elektrona u vodljivoj i šupljina u valentnoj vrpici hBN-a te im tako smanjuje energiju. Štoviše, povećanje dopinga pojačava učinak zasjenjenja pa je tako na slici 4.12 plava krivulja više pomaknuta u desnu stranu nego li crna. Konačno, porast valentne vrpce i sniženje vodljive vrpce smanjuje ukupni energetski procjep. Na slici 4.12 pomicanje plazmotskog satelita u lijevu stranu je jednostavno posljedica povećanja prosječne energije Diracovog plazmona  $\hbar\omega_D$  sa dopingom  $n$ . Ono što je važno naglasiti da se opaženi pomak plazmona koji je ovdje izračunat  $G_0\Delta W_S$  aproksimacijom mora dodatno korigirati, kako bi to bilo konzistentno s pomakom energije kvazičestice.



Slika 4.13: Spektralni intenziteti  $A_{n\mathbf{K}}(\omega) \sim \text{Im}G_{n\mathbf{K}}(\omega)$ , valentne ( $n = 4$ ) i vodljive ( $n = 5$ ) vrpce hBN-a duž osi visoke simetrije  $\mathbf{K} \in \Gamma\text{-}M\text{-}K\text{-}\Gamma$  izračunati  $G_0\Delta W_S$  aproksimacijom. hBN je u interakciji sa (a) nedipiranim i (b) dopiranim ( $n = 1.76 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) grafenom. Zelenim točkastim linijama su označene valentna i vodljiva vrpca dobivene DFT računom.

Naime, točan položaj plazmanskog satelita, npr. u valentnoj vrpci, je  $\hbar\omega \approx \tilde{E}_V - \hbar\omega_D$  gdje je  $\tilde{E}_V$  točna, već korigirana energija valentne vrpce, a mi ovdje ipak koristimo samo DFT vrijednost  $E_V$ . Kako bi ovo postigli morali bi učiniti  $G_1\Delta W_S$  aproksimaciju, ali i više redove.

Sad kad smo raspravili svojstva spektralne funkcije u  $K$  točki valentne vrpce, možemo se usredotočiti i na promjene spektralnih svojstava valentne i vodljive vrpce duž Brillouin-ove zone. Slika 4.13 prikazuje spektralne intezitete  $A_{n\mathbf{K}}(\omega) \sim \text{Im}G_{n\mathbf{K}}(\omega)$ , valentne ( $n = 4$ ) i vodljive ( $n = 5$ ) vrpce hBN-a duž osi visoke simetrije  $\mathbf{K} \in \Gamma\text{-}M\text{-}K\text{-}\Gamma$  izračunati  $G_0\Delta W_S$  aproksimacijom. hBN je u interakciji sa (a) nedipiranim i (b) dopiranim ( $n = 1.76 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) grafenom. Zelenim točkastim linijama su označene valentna i vodljiva vrpca dobivene DFT računom. Kvazičestična svojstva elektrona koja smo dobili su posebno zanimljiva i mogu se izravno uspoređivati sa ARPES mjerenjima (vidjeti primjerice [46]). Energetske pomake koji odgovaraju pomaku centra Lorentziana s obzirom na zelene točke možemo vidjeti u svim elektronskim stanjima. Budući da naš račun u usporedbi sa jednostavnijom 'no-recoil' aproksimacijom uzima u obzir i prijelaze između elektronskih stanja, energetski procjep nije potpuno rigidan. Odnosno, kad gledamo glavne točke simetrije u slučaju hBN-a, učinci su najizraženiji redom u točkama  $M$ ,  $\Gamma$  te konačno u točki  $K$ . Pomaci nisu mali, od-



Slika 4.14: Projekcija elektronskih valnih funkcija hBN-a duž Brillouin-ove zone na  $p_z$  orbitale atoma bora (lijevo) i atoma dušika (desno). Intenzitet krivulje razmjeran je preklopu.

nosno u prosjeku dobivamo da je promijena energijskog procijepa  $-\Delta E_g \sim 570\text{meV}$  što se dosta dobro slaže s eksperimentalnim mjerenjima na hBN-a na grafitu. Primjerice, u članku [47] procijena promijene procijepa je  $-\Delta E_g \sim 700\text{meV}$ . Na slici 4.13(a) primjećujemo  $\pi$ -satelite (posljedica pobuđenja međuvrpčanih  $\pi \rightarrow \pi^*$  prijelaza u grafenu) koji skoro pa doslovce repliciraju valentnu i vodljivu vrpce. Na slici 4.13(b) također možemo primijetiti kako plazmوني sateliti D-plazmaroni (posljedica pobuđenja Diracovog plazmone u dopiranom grafenu) također repliciraju centar Lorentziana uz pomak od približno  $\hbar\omega_D \sim 1\text{ eV}$ .

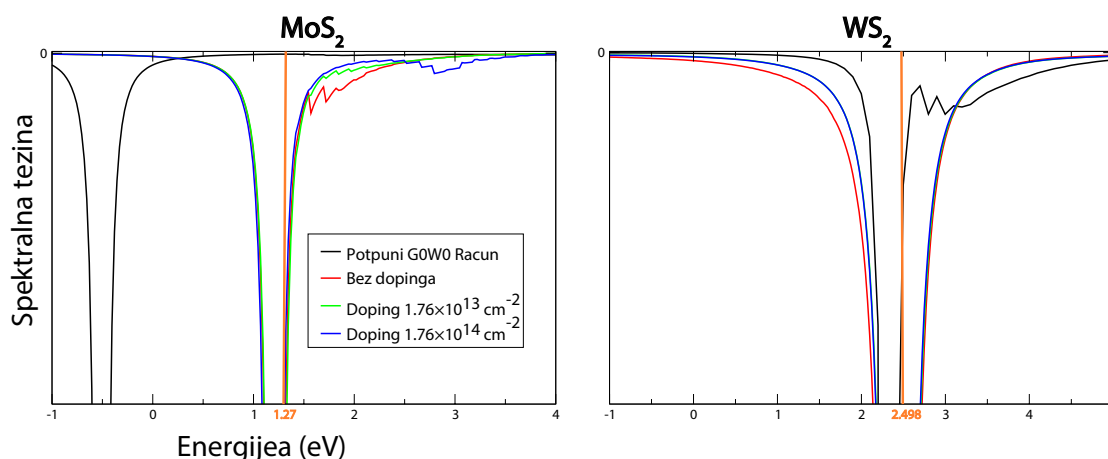
Konačno možemo isto komentirati ponašanje spektra za vodljive vrpce oko  $\Gamma$  točke, koji se čini kao prekinutim. Taj fenomen možemo objasniti preko projekcija elektronskih stanja dobivenih DFT računom na čista atomska stanja  $p_z$  orbitala, koje su prikazane na slici 4.14. Naime, možemo vidjeti kako u istom području gdje spektar biva prekinut, na slici 4.11 elektronska stanja vodljive vrpce (5. vrpca) skoro da više nemaju preklopa s  $p_z$  orbitalama, zbog čega imaju oblik koji više slični na  $p_x$  i  $p_y$  orbitale. Tek je gornja 6. vrpca zadržala  $p_z$  oblik, zbog čega primjećujemo skok intenziteta posebice izražen u slučaju dušika. Budući da elektronska stanja poprimaju  $p_x$  i  $p_y$  prirodu, pri čemu su one okomite na  $p_z$  orbitale grafena, grafen ne može utjecati na njih tako da njihove spektralne funkcije iščezavaju zbog simetrije.

U ovom poglavlju smo uveli osnovne pojmove važne za analizu rezultata  $G_0\Delta W_S$  aproksimacije. Pri tome smo detaljno obradili rezultate za hBN na podlozi grafena. U nastavku ćemo analizirati drugu vrstu poluvodiča strukture  $AS_2$ . Vidjet ćemo pri tome kako je njihov odgovor na grafensku podlogu znatno oslabljen zbog različite geometrije poluvodiča i podloge.

#### 4.4 $MoS_2$ i $WS_2$ : kako ograničiti dielektrični utjecaj grafena

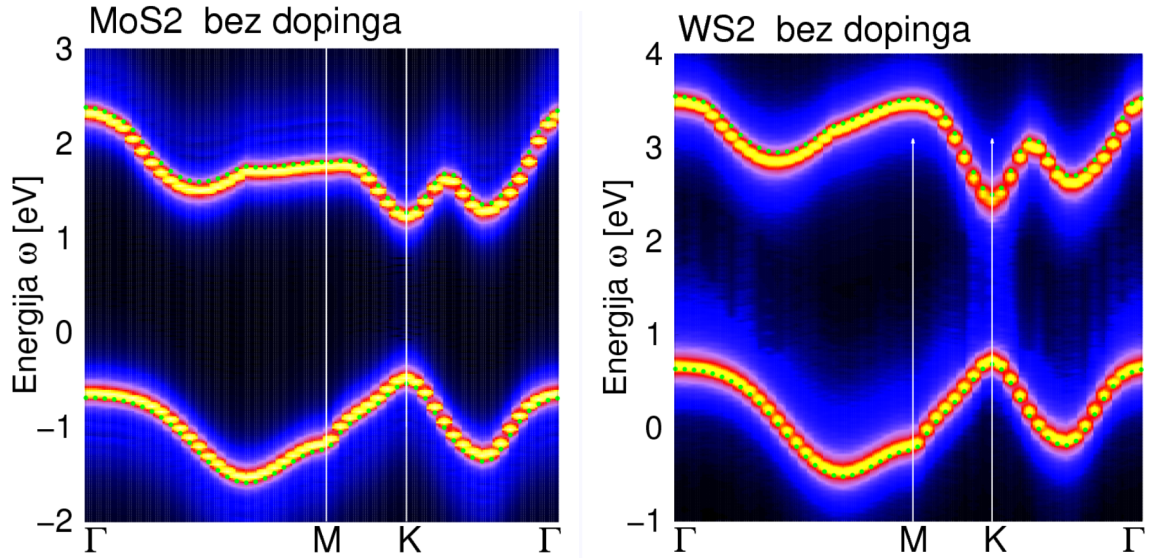
Kao što smo već spomenuli, jedan od glavnih rezultata ovog rada je slabi utjecaj grafena na vrpčastu strukturu 2D kristala  $MoS_2$  i  $WS_2$ . Pomak valentne i vodljive vrpce u spomenutim TMD-ovima je oko 75 meV što uzrokuje promijenu procijepa od oko  $-\Delta E_g \sim 150\text{meV}$ . Ovo je znatno manje u odnosu na jednoslojne 2D poluvodiče kao što je hBN gdje je, podsjećamo, pomak procijepa bio reda veličine od oko  $-\Delta E_g \sim 600\text{meV}$ .

Kao i u prošlom poglavlju, i ovdje ćemo prvo razmotriti spektralne funkcije u  $K$  točki. Slika 4.15 prikazuje spektralne funkcije  $A_{nK}(\omega) \sim \text{Im}G_{nK}(\omega)$  u  $K$  točki; (lijevo) vodljive ( $n = 10$ ) vrpce u  $MoS_2$  i (desno) vodljive ( $n = 14$ ) vrpce u  $WS_2$  na različito dopiranim grafenima. Crna linija prikazuje rezultate  $G_0W^S$  računa, dakle uzimajući u obzir i učinke unutar  $MoS_2$  i  $WS_2$ , a ne kao do sada samo učinke od grafenske podloge. Ovdje prikazujemo spektralne funkcije vodljivih vrpca koje se pomiču prema nižim energijama što zajedno sa porastom valentne vrpce uzrokuje smanjenje procijepa, tj.  $-\Delta E_g > 0$ . U idućem poglavlju ćemo napraviti temeljitiju analizu energetskih pomaka te ih usporediti s rezultatima u literaturi. U slučaju  $MoS_2$ -a vidimo kako ukupni  $G_0W_S$  račun znatno mijenja poluvodički energetski procjep. Iako QuantumEspresso daje u  $K$  točki vrijednost od 1.81 eV, u punoj  $G_0W_S$  aproksimaciji dobivamo u ovom slučaju preveliki negativni pomak koji potpuno poništava energetski procjep. Međutim, ta je pogreška i očekivana jer u  $G_0W_S$  aproksimaciji nije uključen Fockov član izmjene, a treba i odbiti DFT energiju  $E_{nK}^{XC}$ . Međutim, možda ne pomak, ali  $G_0W_S$  metoda nam ipak može dati bolji opis samog oblika spektralne linije. U literaturi se energetski procjep u  $MoS_2$  procjenjuje između 1.2 eV, vidjeti primjerice [48], do čak 1.9 eV kao i radu [50]. Drugim riječima, ponovo ne postoji konsensus u literaturi oko konkretnih vrijednosti. Na svim krivuljama možemo vidjeti plazmonski satelit koji se s porastom dopinga pomiče prema



Slika 4.15: Spektralne funkcije  $A_{n\mathbf{K}}(\omega) \sim \text{Im}G_{n\mathbf{K}}(\omega)$  u K točki; (lijevo) vodljive ( $n = 10$ ) vrpce u  $\text{MoS}_2$  i (desno) vodljive ( $n = 14$ ) vrpce u  $\text{WS}_2$  na različito dopiranim grafenima. Crna linija prikazuje rezultate  $G_0W_S$  računa, dakle uzimajući u obzir i učinke unutar  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$ , a ne kao do sada samo učinke od grafenske podloge.

višim energijama. Na krivulji koja odgovara punom  $G_0W_S$  računu učinak intrinzičnog zasjenjenja TMD-ova je toliko jak da potpuno potisne intezitet plazmanskog satelita. U slučaju  $\text{WS}_2$ -a  $G_0W_S$  račun mijenja vodljivu vrpce za otprilike 182 meV. Tako se ukupni poluvodički procjep DFT-a računa koji iznosi 1.82 eV ukupno mijenja za otprilike 0.3 eV, odnosno poluvodički procjep poprima vrijednost od 1.52 eV. To se slučajno dosta dobro slaže i s eksperimentalnim mjerenjima koja daju približno 1.57 eV [51]. Ovog slaganja s druge strane nema s drugim teoretskim radovima, koji predviđaju energetski procjep od čak 2.03 eV [52]. Primjenjujemo na grafu  $\text{WS}_2$  elektronske spektralne funkcije na slici 4.15 u slučaju punog  $G_0W_S$  računa (crna krivulja) kako se dobro vidi plazmanski satelit. Ovaj se pak ne pojavljuje kad gledamo doprinose računa sa samo grafenom (plava i crvena krivulja), što znači da efekt podloge nije dovoljno jak za stvaranje plazmanskog moda. Štoviše, na Sl.4.15(a) možemo primijetiti kako je zelena krivulja (mali doping) praktički leži na crvenoj krivulji (nema dopinga), što pokazuje koliko malo doping grafena ima utjecaja na ukupni rezultat. Isto, pošto repovi zelene i crvene krivulje nalazi na lijevoj stani ispred repa plave krivulje (jaki doping), čitatelj se može prevariti misleći kako je pomak vrpce u slučaju bez dopinga veći nego s dopingom. No, ako pažljivo pogledamo središte Lorentziana vidimo da se u slučaju jakog dopinga on nalazi na 1.147 eV, dok u slučaju bez dopinga on se nalazi na 1.211 eV. To jasno ukazuje da je zasjenjenje koje dolazi od dopiranog grafena ipak nešto veće.



Slika 4.16: Spektralni intenziteti  $A_{n\mathbf{K}}(\omega) \sim \text{Im}G_{n\mathbf{K}}(\omega)$  (lijevo) valentne ( $n = 9$ ) i vodljive ( $n = 10$ ) vrpce u  $\text{MoS}_2$  i (desno) valentne ( $n = 13$ ) i vodljive ( $n = 14$ ) vrpce u  $\text{WS}_2$  duž osi visoke simetrije  $\mathbf{K} \in \Gamma\text{-}M\text{-}K\text{-}\Gamma$  izračunati  $G_0\Delta W_S$  aproksimacijom.  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  su u interakciji sa nedopiranim grafenom. Zelenim točkastim linijama su označene valentna i vodljiva vrpca dobivene DFT računom.

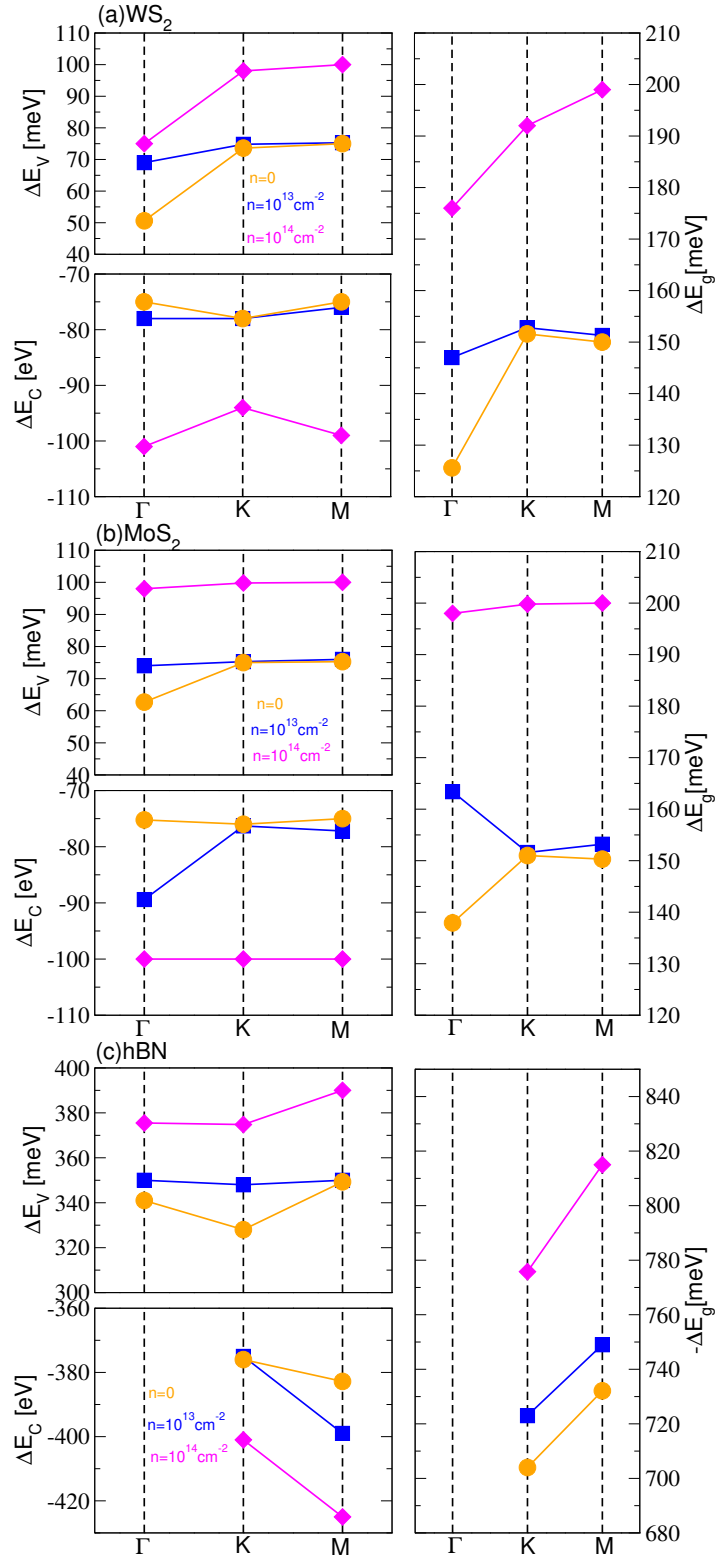
Slika 4.16 prikazuje spektralne intezitete  $A_{n\mathbf{K}}(\omega) \sim \text{Im}G_{n\mathbf{K}}(\omega)$  (lijevo) valentne ( $n = 9$ ) i vodljive ( $n = 10$ ) vrpce u  $\text{MoS}_2$  i (desno) valentne ( $n = 13$ ) i vodljive ( $n = 14$ ) vrpce u  $\text{WS}_2$  duž osi visoke simetrije  $\mathbf{K} \in \Gamma\text{-}M\text{-}K\text{-}\Gamma$  izračunati  $G_0\Delta W_S$  aproksimacijom.  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  su u interakciji sa nedopiranim grafenom. Zelenim točkastim linijama su označene valentna i vodljiva vrpca dobivene DFT računom. U usporedbi sa slikom 4.13 za hBN, vidimo da se  $\pi$ -sateliti i D-plazmaroni dosta slabije pojavljuju. Uspoređujući TMD-ove možemo primijetiti kako oba kristala imaju vodljive i valentne vrpce koje slijede isto kvalitativno ponašanje. Također, možemo primijetiti kako se u ovom slučaju, jednako kao što je to bio slučaju za hBN (vidi Sl.4.13) utjecaj grafena manifestira tako da se valentna vrpca pomiče prema gore, a vodljiva vrpca prema dolje uzrokujući malo ali ipak zamjetno smanjenje procijepa.

#### 4.5 Pitanje rigidnosti energetsoga pomaka

Jedno od pitanja koje je posebno aktualno u istraživanjima ovih sustava je rigidnost energetsoga pomaka vrpce. Preciznije, postavlja se pitanje da li su se na slikama 4.12 i 4.16 svi položaji rezonanci (Lorentziana) jednako pomaknuli uzduž  $\Gamma\text{-}M\text{-}K\text{-}\Gamma$  osi simetrije ili ne.

Pošto vlastita energija  $\Delta\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{C,S}}$  iz jednadžbe (3.50) ovisi o valnom vektoru  $\mathbf{K}$  bilo bi





Slika 4.17: Pomak valentnih vrpci  $\Delta E_V$ , vodljivih vrpci  $\Delta E_C$  i međuvrpani pomak  $-\Delta E_g$  u  $\Gamma$ , K i M točkama Brillouinove zone u (a) WS<sub>2</sub>, (b) MoS<sub>2</sub> i (c) hBN pod utjecajem grafena. Pomaci su izračunati za različite elektronske dopinge: (žuta)  $n = 0$ , (plava)  $n = 10^{13} \text{cm}^{-2}$  i (purpurna)  $n = 10^{14} \text{cm}^{-2}$ .

za očekivati da to nije slučaj. Valni vektor  $K$  se pojavljuje nezavisno čak dva puta, jednom pri računanju nabojnih matričnih elemenata  $\rho_{nK,mK+Q}$  u 2D poluvodiču u izrazu

(3.50) te se valni vektor  $\mathbf{Q}$  o kojem također ovise nabojni vrhovi (kroz  $\mathbf{K} + \mathbf{Q}$ ) nalazi u dielektričnoj funkciji  $\epsilon_{2D}^S(\mathbf{Q}, \omega)$  s kojom se kasnije dobiva korelacijski propagator u izrazu (3.44). Neovisno o tome, čini se da se i eksperimentalno i teorijski dobiva [20] da je energetska pomak rigidan. No, unatoč ovih tvrdnji u objavljenim radovima, ipak se i u radu [20] u eksperimentalnim mjerenjima može vidjeti odstupanja od nekoliko desetaka meV od rigidnog pomaka. Zato posebno vrijedi usporediti pomake za sva tri materijala prikazane na slici (4.17). U slučaju hBN-a pomaci su najizraženiji i možemo sa sigurnošću zaključiti da pomaci koje nam daje naš račun nisu rigidni. Pomaci u  $M$  točki su u prosjeku 20 meV veći nego u  $K$  točki, odnosno 15 meV veći nego li u točki  $\Gamma$ . Iako pomaci nisu rigidni u slučaju standardnih 2D poluvodiča kao što je hBN, to dalje ne znači da isto vrijedi za TMD-ove. Naime, oni ionako imaju slabi apsolutni pomak kao što smo već vidjeli na osnovu naših rezultata. Ipak, u slučaju  $\text{MoS}_2$  na slici 4.17 ne možemo zaključiti da pomak nije rigidan, osim naznaka u  $\Gamma$  točki gdje su pomaci s obzirom na  $M$  i  $K$  točku nešto niži, do čak 15 meV. Također, na slici 4.17 se jasno vidi kako pomaci ovise o grafenskom dopingu  $n$ . Kvalitativnim razmatranjem zaključujemo da su relativni pomaci u  $K$  točki proporcionalni jačini dopinga  $n$ , međutim zbog malog broja točaka po  $n$  ne možemo odrediti o kojoj se točno ovisnosti radi. Slučaj  $\text{WS}_2$  je posebno zanimljiv jer je upravo on raspravljen u eksperimentalnom radu [20]. Opet vidimo da pomak nije rigidan, tj. promijene pomaka u  $\Gamma$  točki su barem 10 meV, u svim slučajevima. Zbog toga možemo zaključiti kako teorija iznesena u radu [20] nije u potpunosti točna. Štoviše, treba primijetiti kako ona počiva na pretpostavci da pomak ovisi samo o statičkoj dielektričnoj konstanti grafena za koju nije uzeta eksperimentalna vrijednost  $\epsilon^0 \approx 6$ , nego je umjesto toga uzeta efektivna vrijednost  $\epsilon^{eff} = 9$  s kojom je onda moguće reproducirati eksperimentalne rezultate. Takvim pristupom je onda moguće prilagoditi rigidni pomak eksperimentu, ali se zbog grubosti aproksimacije onda gube učinci koji ukazuju na odstupanja od rigidnog pomaka, a koji su i dalje reda veličine eksperimentalne preciznosti.

## 4.6 Kontroliranje poluvodičkog procjepa

U ovom završnom dijelu rasprave rezultata osvrnuti ćemo se na pitanje kako se poluvodički procjep mijenja u ovisnosti o tipu grafenskog substrata. Pod tipom gra-

fesnskog substrata podrazumijevamo grafenski doping  $n$  i broju grafenskih ploha  $N$  nanizanih ispod 2D poluvodiča, tako da imamo dva parametra  $n$  i  $N$ . Naime, što su plohe brojnije, to bi dielektrični odgovor trebao biti jači te pomak veći. Kako bismo se stavili u okvir s poznatom literaturom, dobivene vrijednosti usporedili smo s teorijskim i eksperimentalnim vrijednostima drugih članaka. Ova usporedba dana je u tablicama: 4.1 za hBN, 4.2 za MoS<sub>2</sub> i 4.3 za WS<sub>2</sub>. U slučaju hBN-a ne pos-

Substrat	Naše vrijednosti	Literatura teorija	Literatura eksperiment
Gr-SL	705	1000 [47, 53], 800 [47]	[47] nejasno (700)
Gr-BL	732	1050 [47, 53], 930 [47]	nema
Gr-TL	732	1060 [47, 53], 980 [47]	nema
Gr-∞	732	1060 [53]	500(1180) [44]
Gr-10 <sup>13</sup> cm <sup>-2</sup>	723	nema	nema
Gr-10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>	777	nema	nema

Tablica 4.1: Tablica pomaka poluvodičkog procjepa  $-\Delta E_g$  (u meV) hBN-a, na različitim substratima, relativno na apsolutni procijep hBN-a u vakuumu.

toji jasni eksperimentalni rezultati jer nije jasna vrijednost poluvodičkog energetskog procjepa u samostojećem hBN-u (hBN u vakuumu). Na primjer, u radu [47] se tvrdi da je procijep jednoslojnog hBN-a na jednoslojnom grafenu 6.12 eV, dok se u drugom članku [44] govori da je procijep hBN-a u vakuumu 6.1 eV. Dakle iz ovih podataka je posebno teško razlučiti koliki je uistinu eksperimentalni pomak s kojim bi se trebalo uspoređivati. Ono što je pak posebno zanimljivo je da naši računi, prikazani na slici 4.13, daju da je  $-\Delta E_g \sim 0.7$  eV. Upravo ova vrijednost je izmjerena u radu [47], ali se taj podatak u tom radu odnosio na energiju vezanja eksitona. Ipak, moramo naglasiti pri tome da u teorijskim radovima postoji više-manje konsensus da je  $-\Delta E_g$  u slučaju jedne plohe grafena tek nešto manji od 1 eV. Ovi rezultati dobiveni su preko pune  $GW$  aproksimaciju, odnosno samosuglasnim rješavanjem  $G_0W_0$  sheme dok se ne postigne konvergencije. Budući da je za očekivati da će tijekom svake iteracije pomak dobiti mali dodatni doprinos, možemo zaključiti da su vrijednosti koje su dobivene u ovom radu nešto manje nego vrijednosti koje daje puno zahtjevniji  $GW$  račun. U slučaju MoS<sub>2</sub>-a vrijednosti u literaturi su također nešto veće nego one koje mi dobivamo. Neovisno o tome, treba jednako primijetiti kako u eksperimentalnim rezultatima također ne postoji konsensus, kao primjerice u radovima [54] i [55]). Ono što nedvosmisleno pokazuju ovdje prikazani rezultati jest da je energetski pomak i dalje razmjerno mali s obzirom na slučaj  $hBN - a$ . U slučaju WS<sub>2</sub> naši rezultati

Substrat	Naše vrijednosti	Literatura teorija	Literatura eksperiment
Gr-SL	154	350 [27]	180 [54] , 350 [55]
Gr-BL	160	390 [27]	nema
Gr-TL	161	400 [27]	420 [25]
Gr- $\infty$	161	540 [27]	200 [24], 450 [23]
Gr- $1.e13 \text{ cm}^{-2}$	156	nema	nema
Gr- $1.e14 \text{ cm}^{-2}$	199	nema	nema

Tablica 4.2: Tablica pomaka poluvodičkog procjepa  $-\Delta E_g$  (u meV) u  $\text{MoS}_2$ , na različitim substratima, relativno na apsolutni procijep  $\text{MoS}_2$  u vakuumu.

Substrat	Naše vrijednosti	Literatura teorija	Literatura eksperiment
Gr-SL	153	170 [15]	60 [49] , 140 [15]
Gr-BL	174	195 [15]	135 [15]
Gr-TL	174	205 [15]	150 [15]
Gr- $\infty$	174	540 [27]	140 [20]
Gr- $1.e13 \text{ cm}^{-2}$	154	nema	nema
Gr- $1.e14 \text{ cm}^{-2}$	193	nema	nema

Tablica 4.3: Tablica pomaka poluvodičkog procjepa  $-\Delta E_g$  (u meV) u  $\text{WS}_2$ , na različitim substratima, relativno na apsolutni procijep  $\text{WS}_2$  u vakuumu.

se dosta dobro slažu s eksperimentalnom literaturom kao što se to može vidjeti u tablici 4.3, posebno s [20] i [15] dok je neslaganje dosta jako s [49]. I u ovom slučaju većina teorijskih članaka daje veće vrijednosti nego one koje smo mi dobili. Kao što ćemo vidjeti u sljedećem pod-poglavlju, naša teorija predviđa zanimljivi efekt koji objašnjava ovako niske vrijednosti te će nam upravo taj efekt objasniti razloge neslaganja s drugim rezultatima, kao što je na primjer onaj iz [27]. Također treba naglasiti kako se baš na ovom posljednjem primjeru poluvodiča  $\text{WS}_2$  naša teorija pokazala najuspješnija.

Nakon ove analize možemo zaključiti da naš račun možda ne daje točne vrijednosti pomaka poluvodičkog procjepa u sva tri slučaja (iako se u slučaju  $\text{WS}_2$  pokazala dosta dobra), ona ipak uspijeva kvalitativno dobro slijediti rezultate iz literature dobivenim numerički puno zahtjevnijim pristupima. Prvo, dobiveni pomaci procjepa se zadovoljavajuće dobro slažu sa eksperimentalnim rezultatima, iako oni još nisu sasvim usklađeni. Drugo, pokazali smo da substrat u suštini inducira ne rigidan pomak vrpce, da je on fizikalniji za očekivati, i da će s punim  $GW$  računom učinak vjerojatno biti i izraženiji. Također, naš  $G_0\Delta W_S$  račun pokazao je kako je  $-\Delta E_g$  u hBN-u znatno veći nego li u TMD-ovima, što je isto vrlo fizikalni rezultat koji ćemo još bolje

analizirati u nastavku.

#### 4.7 Odgovor sumpora na grafenski dielektrični odziv

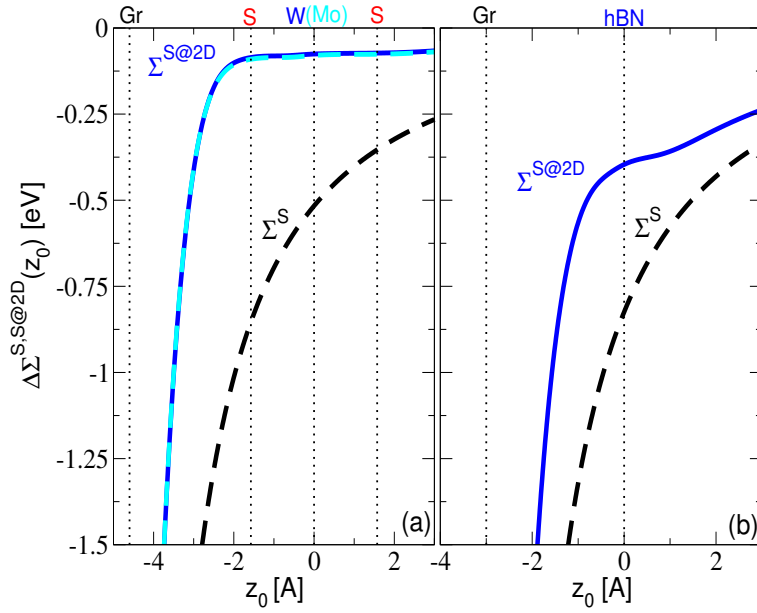
U ovom djelu ćemo razjasniti zašto je promjena energijskog procijepa izazvana jednoslojnim grafenom u jednoslojnim kristalima poput hBN-a puno manja od one u troslojnim kristalima poput TMD-ova. U tu svrhu ćemo izračunati induciranu vlastitu-energiju točkastog naboja na rastojanju  $z_0$  od grafena, u prisutnosti 2D kristala  $\Delta\Sigma^{S@2D}(z_0)$  i u odsutnosti 2D kristala  $\Sigma^S(z_0)$ . Vlastita energija se zove 'inducirana' u smislu da smo u njoj odbili polarizacijske efekte koji dolaze od samostojećeg 2D kristala, tj. ona je u potpunosti posljedica prisutnosti grafena, ili

$$\Delta\Sigma^{S,S@2D}(z_0 \rightarrow \infty) = 0.$$

Ako točkasti naboj stavimo ispred grafena, kao što smo već raspravili, zbog njegovih dielektričnih svojstva doći će do njegove polarizacije. U terminima jednostavne 'image' teorije negativni naboj će inducirati pozitivnu gustoću naboja u grafenskoj polohi koja će efektivno djelovati kao zrcalno preslikani pozitivni naboj. Tako da će negativni naboj efektivno biti privučen svojom pozitivnom slikom. Dakle u najnižoj aproksimaciji možemo reći da će se vlastita energija  $\Sigma^S$  ponašati po zakonu

$$\Delta\Sigma^S(z_0) \approx -\frac{e}{4z_0}.$$

Slika 4.18 prikazuje grafenom inducirane vlastite energije  $\Delta\Sigma^S$  (crna isprekidana linija) i  $\Delta\Sigma^{S@2D}$  (plava puna linija) unutar (a)WS<sub>2</sub> i (b)hBN-a. Tirkizna isprekidana linija u (a) prikazuje  $\Delta\Sigma^{S@2D}$  unutar MoS<sub>2</sub>. Položaji S-cry, koji je ovdje Gr-SL, i S, W, Mo i hBN atomskih slojeva označeni su okomitim točkastim linijama. Dakle u slučaju hBN-a svi atomi se nalaze u  $z_0 = 0$  ravnini, dok u slučaju TMD-ova S i Mo atomski slojevi zauzimaju  $z_0 = 0$  ravninu. Primjećujemo da je u slučaju hBN-a vlastita energija  $\Delta\Sigma^S$  (u hBN ravnini  $z_0 = 0$ ) otprilike duplo manja od vlastite energije  $\Delta\Sigma^{S@2D}$ . S druge strane u TMD-ovima vlastita energija  $\Delta\Sigma^S$  (u W ili Mo ravnini  $z_0 = 0$ ) je čak 5 puta manja od vlastite energije  $\Delta\Sigma^{S@2D}$ . Ova vrlo mala vrijednost vlastite energije  $\Delta\Sigma^{S@2D}$  u TMD-ovima upućuje na to da elektronsko zasjenjenje (sekundarna polarizacija) u TMD-ovima vrlo efikasno zasjeni polarizaciju grafena i time poništi



Slika 4.18: Grafenom inducirane vlastite energije  $\Delta\Sigma^S$  (crna isprekidana linija) i  $\Delta\Sigma^{S@2D}$  (plava puna linija) unutar (a)  $WS_2$  i (b)  $hBN$ -a. Tirkizna isprekidana linija u (a) prikazuje  $\Delta\Sigma^{S@2D}$  unutar  $MoS_2$ . Položaji S-cry, koji je ovdje Gr-SL, i S, W, Mo i  $hBN$  atomskih slojeva označeni su okomitim točkastim linijama. Dakle u slučaju  $hBN$ -a svi atomi se nalaze u  $z_0 = 0$  ravnini, dok u slučaju TMD-ova S i Mo atomski slojevi zauzimaju  $z_0 = 0$  ravninu.

utjecaj grafena na elektronska stanja u TMD-ovima. Fizikalno se ovaj efekt može objasniti na sljedeći način. Naime, orbitalni karakter vodljive i valentne vrpce predstavljaju d-orbitale koje su lokalizirane na atomima molibdena ili volframa. Ako su elektron-šupljina pobuđenja lokalizirana u slojevima sumpora ( $z_0 \approx \pm 1.8\text{\AA}$ ) možemo pretpostaviti da upravo ti slojevi zasjenjuju unutarnje d orbitale koje su zaslužne za poluvodički procjep. Jasno se vidi kako je potencijal na slici (a) ugušen čim dostigne atom sumpora, dok u slučaju  $hBN$ -a na slici (b) potencijal mijenja trend tek u  $z_0 = 0$  ravnini. Time je vrlo jasno da atomska struktura TMD-ova upravo štiti svoja stanja od dielektričnog odgovora grafena te je upravo to razlog zašto grafen vrlo slabo renormalizira energijski procjep u TMD-ovima. Ovo je vrlo bitan i po prvi put ustanovljen rezultat.

## 5 Zaključak

U ovom radu smo razvili  $G_0\Delta W_S$  metodu koja nam omogućava računanje utjecaja 2D substrata (npr. grafena) na elektronska svojstva 2D poluvodiča. Samu teoriju smo razvili u prvom i drugom poglavlju te smo zatim predstavili rezultate dobivene numeričkim metodama. U toj analizi smo pokazali da se promijene energijskih procepa dobivene našom teorijom kvalitativno odlično slažu s eksperimentalnim mjerenjima. Iako postoje kvantitativne razlike s drugim teorijskim radovima i dalje ne postoji koncenzus u znanstvenoj zajednici oko točnih pomaka vrpce. Pokazali smo da je pomak elektronskih stanja različit u različitim točkama Brillouinove zone, što se protivi objavljenim eksperimentalnim rezultatima [20]. Konačno pokazali smo da TMD-ovi koje smo ovdje proučavali ( $WS_2$  i  $MoS_2$ ) zbog svoje geometrije zasjenjuju dielektrični odgovor grafena pa je utjecaj grafena na njihove elektronske vrpce jako mali. To je u snažnom kontrastu s hBN-om koji je jednoslojni 2D kristal pa puno slabije zasjenjuje polarizaciju grafena.

# Dodaci

## Dodatak A Odzivna funkcija

U ovom dodatku promatramo sustav fermiona opisan s hamiltonijanom  $H_0$ . Na fermione djeluje vanjsko električno polje  $V^{ext}(t)$ . Neka  $\phi_i(\mathbf{r})$  označava potpun skup jednočestičnih svojstvenih stanja  $H_0$ . Uz pomoć operatora poništavanja  $\hat{c}_i$  čestice u kvantnom stanju  $i$  možemo definirati operator polja kao

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_i \hat{c}_i \phi_i(\mathbf{r}) , \quad (\text{A.1})$$

pri čemu je vremenska ovisnost danas s

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) = e^{iH_0 t} \hat{\Psi}(\mathbf{r}) e^{-iH_0 t} . \quad (\text{A.2})$$

Preko operatora polja može se izraziti ukupna gustoća fermionskog sustava u prostornoj točki  $\mathbf{r}$  u trenutku  $t$ ,

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) = \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) . \quad (\text{A.3})$$

Za član interakcije s vanjskim poljem u slici interakcije vrijedi

$$V_I^{ext}(t) = \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \phi^{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.4})$$

gdje je  $\phi^{ext}(\mathbf{r}, t)$  vanjski potencijal. Ako ovaj put tretiramo vanjski potencijal kao smetnju koju adijabatski uključujemo u beskonačnom vremenu preko parametra  $\gamma$  (kao što smo to već činili kad je smetnja bila interakcija među česticama), onda se valna funkcija u slici interakcije  $|\Phi(t)\rangle$  može izraziti preko



$$|\Phi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^t dt_1 \dots \int_{-\infty}^t dt_n T [V_I^{ext}(t_1) \dots V_I^{ext}(t_n)] |N, 0\rangle \quad (\text{A.5})$$

gdje je  $|N, 0\rangle = |\Phi(t = -\infty)\rangle$  osnovno stanje sustava bez vanjskog polja.

U prvom redu računa smetnje, izraz (A.5) daje

$$|\Phi(t)\rangle \approx \left[ 1 - i \int_{-\infty}^t dt_1 V_I^{ext}(t_1) \right] |N, 0\rangle . \quad (\text{A.6})$$

U konačnici nas zanima izraz za induciranu gustoću zbog djelovanja vanjskog polja, koja je definirana kao:  $\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0(\mathbf{r})$ , pri čemu vrijedi

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= \langle \Phi(t) | \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) | \Phi(t) \rangle \\ \rho_0(\mathbf{r}) &= \langle N, 0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | N, 0 \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Tako uz pomoć izraza (A.7) dobivamo

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{r}, t) &= -i \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \theta(t - t_1) \\ &\times \langle N, 0 | [\hat{\rho}(\mathbf{r}, t), \hat{\rho}(\mathbf{r}_1, t_1)] | N, 0 \rangle \phi^{ext}(\mathbf{r}_1, t_1) . \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

U gornjem izrazu prepoznamo retardiranu odzivnu funkciju, koja je dana s

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = -i\theta(t - t') \langle N, 0 | [\hat{\rho}(\mathbf{r}, t), \hat{\rho}(\mathbf{r}', t')] | N, 0 \rangle \quad (\text{A.9})$$

Kao što možemo vidjeti, odzivna funkcija  $\chi$  opisuje odgovor mnogočestičnog sustava na vanjsku pobudu u točkama  $\mathbf{r}'$  i prijašnja vremena  $t'$ . Važno je primijetiti da odzivna funkcija ovisi o stanju sustava kada nema vanjskog polja.

U slučaju odzivne funkcije grafena koju smo računali u ovom radu, fermionski sustav bio je opisan hamiltonijanom  $H_0$ , koji je dobiven pomoću DFT računa, odnosno bez nelokalnih korelacija u elektron-elektron interakciji. Ovakav pristup na

razini odzivne funkcije odgovara vrsti RPA aproksimacije. Konkretno, ako elektronska stanja sustava dana jednočestičnim valnim funkcijama  $\phi_i(\mathbf{r})$ , i ako je ukupna valna funkcija dana Slaterovom determinantom svih zauzetih jednočestičnih stanja, odzivna funkcija poprima oblik dan s

$$\begin{aligned} \langle N, 0 | [\hat{\rho}(\mathbf{r}, t), \hat{\rho}(\mathbf{r}', t')]_- | N, 0 \rangle &= \langle N, 0 | \sum [c_i^\dagger c_j, c_k^\dagger c_l]_- A_{ijkl} | N, 0 \rangle \\ &= \sum (n_i - n_j) \delta_{kj} \delta_{li} A_{ijkl}(t, t') \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Budući da je energija sustava bez polja sačuvana, u frekventnom prostoru ova retardirana odzivna funkcija poprima oblik da s

$$\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{ij} \frac{n_i - n_j}{\omega + E_i - E_j + i\nu} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \quad (\text{A.11})$$

gdje se za  $\phi_i$  i  $E_i$  mogu uvrstiti jednočestične KS valne funkcije i energije dobivene DFT računom.

## Dodatak B Fluktuacijsko disipacijski teorem

U ovom radu smo raspravljali o ELF (electron loss function) spektru te ga prikazali na slici 4.10. Kako bi dokraja shvatili kako smo došli do tog rezultata važno je povezati raspravu s fluktuacijsko disipacijskim teoremom u mnogočestičnom formalizmu. Prvo proučimo snagu koju vanjski sustav isporučuje N-fermionskom elektronskom sustavu. Ako promatramo usrednjenu snagu po elektronu, za isporučenu snagu će vrijediti

$$\mathbf{P}(t) = e\mathbf{E}^{ext}\mathbf{v}_S. \quad (\text{B.12})$$

gdje je  $\mathbf{v}_S$  srednja brzina. Zato se u slučaju ukupnog sustava snaga ovisi direktno o induciranoj struji (jer u prosjeku bez vanjske sile svi naboji stoje pa je tad  $\mathbf{v}_S = 0$ ):

$$\mathbf{P}(t) = - \int d\mathbf{r} [\nabla\phi^{ext}(\mathbf{r}, t)] \mathbf{j}^{ind}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.13})$$

$$= - \int d\mathbf{r} \phi^{ext}(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \rho^{ind}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.14})$$

Nadalje, pretpostavimo da je vanjski potencijal u vremenu periodičnog oblika tako da se može zapisati kao  $\phi^{ext}(\mathbf{r}, t) = \phi^{ext}(\mathbf{r}) \cos(\omega_0 t)$ . Zbog svojstva kauzalnosti odzivne funkcije,  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', -\omega_0) = \chi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0)$ , vrijedi

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= \frac{\omega_0}{2} \int d\mathbf{r}_1 \phi^{ext}(\mathbf{r}_1) [-Im\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \omega_0)] \\ &+ 2Re \left[ e^{-2i\omega_0 t} \frac{i\omega_0}{4} \int d\mathbf{r} \phi^{ext}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_1 \phi^{ext}(\mathbf{r}_1) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \omega_0) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

U gornjem izrazu prvi je član disipacijski, dok je drugi reakcijski. Odnosno, prvi član je konstantan u vremenu za razliku od drugog koji oscilira frekvencijom  $\omega_0$ . Zato, ako usrednjimo  $\mathbf{P}(t)$  po jednoj periodi  $T$  oscilacije  $\omega_0$ , vidjet ćemo kako drugi doprinos iščezava, dok je prvi doprinos razmjernan vremenskom intervalu  $T$ . Dakle, iz ovog svojstva se vidi kako je prvi član zaslužen za disipaciju buduću da upravo on odgovara energiji vanjskog polja koja je predana sustavu, za razliku od drugog člana, čiji usrednjeni doprinos nestaje.

## Dodatak C Elektronska svojstva: 2D-cry problem

Zbog posebne geometrije problema koje smo proučavali, potrebno je izvesti izraze koji odgovaraju danim prostornim simetrijama KS elektronskih stanja u 2D kristalnoj rešetki. Sve naše veličine u okomitom smjeru na 2D ravnine definirane su zato na intervalu  $z \in [-L/2, L/2]$ , odnosno mogu se raspisati preko vektora recipročne rešetke  $G_z = \frac{2\pi n}{L}$ ;  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Drugim riječima, sve veličine formalno su periodične u  $z$  smjeru s periodom  $L$ . S druge strane, unutar intervala  $L$  u  $z$  smjeru ne postoji translacijska simetrija. Zato veličine koje ovise o dvije koordinate neće ovisiti samo o razlici koordinata  $z - z'$ , nego će ovisiti o obje koordinate  $z$  i  $z'$ .

## C.1 Prikaz polarizabilnosti

U prvom koraku izdvajamo  $z$  smjer od koordinata koje odgovaraju  $x - y$  ravnini. Fourierov transformat ireducibilne polarizabilnosti može se izraziti u obliku koji je periodičan s periodom  $L$  u  $z$ -smjeru,

$$\begin{aligned} \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{L} \sum_{G_z G'_z} e^{iG_z z - iG'_z z'} \\ &\times \int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \frac{d\mathbf{Q}'}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{Q}\boldsymbol{\rho}} e^{-i\mathbf{Q}'\boldsymbol{\rho}'} \chi_{G_z G'_z}^0(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', \omega), \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

pri čemu je inverzni Fourierov transformat dan s

$$\begin{aligned} \chi_{G_z G'_z}^0(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', \omega) &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dz dz' e^{-iG_z z + iG'_z z'} \\ &\times \int_S d\boldsymbol{\rho} d\boldsymbol{\rho}' e^{-i\mathbf{Q}\boldsymbol{\rho}} e^{i\mathbf{Q}'\boldsymbol{\rho}'} \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Ovdje je  $\mathbf{Q} = (Q_x, Q_y)$  2D valni vektor koji poprima bilo koju vrijednost. Uz ovakvu konstrukciju, dakle,  $\chi^0$  je potpuno periodična funkcija u varijablama  $z$  i  $z'$  s periodom  $L$ . U  $x - y$  ravnini  $\chi^0$  je općenito nelokalna funkcija.

Kao što se vidi iz izraza (A.11), vodeći doprinos polarizabilnosti (elektron-šupljina propagator) dan je preko jednočestičnih KS elektronskih stanja koja karakteriziraju 2D-cry. Ta stanja zadovoljavaju Blochov teorem. Odnosno, koristeći 2D Blochove funkcije 3.29, polarizabilnost se u vodećem redu može izraziti u obliku

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} \int_{\text{s.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{C.18})$$

gdje se integracija  $d\mathbf{Q}$  može razdvojiti na integraciju unutar prve 2D Brillouinove zone i sumu po vektorima recipročne rešetke,

$$\int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \equiv \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} \int_{\text{s.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2}, \quad (\text{C.19})$$

gdje suma po  $\mathbf{G}_{\parallel}$  u izrazu (C.19) označava sumu po vektorima 2D recipročne rešetke.

Matrični elementi polarizabilnosti  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega)$  dani su s

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{2}{\Omega} \sum_{nm} \sum_{\mathbf{K} \in \text{S.B.Z}} (f_{n\mathbf{K}} - f_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}) \\ &\times \frac{\rho_{n\mathbf{K}, m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}(\mathbf{G}) \rho_{n\mathbf{K}, m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{G}')}{\hbar\omega + E_{n\mathbf{K}} - E_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} + i\gamma \text{sgn}(E_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} - E_{n\mathbf{K}})}, \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

pri čemu je Fourierov transformat gustoće naboja (matrični element) definiran kao

$$\rho_{n\mathbf{K}, m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \phi_{n\mathbf{K}}^*(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \phi_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}(\mathbf{r}). \quad (\text{C.21})$$

## C.2 Prikaz interakcije

Kulonsku interakciju također se može prikazati u obliku koji je prilagođen geometriji problema. Krećemo od parcijalnog 2D Fourierovog transformata koji je dan s

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{Q}(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}')} V(\mathbf{Q}, z, z'), \quad (\text{C.22})$$

gdje je

$$V(\mathbf{Q}, z, z') = \frac{2\pi}{|\mathbf{Q}|} e^{-|\mathbf{Q}||z-z'|}. \quad (\text{C.23})$$

Međutim, ako želimo kulonsku interakciju ograničiti na interval  $z, z' \in [-L/2, L/2]$ , onda se, kao i u Dodatku C.1 za  $\chi^0$ , može uvesti njen prikaz preko vektora recipročne rešetke  $G_z$ ,

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{L} \sum_{G_z G'_z} e^{iG_z z - iG'_z z'} \int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{Q}(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}')} V_{G_z G'_z}(\mathbf{Q}), \quad (\text{C.24})$$

gdje je

$$V_{G_z G'_z}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dz dz' e^{-iG_z z} V(\mathbf{Q}, z, z') e^{iG'_z z'}. \quad (\text{C.25})$$

Izraz (C.24) može se zapisati u potpunosti preko 3D Fourierovog transformata u obliku

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} V_{G_z G'_z}(\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}) \delta_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}'_{\parallel}}, \quad (\text{C.26})$$

gdje se matricni element zbog translacijske simetrije u  $x - y$  ravninama može kraće napisati kao

$$V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}) = V_{G_z G'_z}(\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}) \delta_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}'_{\parallel}}, \quad (\text{C.27})$$

Tako izraz (C.26) možemo napisati i u obliku danom s

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}). \quad (\text{C.28})$$

Koristeći sada izraze (C.23) i (C.25) te izraz za matricne elemente (C.27) dobivamo konačni izraz prilagođen geometriji problema za matricne elemente kulonske interakcije,

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}) &= V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{3D}(\mathbf{Q}) - p_{G_z} p_{G'_z} \frac{4\pi(1 - e^{-|\mathbf{Q}+\mathbf{G}_{\parallel}|L})}{|\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}| L} \\ &\times \frac{|\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}|^2 - G_z G'_z}{(|\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}|^2 + G_z^2)(|\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}|^2 + G_z'^2)} \delta_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}'_{\parallel}}, \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

gdje je

$$V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{3D}(\mathbf{Q}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{Q} + \mathbf{G}|^2} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}, \quad (\text{C.30})$$

doprinos koji odgovara kulonskoj interakciji u 3D sustavima. U izrazu (C.29)  $p_{G_z} = (-1)^n$ , i gdje je, kao što je već napomenuto,  $G_z = 2\pi n/L$ ;  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

### C.3 Prikaz zasjenjene interakcije

Zasjenjena kulonska interakcija  $W_0$  u ovom radu računata je preko Dysonove jednadžbe,

$$W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \chi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) W_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \omega), \quad (\text{C.31})$$

gdje je  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  gola interakcija raspravljena u Dodatku C.2, a  $\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  vodeći doprinos polarizabilnosti raspravljen u Dodatku C.1.

Fourierov transformat zasjenjene kulonske interakcije  $W_0$  općenito je dana s

$$W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega). \quad (\text{C.32})$$

Koristeći izraze za transformate polarizabilnosti (C.20) i gole interakcije (C.32) zasjenjena interakcija može se prikazati u obliku Dysonove jednadžbe,

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) = V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}) + \sum_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2} V_{\mathbf{G}\mathbf{G}_1}(\mathbf{Q}) \chi_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2}^0(\mathbf{Q}, \omega) W_{\mathbf{G}_2\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{C.33})$$

pri čemu sume uključuju vektore recipročne rešetke. Matrični elementi  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0$  i  $V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  dani su pak izrazima (C.18) i (C.29).

Izraz (C.33) može se zapisati i u obliku danom s

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\mathbf{G}_1} \mathcal{E}_{\mathbf{G}\mathbf{G}_1}^{-1}(\mathbf{Q}, \omega) V_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}), \quad (\text{C.34})$$

pri čemu je matrica dielektrične funkcije dana s

$$\mathcal{E}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \sum_{\mathbf{G}_1} V_{\mathbf{G}\mathbf{G}_1}(\mathbf{Q}) \chi_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega). \quad (\text{C.35})$$

#### C.4 Prikaz Greenove funkcije

Uz pomoć izraza za zasjenjenu interakciju moguće je izvesti i izraze za vlastitu energiju i Greenovu funkciju elektrona u okviru GW aproksimacije. Krećemo od 'exchange' (Fockovog) doprinosu vlastitoj energiji  $\Sigma^X$ . Koristeći svojstva periodičnosti 2D Blochovih stanja (3.31), uz Fourierov transformat gole interakcije dan s izrazom (C.28), Fockov član,

$$\Sigma_n^X = - \sum_m f_m \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_n^*(\mathbf{r}_1) \psi_m^*(\mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_m^*(\mathbf{r}_2) \psi_n^*(\mathbf{r}_2), \quad (\text{C.36})$$

se može izraziti preko Fourierovih transformata, odnosno preko već izvedenih matičnih elemenata za transformat gustoće (C.21) (nabojni vrh) i голу interakciju (C.29),

$$\begin{aligned} \Sigma_{n\mathbf{K}}^X &= -\frac{1}{L} \sum_m \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \\ &\times f_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \rho_{n\mathbf{K}, m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{G}) V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}) \rho_{n\mathbf{K}, m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}(\mathbf{G}'). \end{aligned} \quad (\text{C.37})$$

Dobivanje izraza za član korelacijske vlastite energije  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^C(\omega)$  je nešto komplikiranije jer sadrži korelacijski propagator  $\Gamma_0$ . On, naime, ne zadovoljava općenito isti oblik Fourierovog transformata kao zasjenjena kulonska interakcija (C.32). Ipak, može se pokazati da njegov oblik ipak postaje isti u kristalima koji imaju inverznu simetriju. Ako u izrazu

$$\begin{aligned} \Sigma_n^{C,0}(\omega) &= - \sum_m \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \\ &\times [(1 - f_m) \psi_n^*(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_1) \Gamma_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \omega - E_m) \psi_m^*(\mathbf{r}_2) \psi_n(\mathbf{r}_2) \\ &- f_m \psi_n^*(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_1) \Gamma_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, E_m - \omega) \psi_m^*(\mathbf{r}_2) \psi_n(\mathbf{r}_2)], \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

napravimo zamjenu varijabli  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  i  $\mathbf{r}' \rightarrow -\mathbf{r}'$ , onda se on svodi na

$$W_0(-\mathbf{r}, -\mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega). \quad (\text{C.39})$$

Nadalje, izraz (C.39) nakon zamjene varijabli  $\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{Q} \rightarrow -\mathbf{G}, -\mathbf{G}', -\mathbf{Q}$  postaje

$$W_0(-\mathbf{r}, -\mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} W_{-\mathbf{G}, -\mathbf{G}'}^0(-\mathbf{Q}, \omega). \quad (\text{C.40})$$



Odnosno, za kristale s centrom inverzije vrijedi

$$W_0(-\mathbf{r}, -\mathbf{r}', \omega) = W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) . \quad (\text{C.41})$$

Ako sada usporedimo koeficijente u izrazima (C.32) i (C.40) vidimo da vrijedi

$$W_{-\mathbf{G}, -\mathbf{G}'}^0(-\mathbf{Q}, \omega) = W_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (\text{C.42})$$

U sljedećem koraku želimo korelacijski propagator  $\Gamma_0$  prikazati uz pomoć spektralne funkcije. Uz sljedeće svojstvo za dva kompleksna broja  $\alpha$  i  $z$

$$\text{Im}(\alpha z + \alpha z^*) = (z + z^*) \text{Im}\alpha = z \text{Im}\alpha + z^* \text{Im}\alpha, \quad (\text{C.43})$$

gdje će ulogu  $\alpha$  imati kompleksna funkcija  $W_0$ , a  $z$  eksponencijalna funkcija. Tako iz izraza (C.42) slijedi

$$\begin{aligned} \text{Im}W_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \\ &\times e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \text{Im}W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) . \end{aligned} \quad (\text{C.44})$$

Spektralna funkcija se može sada napisati u obliku

$$\begin{aligned} S_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \\ &\times e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) , \end{aligned} \quad (\text{C.45})$$

gdje je matrica spektralne funkcije dana s

$$S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (\text{C.46})$$

Konačno, koristeći izraz (C.44), možemo izraziti korelacijski propagator u željenom obliku preko Fourierovih transformata,

$$\begin{aligned}\Gamma_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \\ &\times e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega),\end{aligned}\quad (\text{C.47})$$

gdje je

$$\Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) = \int_0^\infty d\omega' \frac{S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega')}{\omega - \omega' + i\delta}.\quad (\text{C.48})$$

Sada imamo sve elemente potrebne da bismo korelacijsku vlastitu energiju mogli izraziti na isti naćin kao i Fockov doprinos vlastitoj energiji  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^X$  u izrazu (C.37). Uviřtavanjem 2D Blochovih funkcija u izraz (C.38) i uz koriřtenje svojstva da se korelacijski operator moųe napisati preko matrićnih elemenata (C.48), korelacijsku vlastitu energiju moųemo napisati u obliku

$$\begin{aligned}\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{C},0}(\omega) &= \frac{1}{L} \sum_m \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \rho_{n\mathbf{K},m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{G}) \rho_{n\mathbf{K},m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}(\mathbf{G}') \\ &\times [(1 - f_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}) \Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega - E_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}) \\ &- f_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} \Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, E_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} - \omega)].\end{aligned}\quad (\text{C.49})$$

Uz izvedene izraze za Fockov i korelacijski doprinos vlastitoj energiji, (C.37) i (C.49), sada moųemo izraziti i Greenovu funkciju elektrona danih KS Blochovim stanjima. Odnosno, za elektron u vrpci  $n$  s valnim vektorom  $\mathbf{K}$  dobivamo

$$G_{n\mathbf{K}}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_{n\mathbf{K}} + E_{n\mathbf{K}}^{\text{XC}} - \Sigma_{n\mathbf{K}}^X - \Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{C},0}(\omega)},\quad (\text{C.50})$$

gdje je  $E_{n\mathbf{K}}$  energija KS Blochovog stanja. Budući da ova energija u okviru DFT raćuna ukljućuje i doprinose korelacija  $E_{n\mathbf{K}}^{\text{XC}}$ , njih treba oduzeti kako se ne bi dvos-  
truko brojali, jednom kroz DFT raćun, a drugi puta preko ovdje izvedenih vlastitih energija  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^X$  i  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{C},0}(\omega)$ .

## Dodatak D Uloga S-cry na elektronska svojstva

U ovom dodatku izvest ćemo izraz za zasjenjenu interakciju u 2D-cry kada se u nju uključi doprinos podloge (S-cry). Sam izvod ima dosta sličnosti s onim danim u Dodatku C.3, budući da u oba slučaja koristimo RPA aproksimaciju za opis zasjenjenja, odnosno GW aproksimaciju za izračun elektronskih svojstava.

Bitni novi element u računanju zasjenjenja zbog S-cry je da ćemo morati eksplicitno uzeti u obzir prostornu ovisnost zasjenjenje interakcije u smjeru  $z$  zato što je polarizabilnost S-cry ograničena samo na ravninu podloge. Udaljenost između ravnine S-cry i 2D-cry označavano s  $\Delta$ .

### D.1 Doprinos podloge (S-cry) vlastitoj energiji

Kao što je već ukratko bilo opisano unutar samog rada, ulogu podloge može se uzeti u obzir kroz njen doprinos goljoj interakciji  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  kada u sustavu nema podloge,

$$V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Delta V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (\text{D.51})$$

gdje  $\Delta V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  predstavlja induciranu kulonsku interakciju zbog pobuđenja elektronskih stupnjeva slobode ili fonona na površini podloge.

Koristeći sada novu kulonsku interakciju  $V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , koja uključuje i doprinos podloge, Dysonova jednačba za zasjenjenu kulonsku interakciju u integralnom obliku poprima oblik dan s

$$W_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \chi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) W_S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \omega). \quad (\text{D.52})$$

Vrijedi primijetiti kako se formalno ovaj izraz ne razlikuje se od izraza (C.31). Fizička razlika je što izraz (D.52) kroz  $V_S$  sada uključuje efekte podloge.  $W_S$ , dakle, opisuje zasjenjenu interakciju za problem podloge (S-cry) i 2D-poluvodiča (2D-cry).

Nakon što se gola interakcija  $V$  zamijeni s  $V_S$ , izvod izraza za vlastitu energiju elektronskih stanja u 2D-poluvodiču po ničem se formalno ne razlikuje od onoga u Dodatku C.4. Zasjenjenu kulonsku interakciju  $W_S$  danu izrazom (D.51) pogodno je izraziti preko spektralne funkcije  $S_S$

$$W_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int_0^\infty d\omega' \left\{ \frac{S_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega')}{\omega - \omega' + i\gamma} - \frac{S_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega')}{\omega + \omega' - i\gamma} \right\}, \quad (\text{D.53})$$

gdje je spektralna funkcija dana s

$$S_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} W_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \theta(\omega). \quad (\text{D.54})$$

Ova spektralna funkcija određena je spektrom elektronskih pobuđenja unutar kompozita (2D-cry + S-cry).

Vlastita energija opet se može prikazati kao i u Dodatku C.4 kao suma Fockovog doprinosa i korelacijskog doprinosa,

$$\Sigma_{XC}^S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \Sigma_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \Sigma_C^S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (\text{D.55})$$

gdje se Fockov doprinos računa uz голу interakciju,

$$\Sigma_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\sum_m f_m \phi_m(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \quad (\text{D.56})$$

a korelacijski doprinos uključuje zasjenjenje,

$$\begin{aligned} \Sigma_C^S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \sum_m \phi_m(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') \\ &\times \left\{ (1 - f_m) \Gamma_S(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega - E_m) - f_m \Gamma_S(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E_m - \omega) \right\}, \quad (\text{D.57}) \end{aligned}$$

Kao i prije, korelacijski propagator može se prikazati preko odgovarajuće spektralne funkcije,

$$\Gamma_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int_0^\infty d\omega' \frac{S_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega')}{\omega - \omega' + i\delta}. \quad (\text{D.58})$$

Kao što se vidi iz izraza (D.57), efekti polarizacije podloge sadržani su u korelacijskom propagatoru  $\Gamma_S$  i kroz tu veličinu doprinose korelacijskom doprinosu vlastitoj energiji  $\Sigma_C^S$ .

## D.2 Prikaz interakcije $V_S$ u ravnini S-cry

U Dodatku D.1 izveli smo izraze za vlastitu energiju elektrona kada promatrani sustav uključuje 2D-cry i S-cry. Međutim, eksplicitne izraze za induciranu interakciju  $\Delta V_S$ , odnosno kako S-cry mijenja interakciju  $V \rightarrow V_S$  nismo razmatrali, što ćemo učiniti ovdje.

Aproksimaciju za interakciju  $V_S$  dobivamo na potpuno analogan način (RPA aproksimacija) kao i za zasjenjenu interakciju  $W_0$  raspravljen u Dodatku C.3. Krećemo od integralne forme Dysonovu jednadžbe,

$$V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \chi_0^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) V_S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \omega), \quad (\text{D.59})$$

gdje  $\chi_0^S$  označava vodeći doprinos polarizabilnosti koji dolazi od S-cty. Drugim riječima, potrebno je prvo izračunati ovu veličinu, iz koje onda slijedi  $V_S$  unutar i izvan S-cry.

Pretpostavljamo da se 2D sloj podloge nalazi u prostoru na položaju  $z = -\Delta$ . Budući da su elektron-šupljina parovi ograničeni na ravninu u kojoj se nalazi S-cry, parcijalni Fourierov transformat polarizabilnosti može se napisati u obliku danom s

$$\chi_0^S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(z + \Delta) \delta(z' + \Delta) \int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{Q}(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}')} \chi_0^S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{D.60})$$

gdje je

$$\chi_0^S(\mathbf{Q}, \omega) = L_S \chi_{\mathbf{G}=0\mathbf{G}'=0}^{0,S}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{D.61})$$

U izrazu (D.60) eksplicitno je uzeto u obzir da je polarizabilnost ograničena na ravninu S-cry. Drugim riječima, eksplicitno je uzeto u obzir da je izvor zasjenjenje interakcije  $V_S$  površinski.

Matrični elementi površinske ireducibilne polarizabilnosti  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{0,S}$  imaju zapravo potpuno istu formu kao u izrazu (C.20). Jedina razlika je što parametri, odnosno KS valne funkcije  $\phi_{n\mathbf{K}}$  i energije  $E_{n\mathbf{K}}$ , odgovaraju kristalnoj strukturi S-cry, a ne 2D-cry. U izrazu (D.61)  $L_S$  predstavlja konstantu ćelije u  $z$  smjeru pri računanju KS valnih funkcija za S-cry.

Sada punu polarizabilnost koja odgovara podlozi,

$$\chi_S(\mathbf{Q}, \omega, z, z') = \chi_S(\mathbf{Q}, \omega) \delta(z + \Delta) \delta(z' + \Delta), \quad (\text{D.62})$$

možemo opisati RPA aproksimacijom,

$$\chi_S(\mathbf{Q}, \omega) = \chi_0^S(\mathbf{Q}, \omega) / \epsilon_{2D}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (\text{D.63})$$

gdje

$$\epsilon_{2D}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - v_Q \chi_0^S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{D.64})$$

predstavlja 2D dielektričnu funkciju, a  $v_Q$  odgovara Fourierovom transformatu 2D kulonske interakcije. Naime, pretpostavljajući da je sustav homogen u  $x - y$  ravnini, interakcija  $V_S$  zadovoljava iste Fourierove transformacije kao gola kulonska interakcija dana s izrazom (C.22),

$$V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{Q}(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}')} V_S(\mathbf{Q}, \omega, z, z'). \quad (\text{D.65})$$

Odnosno, kombiniranjem izraza (C.22), (D.60) i (D.65), Dysonova jednadžba (D.59) se može prikazati u algebarskoj formi,

$$V_S(\mathbf{Q}, \omega, z, z') = V(\mathbf{Q}, z, z') + V(\mathbf{Q}, z, -\Delta) \chi_0^S(\mathbf{Q}, \omega) V_S(\mathbf{Q}, \omega, -\Delta, z'). \quad (\text{D.66})$$

Posebice, za  $z = z' = -\Delta$  vrijedi

$$v_Q = V(\mathbf{Q}, -\Delta, -\Delta) = \frac{2\pi}{|\mathbf{Q}|}, \quad (\text{D.67})$$

kao i

$$V_{-\Delta}^S(\mathbf{Q}, \omega) = V_S(\mathbf{Q}, \omega, -\Delta, -\Delta), \quad (\text{D.68})$$

Dakle, za čisti 2D problem, odnosno za  $z = z' = -\Delta$ , izraz (D.66) možemo napisati u skraćenom obliku za zasjenjenje unutar S-cry danom s

$$V_{-\Delta}^S(\mathbf{Q}, \omega) = v_Q + v_Q \chi_0^S(\mathbf{Q}, \omega) V_{-\Delta}^S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{D.69})$$

Ako sada uvedemo propagator površinskih pobuđenja definiran kao

$$D(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1 - \epsilon_{2D}(\mathbf{Q}, \omega)}{\epsilon_{2D}(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad (\text{D.70})$$

2D izraz (D.69) možemo napisati i u sljedećem vrlo jednostavnom obliku,

$$V_{-\Delta}^S(\mathbf{Q}, \omega) = v_Q + v_Q D(\mathbf{Q}, \omega). \quad (\text{D.71})$$

Lako je sada vidjeti kako izraz (D.69) u potpunosti odgovara izrazu (D.63). Odnosno, drugi izraz odgovara RPA seriji za polarizabilnost S-cry, a prvi RPA seriji za interakciju unutar S-cry.

### D.3 Prikaz interakcije $V_S$ izvan ravnine S-cry

Budući da nas zanima utjecaj S-cry na interakciju u 2D-cry, potrebno je još izvesti kako S-cry zasjenjena interakcija  $V_S$ , razmatrana u Dodatku D.2, ovisi o koordinatama u  $z$ -smjeru. Dakle, pri definiranju nove interakcije  $V_S$  za 2D-cry zbog S-cry moramo eksplicitno voditi obzira o tome da nema translacijske simetrije u  $z$ -smjeru jer je polarizabilnost S-cry ograničena na S-cry ravninu.

Može se pokazati za induciranu kulonsku interakciju, uvedenu u izrazu (D.51), da općenito vrijedi

$$\Delta V_S(\mathbf{Q}, \omega, z, z') = \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 V(\mathbf{Q}, z, z_1) \chi_S(\mathbf{Q}, \omega, z_1, z_2) V(\mathbf{Q}, z_2, z'). \quad (\text{D.72})$$

Uz pomoć izraza (C.23) i (D.62), izraz (D.72) možemo iskoristiti kao bismo opisali ponašanje inducirane interakcije zbog S-cry u području  $z, z' > -\Delta$ . Tako se dobiva slijedeća ovisnost,

$$\Delta V_S(\mathbf{Q}, \omega, z, z') = v_Q^2 \chi_S(\mathbf{Q}, \omega) e^{-2|\mathbf{Q}|\Delta} e^{-|\mathbf{Q}|(z+z')}. \quad (\text{D.73})$$

Ako radi kraćeg pisanja uvedemo supstituciju

$$\Delta V(\mathbf{Q}, \omega) = v_Q^2 \chi_S(\mathbf{Q}, \omega) e^{-2|\mathbf{Q}|\Delta} = v_Q D(\mathbf{Q}, \omega) e^{-2|\mathbf{Q}|\Delta}, \quad (\text{D.74})$$

gdje je  $D$  propagator površinskih pobuđenja (D.70), i primijetimo da inducirana i gola kulonska interakcija imaju ista svojstva periodičnosti, za Fourierov transformat dobivamo izraz

$$\Delta V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{Q}(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}')} \Delta V(\mathbf{Q}, \omega) e^{-|\mathbf{Q}|(z+z')}. \quad (\text{D.75})$$

Induciranu interakciju, koristeći svojstva periodičnosti problema, možemo prikazati u zapisu preko inverznih vektora rešetke, upravo kao i u slučaju gole interakcije dane izrazom (C.24),

$$\begin{aligned} \Delta V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{L} \sum_{G_z G'_z} e^{iG_z z - iG'_z z'} \int \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{Q}(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}')} \\ &\times \Delta V_S(\mathbf{Q}, \omega) F_{G_z}(\mathbf{Q}) F_{G'_z}^*(\mathbf{Q}), \end{aligned} \quad (\text{D.76})$$

gdje smo uveli form faktor definiran s

$$\begin{aligned} F_{G_z}(\mathbf{Q}) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-L/2}^{L/2} dz e^{-iG_z z - Qz} \\ &= \frac{2p_{G_z}}{\sqrt{L}} \frac{\sinh(QL/2)}{Q + iG_z}. \end{aligned} \quad (\text{D.77})$$

Izraz za induciranu interakciju analogan izrazu (C.28) za голу interakciju dan je s

$$\Delta V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r} - i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \Delta V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{D.78})$$

gdje su matrični elementi inducirane kulonske interakcije dani s

$$\Delta V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) = \Delta V_S(\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}, \omega) F_{G_z}(\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}) F_{G'_z}^*(\mathbf{Q} + \mathbf{G}_{\parallel}) \delta_{\mathbf{G}_{\parallel}\mathbf{G}'_{\parallel}}. \quad (\text{D.79})$$



Fourierov transformat interakcije (D.51) dan je s

$$V_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int_{\text{s.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{D.80})$$

pri čemu su matični elementi gole, inducirane i sumirane interakcije  $V_S$  dani s

$$V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) = V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{Q}) + \Delta V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (\text{D.81})$$

i pri čemu je  $V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  dan izrazom (C.29).

Još jednom vrijedi naglasiti, kako izraz (D.80) predstavlja interakciju koja je geometrijom problema ograničena na područje  $z \in [-L/2, L/2]$ . Ona u sebi sadrži efekte koji dolaze jedino od podloge, odnosno S-cry.

#### D.4 Zasjenjena interakcija: 2D-cry i S-cry

Kako bismo izračunali zasjenjenu interakciju u 2D-cry, a kada u sustavu postoji S-cry, potrebno je jedino голу interakciju  $V$  zamijeniti s interakcijom  $V_S$  u postupku koji potpuno analogan onome opisanome u Dodatku C.3. Kao i u slučaju s  $W^0$  za 2D-cry, dakle, i u problemu 2D-cry + S-cry, zasjenjene se dobiva rješavanjem Dysonove jednadžbe.

Kada se iskoriste izrazi (C.20) i (D.80), dolazimo do jednostavnog izraza u obliku Dysonove jednadžbe za matične elemente zasjenjene kulonske interakcije,

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) = V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) + \sum_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2} V_{\mathbf{G}\mathbf{G}_1}^S(\mathbf{Q}) \chi_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2}^0(\mathbf{Q}, \omega) W_{\mathbf{G}_2\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega). \quad (\text{D.82})$$

$\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0$  i  $V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S$  su matični elementi dani izrazima (C.18) i (D.81).

Sada kada su izračunati matični elementi zasjenjene interakcije  $W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S$ , lako je izraziti vlastitu energiju elektrona. Naime, odgovarajući izrazi su već izvedeni, (D.55), (D.57) i (D.58), i jedino što treba napraviti je zamijeniti jednu zasjenjenu interakciju drugom,

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{Q}, \omega) \rightarrow W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (\text{D.83})$$

Točnije, za korelacijsku vlastitu energiju za elektrone unutar 2D-cry dobiva se izraz

$$\begin{aligned} \Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{C,S}}(\omega) &= \frac{1}{L} \sum_m \int_{\text{S.B.Z.}} \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^2} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \rho_{n\mathbf{K}, m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}^*(\mathbf{G}) \rho_{n\mathbf{K}, m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}(\mathbf{G}') \\ &\times \left\{ (1 - f_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}) \Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega - E_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}}) \right. \\ &\left. - f_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} \Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, E_{m\mathbf{K}+\mathbf{Q}} - \omega) \right\} , \end{aligned} \quad (\text{D.84})$$

gdje je

$$\Gamma_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) = \int_0^\infty d\omega' \frac{S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega')}{\omega - \omega' + i\delta} . \quad (\text{D.85})$$

Spektralna funkcija koja je dana elektronskim pobuđenjima u 2D-cry uz efekte zasjenjenja S-cry dana je s

$$S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^S(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (\text{D.86})$$

Fockov doprinos  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{X}}$  ne ovisi o zasjenjenju, tako da ostaje nepromijenjen u odnosu na izraz (C.37).

Greenova funkcija za Blochova stanja u 2D-cry dana je s

$$G_{n\mathbf{K}}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_{n\mathbf{K}} + E_{n\mathbf{K}}^{\text{XC}} - \Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{X}} - \Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{C,S}}(\omega)} , \quad (\text{D.87})$$

pri čemu su efekti podloge sadržani jedino u  $\Sigma_{n\mathbf{K}}^{\text{C,S}}$ .

## Bibliography

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] J. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature* **446**, 60 (2007).
- [3] S. H. Mir, V. K. Yadav, J. K. Singh, Recent Advances in the Carrier Mobility of Two-Dimensional Materials: A Theoretical Perspective, *ACS Omega* **5**, 14203 (2020).
- [4] D. Qiu, C. Gong, S. Wang, M. Zhang, C. Yang, X. Wang, J. Xiong, Recent Advances in 2D Superconductors, *Advanced Materials* **33**, 2006124 (2021).
- [5] H. Jiang, L. Zheng, Z. Liu, X. Wang, Two-dimensional materials: From mechanical properties to flexible mechanical sensors, *InfoMat* **2**, 1077 (2020).
- [6] H. Tian *et al.*, High Thermal Conductivity 2D Materials: From Theory and Engineering to Applications, *Advanced Materials Interfaces* **9**, 2200409 (2022).
- [7] P. Kumbhakar, C. C. Gowda, C. S. Tiwary, Advance Optical Properties and Emerging Applications of 2D Materials, *Frontiers in Materials* **8**, 721514 (2021).
- [8] T. Mueller, E. Malic, Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors, *npj 2D Mater. Appl.* **2**, 29 (2018).
- [9] T. Low, A. Chaves, J. D. Caldwell, A. Kumar, N. X. Fang, P. Avouris, T. F. Heinz, F. Guinea, L. Martin-Moreno, F. Koppens, Polaritons in layered two-dimensional materials, *Nature Mater.* **16**, 182 (2017).
- [10] G. Zhang, S. Huang, A. Chaves, C. Song, V. O. Ozcelik, T. Low, H. Yan, Infrared fingerprints of few-layer black phosphorus , *Nat. Commun.* **8**, 14071 (2017).
- [11] S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, A. Luce, W. Fan, K. Liu, J. Zhou, Y-S. Huang, C-H. Ho, J. Yan, D. F. Ogletree, S. Aloni, J. Ji, S. Li, J. Li, F. M. Peeters, J. Wu, Monolayer behaviour in bulk ReS<sub>2</sub> due to electronic and vibrational decoupling, *Nat. Commun.* **5**, 3252 (2014).

- [12] M. R. Molas, K. Nogajewski, A. O. Slobodeniuk, J. Binder, M. Bartosa, M. Potemski, The optical response of monolayer, few-layer and bulk tungsten disulfide, *Nanoscale* **9**, 13128 (2017).
- [13] Y. L. Huang, Y. Chen, W. Zhang, S. Y. Quek, C. Chen, L-J. Li, W-T. Hsu, W-H. Chang, Y. J. Zheng, W. C. Andrew, T. S. Wee, Bandgap tunability at single-layer molybdenum disulphide grain boundaries, *Nat. Commun.* **6**, 6298 (2015).
- [14] C. Wang, Q. He, U. Halim, Y. Liu, E. Zhu, Z. Lin, H. Xiao, X. Duan, Z. Feng, R. Cheng, N. O. Weiss, G. Ye, Yun-Chiao Huang, H. Wu, H-C. Cheng, I. Shakir, L. Liao, X. Chen, W. A. Goddard, Y. Huang, X. Duan, Monolayer atomic crystal molecular superlattices, *Nature* **555**, 231 (2018).
- [15] A. Raja, A. Chaves, J. Yu, G. Arefe, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. C. Berkelbach, P. Nagler, C. Schüller, T. Korn, C. Nuckolls, J. Hone, L. E. Brus, T. F. Heinz, D. R. Reichman, A. Chernikov, Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials, *Nat. Commun.* **8**, 15251 (2017).
- [16] A. Chaves *et al.*, Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials, *npj 2D Mater. Appl.* **4**, 29 (2020).
- [17] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, S. G. Louie, Environmental Screening Effects in 2D Materials: Renormalization of the Bandgap, Electronic Structure, and Optical Spectra of Few-Layer Black Phosphorus, *Nano Lett.* **17**, 4706 (2017).
- [18] Electron energy loss spectrum of graphene from first-principles calculations, H. Nejati, M. Dadsetani, *Micron* Volume 67, December 2014, Pages 30-36
- [19] S. Park, N. Mutz, T. Schultz, S. Blumstengel, A. Han, A. Aljarb, L-J. Li, E. J. W. LisKratovich, P. Amsalem, N. Koch, Direct determination of monolayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> exciton binding energies on insulating and metallic substrates, *2D Mater.* **5**, 025003 (2018).
- [20] L. Waldecker, A. Raja, M. Rosner, C. Steinke, A. Bostwick, R. J. Koch, C. Jozwiak, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Rotenberg, T. O. Wehling, Tony F. Heinz, Rigid Band Shifts in Two-Dimensional Semiconductors through External Dielectric Screening, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 206403 (2019).

- [21] D. Tebbe, M. Schutte, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Stampfer, B. Beschoten, L. Waldecker, Tailoring the dielectric screening in WS<sub>2</sub>–graphene heterostructures, *npj 2D Mater. Appl.* **7**, 29 (2023).
- [22] J. Ryou, Y-S. Kim, S. Kc, K. Cho, Monolayer MoS<sub>2</sub> Bandgap Modulation by Dielectric Environments and Tunable Bandgap Transistors, *Sci. Rep.* **6**, 29184 (2016).
- [23] C. Zhang, A. Johnson, C-L. Hsu, L-J. Li, C-K. Shih, Direct imaging of band profile in single layer MoS<sub>2</sub> on graphite: quasiparticle energy gap, metallic edge states, and edge band bending, *Nano Lett.* **14**, 2443 (2014).
- [24] Y. L. Huang, Y. Chen, W. Zhang, S. Y. Quek, C-H. Chen, L-J. Li, W-T. Hsu, W-H. Chang, Y. J. Zheng, W. Chen, A. T. S. Wee, Bandgap tunability at single-layer molybdenum disulphide grain boundaries, *Nat. Commun.* **6**, 6298 (2015).
- [25] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S-K. Mo, Z. Hussain, Z-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, M. F. Crommie, Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor, *Nature Mater.* **13**, 1091 (2014).
- [26] N. Zibouche, M. Schlipf, F. Giustino, GW band structure of monolayer MoS<sub>2</sub> using the SternheimerGW method and effect of dielectric environment, *Phys. Rev. B* **103**, 125401 (2021).
- [27] M. H. Naik, M. Jain, Substrate screening effects on the quasiparticle band gap and defect charge transition levels in MoS<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 084002 (2018).
- [28] M. Druppel, T. Deilmann, P. Kruger, M. Rohlfing, Diversity of trion states and substrate effects in the optical properties of an MoS<sub>2</sub> monolayer, *Nat. Commun.* **8**, 2117 (2017).
- [29] C. Chen, J. Avila, E. Frantzeskakis, A. Levy, M. C. Asensio, Observation of a two-dimensional liquid of Fröhlich polarons at the bare SrTiO<sub>3</sub> surface, *Nat. Commun.* **6**, 8585 (2015).
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136** B864 (1964).

- [31] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965).
- [32] J. C. Slater, Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [33] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [35] P. Giannozzi *et al.*, Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *J. Phys.: Condens.Matter*, 465901 (2017).
- [36] D. Galli, Magnetic fields in star-forming regions: theoretical aspects, Dense molecular gas around protostars and in galactic nuclei: European workshop on astronomical molecules 2004 , edited by Baan and Hagiwara, Springer (2004), str. 43-51.
- [37] P. Giannozzi (1996), B.pz-vbc.UPF, N.pz-vbc.UPF.
- [38] D. R. Hamann, Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013), W.UPF, S.UPF.
- [39] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998), Mo-pz-hgh.UPF, S-pz-hgh.UPF.
- [40] P. Giannozzi (1990), C.pz-vbc.UPF.
- [41] V. Despoja, T. Djordjević, L. Karbunar, I. Radović, Z. L. Mišković, Ab initio study of the electron energy loss function in a graphene-sapphire-graphene composite system, *Phys. Rev. B* **96**, 075433 (2017).
- [42] V. Despoja, Dinamika i spektroskopija elektronskih pobuđenja u vezanim metalnim slojevima, doktorska disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb, 2008.

- [43] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil, Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nature Photonics* **10**, 262 (2016).
- [44] R. J. P. Román, F. J. R. Costa Costa, A. Zobelli, C. Elias, P. Valvin, G. Cassabois, B. Gil, A. Summerfield, T. S. Cheng, C. J. Mellor, Band gap measurements of monolayer h-BN and insights into carbon-related point defects, *2D Mater.* **8**, 044001 (2021).
- [45] K. Thygesen, Calculating excitons, plasmons, and quasiparticles in 2D materials and van der Waals heterostructures, *2D Mater.* **4**, 022004 (2017).
- [46] H. Henck, D. Pierucci, G. Fugallo, J. Avila, G. Cassabois, Y. J. Dappe, M. G. Silly, C. Chen, B. Gil, M. Gatti, F. Sottile, F. Sirotti, M. C. Asensio, A. Ouerghi, Direct observation of the band structure in bulk hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B*, **95**, 085410 (2017).
- [47] P. Wang *et al.*, Scalable Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Graphene with Giant Bandgap Renormalization, *Advanced materials* **34**, 2201387 (2022).
- [48] W. Ye, D. Winslow, D. Zhang, R. Pandey, Y. K. Yap, Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) Thin Films, *Photonics* **2**, 288 (2015).
- [49] D. Tebbe, M. Schütte, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Stampfer, B. Beschoten, L. Waldecker, Tailoring the dielectric screening in  $\text{WS}_2$ -graphene heterostructures, *npj 2D Materials and Applications* **7**, 29 (2023).
- [50] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer  $\text{MoS}_2$ , *ACS Nano* **4**, 2695 (2010).
- [51] D. Muoi, N. Hieu, H. Phung, H. V. Phuc, B. Amin, B. D. Hoi, N. V. Hieu, L. Nhan, C. Nguyen, P. Le, Electronic properties of  $\text{WS}_2$  and  $\text{WSe}_2$  monolayers with biaxial strain: A first-principles study, *Chemical Physics* **519**, 69 (2019).
- [52] J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiao, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, V. Gusakov, B. K. Tay, Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method), *Applications and materials science* **214**, 1700218 (2017).

- [53] F. Hüser, T. Olsen, K. S. Thygesen, Quasiparticle GW calculations for solids, molecules and two-dimensional materials Phys. Rev. B **87**, 235132 (2013).
- [54] C. Murray, W. Jolie, J. A. Fischer, J. Hall, C. van Efferen, N. Ehlen, A. Grüneis, C. Busse, T. Michely, Comprehensive tunneling spectroscopy of quasifreestanding MoS<sub>2</sub> on graphene on Ir(111), Phys. Rev. B **99**, 115434 (2019).
- [55] X. Liu, I. Balla, H. Bergeron, G. P. Campbell, M. J. Bedzyk, M. C. Hersam, Rotationally Commensurate Growth of MoS<sub>2</sub> on Epitaxial Graphene, ACS nano vol. **10**, 1067 (2016).
- [56] C. Elias, P. Valvin, T. Pelini, A. Summerfield, C. J. Mellor, T. S. Cheng, L. Eaves, C. T. Foxon, P. H. Beton, S. V. Novikov, B. Gil, G. Cassabois, Direct band-gap crossover in epitaxial monolayer boron nitride, Nat. Commun. **10**, 2639 (2019).
- [57] The Chapman-Kolmogorov equations, (20.12.2008), Mathematics Prelims, <http://mathprelims.wordpress.com/2008/12/20/the-chapman-kolmogorov-equations/>, 1. 6. 2013.
- [58] G. D. Mahan, "Many-Particle Physics" (Physics of Solids and Liquids) 3rd ed. (2000).