

# Stabilnost dvodimenzionalnog elektronskog kondenzata s topološki rekonstruiranom dirakovskom vrpcom u okolini Lifshitzove točke

---

Keran, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:217:693682>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Barbara Keran

STABILNOST DVODIMENZIONALNOG  
ELEKTRONSKOG KONDENZATA S TOPOLOŠKI  
REKONSTRUIRANOM DIRAKOVSKOM VRPCOM  
U OKOLINI LIFSHITZOVE TOČKE

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Barbara Keran**

Diplomski rad

**Stabilnost dvodimenzionalnog  
elektronskog kondenzata s topološki  
rekonstruiranom dirakovskom  
vrpcom u okolini Lifshitzove točke**

Voditelj diplomskog rada: izv. prof. dr. sc. Danko Radić

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

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

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

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

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

Zagreb, 2019.

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Danku Radiću na velikodušnom dijeljenju svog vremena i znanja, na strpljenju, neizmjernoj pomoći i mnogobrojnim razgovorima.

Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i podršci kojih nikada nije manjkalo, a naročito ne tijekom studija.

## Sažetak

Unatoč predviđanju da valovi gustoće naboja (eng. charge density waves - CDWs) nastaju isključivo u jednodimenzionalnim ili kvazidimenzionalnim sustavima kao posljedica nestabilnosti uzrokovane periodičkim potencijalom nametnutim na rešetku, zapaženi su i u dvodimenzionalnim materijalima zatvorenih Fermijevih površina. U takvim sustavima objašnjenje nastanka CDW-a nije uvijek moguće dati uvjetom ugnježđenja Fermijeve površine, tj. jednoznačnim preslikavanjem jednog dijela Fermijeve površine na drugi dio, stoga je 2018. godine Kadigrobov sa suradnicima [4] predstavio mehanizam topološke rekonstrukcije elektronske vrpce za paraboličnu disperziju podvrgnutu periodičkom potencijalu kojim se Fermijeva površina transformira iz niza zatvorenih kontura u otvorenu.

Po uzoru na njihovo istraživanje u ovom diplomskom radu razmotren je dvodimenzionalni plin slobodnih elektrona dirakovske linearne disperzije. Nametnuti periodički potencijal vrši topološku rekonstrukciju Fermijeve površine kojom se ona mijenja iz prvotno zatvorene u otvorenu. Posljedično tome mijenja se i jednoelektronski spektar u kojem se javljaju Lifshitzove točke između kojih dolazi do otvaranja pseudoprocijepa. Da bi se ustanovilo postojanje stabilnosti ovakvog dvodimenzionalnog elektronskog kondenzata, izračunana je gustoća stanja koja slijedi nastalu promjenu. Nadalje, određena je energija rekonstruirane vrpce čija je optimizacija dala uvjete na funkcije Fermijeve energije prije i nakon topološke rekonstrukcije. Pomoću njihovih optimalnih vrijednosti, zahvaljujući definiranom skaliranju parametara i varijabli, određena je i optimalna vrijednost valnog vektora vala gustoće naboja, tj. parametra uređenja. Naposljetku, dan je prikaz energije vrpce nakon procesa topološke rekonstrukcije za rezultirajuće optimalne parametre u ovisnosti o parametru širine procijepa.

Ključne riječi: valovi gustoće naboja / grafen / topološka rekonstrukcija Fermijeve površine

# Stability of two-dimensional electron condensate with topologically reconstructed Dirac band in the vicinity of the Lifshitz point

## Abstract

Despite the prediction that charge density waves arise solely in one-dimensional and quasi-one-dimensional systems as a consequence of an instability caused by a periodic potential which is imposed onto the lattice, they are observed in two-dimensional materials with closed Fermi surfaces. Explanation for emergence of charge density waves in these systems cannot always be given by the Fermi surface nesting, that is, unambiguously mapping one part of the Fermi surface onto another. Therefore, in 2018 Kadigrobov *et al.* [4] proposed a mechanism based on a topological reconstruction of the electron band with parabolic dispersion which is subjected to periodic potential causing transformation of the Fermi surface from series of closed contours into the open one.

Pursuing their research in this master's thesis the two-dimensional free electron gas with the Dirac linear dispersion is investigated. Imposed periodic potential causes a topological reconstruction of the Fermi surface and alters it from the initially closed into an open one. Consequently, single-electron spectrum also changes and Lifshitz points emerge. Between them a pseudogap opens. In order to ascertain the existence of stability of this two-dimensional electron condensate, density of states, which follows the resulting transformation, is calculated. Furthermore, the energy of the reconstructed band is determined. Its optimisation gives conditions on Fermi energy functions before and after topological reconstruction. By means of their optimal values, due to defined scaling of parameters and variables, optimal value for the wave vector of the density wave (order parameter) is calculated. Finally, the band energy after the process of topological reconstruction is given for resulting optimal parameters as a function of a gap-width parameter.

Keywords: charge density waves / graphene / topological reconstruction of the Fermi surface

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grafen: povijest i fenomeni</b>	<b>4</b>
2.1	Povijest grafena . . . . .	4
2.2	Fenomeni u grafenu . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Grafen u aproksimaciji čvrste veze</b>	<b>7</b>
3.1	Struktura grafenske kristalne rešetke . . . . .	7
3.1.1	Realna rešetka . . . . .	7
3.1.2	Recipročna rešetka . . . . .	8
3.2	Struktura elektronskih vrpce . . . . .	9
3.3	Razvoj energije oko K-točke . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Topološka rekonstrukcija vrpce</b>	<b>16</b>
4.1	Analiza i topološka rekonstrukcija elektronske vrpce . . . . .	17
4.2	Elektronska gustoća stanja . . . . .	20
4.3	Komentar . . . . .	25
4.4	Energija rekonstruirane vrpce . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>30</b>
	<b>Literatura</b>	<b>31</b>

# 1 Uvod

Za razliku od većine metala i dopiranih poluvodiča čija su pobuđenja na niskim energijama dobro opisana približno slobodnim kvazičesticama koje slijede Schrödingero-  
rovu jednadžbu s hamiltonijanom  $H_S = \frac{p^2}{2m^*}$ , gdje je  $p$  operator elektronskog impulsa, a  $m^*$  efektivna masa, Diracovi materijali su sustavi kondenzirane materije u kojima niskoenergijska fermionska pobuđenja ili kvazičestice prate Diracov hamiltonijan  $H_D = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + mc^2\sigma_z$ , u kojem je efektivna „brzina svjetlosti”  $c$  dana Fermijevom brzinom  $v_F$ , a  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  i  $\sigma_z$  su Paulijeve matrice. Interesantna je činjenica da je kvazičestična disperzija linearna u limesu iščezavajuće mase  $m \rightarrow 0$ , što sa sobom nosi kvalitativne razlike s konvencionalnim materijalima. [1]

Najpoznatiji Diracov materijal zasigurno je grafen, alotropska modifikacija ugljika, čiji nosioci naboja u okolini Fermijeve energije oponašaju relativističke bezmasene čestice svojstava karakterističnih za dvodimenzionalne Diracove fermione. [2]

Ugljik, šesti kemijski element periodnog sustava elemenata ( ${}_6\text{C}$ ), jedan je od temeljnih sastavnica svakog oblika života. Kao i većina elemenata lakših od Co stvoren je u procesima zvjezdane nukleosinteze i ima ključnu ulogu u kemijskoj evoluciji svemira. Zahvaljujući svojoj značajnoj kemijskoj reaktivnosti s atomima drugih kemijskih elemenata i povezivanju atoma međusobno, uvelike je zastupljen u prirodi, krenuvši od znatne količine ugljikova dioksida u atmosferi, preko minerala i gorskih lanaca pa sve do živih organizama. Svoju rasprostranjenost može zahvaliti jedinstvenoj elektronskoj konfiguraciji  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$  koju čine dva elektrona u zatvorenoj  $1s^2$  (helij) ljusci i četiri valentna elektrona raspoređena u jednu  $2s$  i tri  $2p$  orbitale. Budući da valentni elektroni mogu hibridizirati u  $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$  hibridizaciji, ugljik ima veliku raznovrsnost alotropskih modifikacija od kojih su neke: karbonske nanocjevčice, grafit, dijamant, fuleren, amorfni ugljik...

Posebno je interesantan slučaj  $sp^2$  hibridizacije - grafit. Ova hibridizacija kombinira jednu  $s$  i dvije  $p$  atomske orbitale čime nastaju tri ekvivalentne  $sp^2$  orbitale trigonske planarne geometrije, kuta među vezama  $120^\circ$ . Stoga, u ravnini se stvara sloj heksagonske strukture s tri jake kovalentne kemijske  $\sigma$  veze dok preostala  $p$  orbitala usmjerena okomito na ravninu tvori slabu  $\pi$  vezu sa susjednim atomima, daje delokalizirani elektron i time čini ovu alotropsku modifikaciju ugljika planarno vodljivom. U grafitu slojevi su međusobno vezani slabim Van der Waalsovima na udaljenosti



0.335 nm što dozvoljava klizanje i lako odvajanje slojeva.

Individualni sloj grafita, u kojemu se atomi ugljika nalaze u rešetki oblika pčelinjeg saća, naziva se grafen. Budući da ima linearnu disperzijsku relaciju na niskim energijama oko točaka doticanja valentne i vodljive vrpce, grafen pripada skupini Diracovih materijala. Kao takav ima neuobičajena fizikalna svojstva. Debljina od samo jednog atoma čini grafen jako tankim, što se pri usporedbi s preostalim dvjema dimenzijama grafenskog lista prihvaća kao kriterij dvodimenzionalnosti. Kako je spomenuto ranije, veze između ugljikovih atoma grafitnog jednosloja iznimno su jake pa je grafen jedan od najčvršćih poznatih dvodimenzionalnih materijala. Karakteriziraju ga i izrazita savitljivost, visoka prozirnost te velika efikasnost termalne i električne vodljivosti.

Poželjna svojstva i potencijalna iskoristivost čine grafen interesantnim za daljnja istraživanja. Rahnejat *et al.* promatrali su kemijski dopirani grafit s interkaliranim kalcijem između slojeva ( $\text{CaC}_6$ ). Skenirajućim tunelirajućim mikroskopom (STM) i spektroskopijom zapazili su stvaranje kalcijeve superrešetke u materijalu i uočili su elektronske nabojne pruge (eng. stripes). Pojavu stripes-a asocijali su s valovima gustoće naboja (eng. charge density waves - CDWs), o kojima će biti nešto više riječi u nastavku, uz napomenu da moduliranje položaja kalcijevih interkalata ne uzrokuje nikakvu deformaciju ugljikove rešetke, do na eksperimentalnu razlučivost instrumenata. [3] Dosad su valovi gustoće naboja bili povezivani isključivo s mogućnosti ugnježđenja Fermijeve površine jednodimenzionalnih i dvodimenzionalnih materijala, tj. da je moguće jedan dio Fermijeve plohe jedinstvenim valnim vektorom preslikati u drugi. Stoga, detekcija CDW-a u dvodimenzionalnim materijalima zatvorenih Fermijevih površina, koji zbog svoje izotropnosti ne mogu zadovoljiti uvjete gniježđenja, zahtijeva razvoj novog modela.

Ideja modela koji su predstavili Kadigrobov *et al.*, a koji se temelji na mehanizmu topološke rekonstrukcije elektronske vrpce u dvodimenzionalnom elektronskom kondenzatu paraboličke disperzije [4] primijenjena je u ovom radu na dvodimenzionalne materijale izotropne Fermijeve površine s dirakovskom disperzijom.

U sljedećem poglavlju dan je povijesni napredak na području istraživanja grafena kao i neki njegovi interesantni fenomeni. U poglavlju 3 promotren je grafen u aproksimaciji čvrste veze uključujući strukturu grafenske kristalne rešetke i strukturu elektronskih vrpca uz pridavanje pozornosti energijama oko točaka rubova 1. Brillouineove zone u kojima se dodiruju vodljiva i valentna vrpca. Nadalje, u

4. poglavlju razmotrena je topološka rekonstrukcija dvodimenzionalne dirakovske vrpce. Uz izračun elektronske gustoće stanja nakon topološkog prijelaza, određena je i energija rekonstruirane vrpce i ustanovljeni su optimalni parametri stabilnosti sustava nakon procesa topološke rekonstrukcije.

## 2 Grafen: povijest i fenomeni

Prije daljnjeg opisa metode novopredstavljenog modela u ovom poglavlju ukratko je dan sažetak interesa znanstvenih istraživanja nad grafenom kroz povijest. Potom, prodiskutirani su neki od zanimljivih fenomena u grafenu uočeni u modernim istraživanjima.

### 2.1 Povijest grafena

Već 1859. godine britanski kemičar Benjamin Brodie izložio je grafit jakim kiselinama produkt čega je nazvao ugljičnom kiselinom. [8] Vjerovao je da je otkrio novi oblik ugljika molekulske mase 33, no kasnije je ustanovljeno da je zapravo opazio grafenske slojeve gusto prekrivene hidroksilnim i epoksidnim skupinama - grafitni oksid. U nastavku istraživanja grafitova oksida, ključno je bilo opisivanje njegove listaste strukture. 1948. godine G. Ruess i F. Vogt uočili su u suspenziji grafitnog oksida pod transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) „naborane pahuljice” debljine svega nekoliko nm. [9] Daljnji rad Ulricha Hofmanna i Hannsa-Petera Boehma 1962. temeljio se na potrazi za najmanjim ostvarivim fragmentima reduciranog grafitova oksida od kojih su neke identificirali kao jednoslojeve. [10] 40 godina kasnije znanstvenim radom Hiroshija Shioyame nedvojbeno su u TEM-u prepoznani grafenski jednoslojevi. [11] U međuvremenu, Boehm je sa suradnicima 1986. godine uveo nomenklaturu i terminologiju za grafitne interkalatne spojeve, među ostalima i za grafen kombinirajući riječ „grafit” sa sufiksom -en koji se odnosi na policiklične aromatske ugljikovodike. [12] Nastojanja da se mehaničkom eksfolijacijom izoliraju tanki filmovi grafita započela su 1990. godine kada je grupa Heinricha Kurza izvjestila o odvajanju optički tankih slojeva grafita prozirnom ljepljivom trakom, no prije 2004. godine nisu dobiveni uzorci tanji od cca. 50 slojeva.

Tada se dogodio veliki pomak na eksperimentalnom području istraživanja grafena. Andre Geim i Konstantin Novoselov sa svojim suradnicima uspjeli su „metodom ljepljive trake” izolirati grafenski monosloj iz „bulk” grafita tako što su odljepljivali gornje slojeve s uzorka i prenosili ih na tanki supstrat silicijeva dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) koji je tek slabo interagirao s grafenom i električno ga izolirao. Time je osigurano dobivanje nabojno neutralnih grafenskih slojeva. Također, proučavajući fizikalna svojstva jednosloja, demonstrirali su veliku mobilnost elektrona u grafenu što je odvelo do

poimanja potencijalnog napretka elektronike njegovom implementacijom. 2010. godine Geim i Novoselov su osvojili Nobelovu nagradu za „prijelomne eksperimente glede dvodimenzionalnog materijala grafena”. [13]

S teorijske strane, grafen kao monosloj grafita proučavan je već 1947. godine. Tada je Phil Wallace proveo prve račune za strukturu elektronske vrpce i Brillouinovih zona jednog sloja grafita u aproksimaciji čvrste veze (eng. tight binding approximation - TBA). Uz to, izračunao je i broj slobodnih elektrona, te grafensku električnu vodljivost čime je udario dobre temelje za razumijevanje električnih svojstava „bulk” grafita. [14] Nadalje, Gordon Semenoff (1984.) [15] i Duncan Haldane (1988.) [16] uvidjeli su iskoristivost grafena kao dobrog analogona za (2+1)-dimenzionalne sustave u okviru kvantne elektrodinamike (eng. quantum electrodynamics - QED) na temelju čega su razvijali teorijske modele anomalnih fenomena zapaženih u QED sustavima. U najaktualnijim istraživanjima ističu se radovi Tsuneya Anda i Mildred Dresselhaus, te njihovih suradnika. [18]

## 2.2 Fenomeni u grafenu

Budući da grafenska disperzijska relacija ima specifičan linearni oblik, elektroni i šupljine imaju iščezavajuću efektivnu masu pa grafenski nosioci naboja u suštini imitiraju relativističke čestice. Njihov opis prirodnije je dati Diracovom jednadžbom umjesto Schrödingerove. Upravo to čini svojevrsnu sponu fizike kondenzirane materije i QED-a. Također, direktna posljedica karakterističnog oblika energijske vrpce je i niz svojstava koja izdvajaju grafen od ostalih materijala. [21]

*Ambipolarni efekt polja:* Izmjereno je da na ulaznom prednaponu  $V_g$  (eng. gate voltage), na kojem otpornost  $\rho$  poprima maksimalnu vrijednost, Hallov koeficijent  $R_H$  oštro mijenja predznak. Odnosno, promjenom predznaka napona primijenjenog na grafen dolazi do prijelaza između tipa njegovih nosioca naboja (elektroni u šupljine, i obrnuto). Opažena pojava podsjetila je autore na ambipolarni efekt polja u poluvodičima uz naglasak da nema područja iznosa vodljivosti nula povezanog sa smještanjem Fermijeve energije unutar zabranjenog pojasa vrpce. [13]

*Vodljivost na polju nula:* Teoretski predviđen „minimum metalne vodljivosti” (eng. minimum metallic conductivity) eksperimentalno je potvrđen za grafen. Izmjereno je da vodljivost ne pada ispod najniže vrijednosti  $4e^2/h$  određene kvantom vodljivi-

vosti čak ni na temperaturama nižima od 4 K ni onda kada koncentracije elektrona i šupljina teže u nulu. [2]

*Kvantni Hallov efekt:* Hallov efekt je pojava stvaranja transverzalnog električnog polja  $E_y$  zbog djelovanja okomitog magnetskog polja  $B_z$  na vodljivi materijal kojim teče električna struja gustoće  $j_x$  tako da vektori spomenutih triju veličina tvore desni koordinatni sustav. Naime, kada se uzorak kojim teče struja izloži magnetskom polju smjera okomitog na gibanje čestica, Lorentzova sila djeluje na nosioce naboja i uzrokuje zakretanje njihovih putanja te nakupljanje na jednoj strani materijala čime se stvara transverzalno električno polje. Kvantni Hallov efekt uočava se u dvodimenzionalnim elektronskim sustavima visoke mobilnosti na niskim temperaturama i jakim magnetskim poljima. U takvim uvjetima vodljivost materijala ostvarena rubnim stanjima (eng. edge states) poprima kvantizirane vrijednosti. Grafen je zasad jedini poznat materijal koji ispoljava ovaj efekt već na sobnoj temperaturi. Štoviše, eksperimentalno istraživanje magnetotransporta u grafenskom sloju visoke mobilnosti pokazalo je da je kvantizacija vodljivosti za elektrone i šupljine opisana polucjelobrojnima faktorima popunjenja (eng. filling factor). [17]

*Transparentnost i apsorpcija:* Koeficijent apsorpcije lista grafena iznosi 2.3 % što daje do znanja da je grafen poprilično transparentan. [19] Važno je napomenuti da je ovo ipak značajna vrijednost jer govori o više od 2 % apsorpcije po samo jednom atomskom sloju, odnosno da postoji dosta jaka interakcija Diracovih elektrona (elektroni koji zadovoljavaju Diracovu jednadžbu - jednadžba kvantnih čestica spina 1/2 u relativističkom režimu) s fotonima. Grafen je, stoga, vidljiv i kada se promatra golim okom jednostavnim optičkim mikroskopom, kako je prvi put i bio detektiran. [13]

*Podesivi energijski procijep:* Eksperimentalno istraživanje pokazalo je da se energijski procijep grafena konačne širine može podešavati u ovisnosti o vrijednosti širine proizvedene grafenske trake. Mjerenjem vodljivosti u režimu nelinearnog odziva na niskim temperaturama dobiven je rezultat da energijski procijep raste inverzno širini trake što vodi na zaključak da je moguće litografskim procesima konstruirati grafenske nanostrukture željene veličine energijskog procijepa. [20]

### 3 Grafen u aproksimaciji čvrste veze

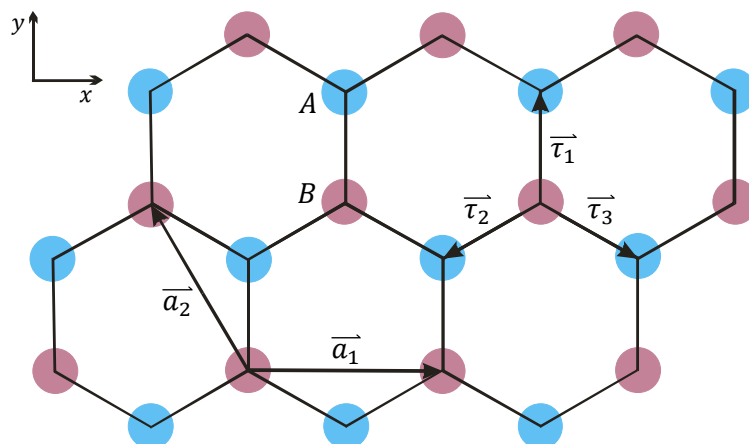
Nakon kratkog opisa elektronskih vrpca u grafenu i njegove kristalne rešetke u realnom i recipročnom prostoru dan je izvod strukture elektronskih vrpca u aproksimaciji čvrste veze (eng. tight binding approximation - TBA). Također, raspisan je i niskoenergijski limes Diracove jednađbe za elektrone u grafenu zajedno s pripadnim rješenjima.

#### 3.1 Struktura grafenske kristalne rešetke

Elektronska konfiguracija  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$  daje do znanja da je ugljik tetravalentan pri čemu ima jedan elektron u  $2s$  i tri u  $2p$  orbitali. Trigonska simetrija grafena određena je hibridizacijom jedne  $s$  i dviju  $p$  orbitala u tri  $sp^2$  atomske orbitale planarne geometrije. Tako stvorene kemijske veze između jednog atoma ugljika s trima susjednim identičnim atomima isključivo su jake kovalentne  $\sigma$ -veze s kutom  $120^\circ$  među njima što grafenskoj strukturi daje dvodimenzionalnost i karakterističan šesterokutni saćasti izgled.

##### 3.1.1 Realna rešetka

Bravaisova rešetka grafena je heksagonalna s dva atoma ugljika u bazi koji su prikazani dvjema 1



Slika 3.1: Prikaz dvodimenzionalne jedinične grafenske ćelije s distinkcijom dvaju atoma ugljika u bazi heksagonalne Bravaisove rešetke. Ucrtni su i jedinični vektori  $\vec{a}_1$  i  $\vec{a}_2$ , te vektori najbližih susjeda  $\vec{\tau}_1$  i  $\vec{\tau}_2$ . Od dva moguća smjera („zig-zag” i „armchair”)  $x$ -smjer je ovdje izabran u pravcu „zig-zag” smjera rešetke.

Označeni su i odabrani jedinični vektori ćelije

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(1, 0); \\ \mathbf{a}_2 &= a\left(\frac{-1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \end{aligned} \quad (3.1)$$

gdje konstanta rešetke  $a$  predstavlja udaljenost između dvaju atoma iste podrešetke i iznosi  $a = 0.25$  nm. Na slici su prikazani i vektori koji povezuju prve susjedne atome

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau}_1 &= a\left(0, \frac{1}{\sqrt{3}}\right); \\ \boldsymbol{\tau}_2 &= a\left(\frac{-1}{2}, \frac{-1}{2\sqrt{3}}\right); \\ \boldsymbol{\tau}_3 &= a\left(\frac{+1}{2}, \frac{-1}{2\sqrt{3}}\right). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Budući da ocrtavaju pravilni šesterokut, riječ je o vektorima jednakih duljina

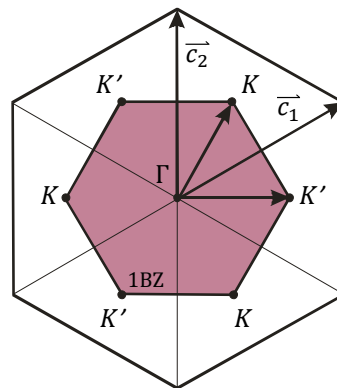
$$|\boldsymbol{\tau}_l| = a/\sqrt{3} = 0.14 \text{ nm}, \quad l = 1, 2, 3.$$

### 3.1.2 Recipročna rešetka

Recipročna rešetka razapeta je jediničnim vektorima

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right); \\ \mathbf{c}_2 &= \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}\right), \end{aligned} \quad (3.3)$$

pa je impulsni prostor grafena također heksagonalan kako je vidljivo sa Slike 3.2.



Slika 3.2: Grafenska recipročna rešetka (iscrtkano) s prikazanim jediničnim vektorima  $\mathbf{c}_1$  i  $\mathbf{c}_2$ . Puna crta obilježava 1. Brillouineovu zonu s rubovima  $K$  i  $K'$  dok je  $\Gamma$  standardna oznaka središta Brillouineove zone.

Vrhovi 1. Brillouineove zone (skr. 1BZ) su

$$\begin{aligned} \mathbf{K} &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right); \\ \mathbf{K}' &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{2}{3}, 0 \right), \end{aligned} \quad (3.4)$$

a do preostala četiri vrha dolazi se translacijom  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$  linearnom kombinacijom jediničnih vektora recipročne rešetke  $n_1\mathbf{c}_1 + n_2\mathbf{c}_2$ ;  $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$ , što ih čini ekvivalentnima. Rubovi 1BZ predstavljaju točke visoke simetrije u kojima su niskoenergijska pobuđenja nosioca naboja opisana Diracovom jednažbom za bezmasene čestice.

### 3.2 Struktura elektronskih vrpca

Ukoliko definiramo operator stvaranja elektrona u slobodnoj  $p_z$  orbitali u točki rešetke  $\mathbf{R}$  kao  $|p_z(\mathbf{R})\rangle = c_{\mathbf{R}}^\dagger|0\rangle$  i integral preskoka između susjednih  $p_z$  orbitala  $-\gamma_0$  koji iznosi  $\gamma_0 \approx 2.8$  eV [14], možemo u aproksimaciji prvih susjeda i čvrste veze zapisati hamiltonijan

$$H = -\gamma_0 \sum_{\mathbf{R}_A, \tau_l} c_{\mathbf{R}_A - \tau_l}^\dagger c_{\mathbf{R}_A} - \gamma_0 \sum_{\mathbf{R}_B, \tau_l} c_{\mathbf{R}_B + \tau_l}^\dagger c_{\mathbf{R}_B}. \quad (3.5)$$

Hamiltonijan je rastavljen u dva dijela od kojih prvi član sumira po atomima A baze  $\mathbf{R}_A = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + \tau_l$ , a drugi po B bazi  $\mathbf{R}_B = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ ,  $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$ . Degenerirana spinska stanja kao dodatni stupanj slobode nisu zapisana jer nemaju relevantnu ulogu u nastavku računa. Također, zanemarena su preklapanja dviju susjednih  $p_z$  orbitala i pretpostavljeno je da nula energije odgovara  $p_z$  orbitalnoj energiji  $E(p_z) = 0$ . Svojstvena stanja hamiltonijana moraju biti linearna kombinacija  $p_z$  orbitala koja ispunjava Blochov teorem. On nalaže da elektronske valne funkcije u kristalu imaju bazu koja se sastoji isključivo od energijskih svojstvenih stanja Blochovih valova. Stoga, biramo linearnu kombinaciju koja zadovoljava Blochov uvjet:

$$c_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} c_{\mathbf{R}_A}^\dagger f_A(\mathbf{k}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} c_{\mathbf{R}_B}^\dagger f_B(\mathbf{k}) Z. \quad (3.6)$$

$c_{\mathbf{k}}^\dagger$  označava operator stvaranja Blochova stanja  $|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle$  u recipročnom prostoru tako da  $c_{\mathbf{k}}^\dagger|0\rangle = |\mathbf{k}\rangle$ , dok je  $Z$  ( $|Z|^2 = 1$ ) faza uvedena odmah sada kako bi se kasnije pojednostavili analitički izrazi.



Uvodimo Fourierove transformate operatora  $c_{\mathbf{R}_A}^\dagger$  i  $c_{\mathbf{R}_B}^\dagger$  i pripadne inverze:

$$A_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} c_{\mathbf{R}_A}^\dagger \longleftrightarrow c_{\mathbf{R}_A}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} A_{\mathbf{k}}^\dagger; \quad (3.7)$$

$$B_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{Z}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_B} c_{\mathbf{R}_B}^\dagger \longleftrightarrow c_{\mathbf{R}_B}^\dagger = \frac{Z^*}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_B} B_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad (3.8)$$

pa Blochovo svojstveno stanje koje mora dijagonalizirati hamiltonijan (3.5) tada prima oblik

$$c_{\mathbf{k}}^\dagger = f_A(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}}^\dagger + f_B(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}}^\dagger. \quad (3.9)$$

Korištenjem izraza (3.9) dijagonalizirani hamiltonijan u bazi Blochovih stanja moguće je zapisati kao

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}}^\dagger & B_{\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{k}) \\ f_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A^*(\mathbf{k}) & f_B^*(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}} \\ B_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Vratimo se sada na izraz za hamiltonijan (3.5) i raspišimo njegov prvi član u sumi pomoću novouvedenih inverznih Fourierovih transformata (3.7) i (3.8), s tim da odmah primjećujemo da je svaki od vektora  $\mathbf{R}_A - \tau_l$  jedan od  $\mathbf{R}_B$  vektora:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}_A, \tau_l} c_{\mathbf{R}_A - \tau_l}^\dagger c_{\mathbf{R}_A} &= \sum_{\mathbf{R}_A, \tau_l} \left( \frac{Z^*}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{R}_A - \tau_l)} B_{\mathbf{k}'}^\dagger \right) \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} A_{\mathbf{k}} \right) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \tau_l} Z^* e^{i\mathbf{k}'\cdot\tau_l} B_{\mathbf{k}'}^\dagger A_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{R}_A} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_A} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \tau_l} Z^* e^{i\mathbf{k}\cdot\tau_l} B_{\mathbf{k}}^\dagger A_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

pri čemu je u posljednjoj jednakosti korištena relacija  $\sum_{\mathbf{R}_A} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_A} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ .

Uz primjenu izraza  $\sum_{\mathbf{R}_B} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_B} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  analogno raspisujemo i drugi član hamiltonijana:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}_B, \tau_l} c_{\mathbf{R}_B + \tau_l}^\dagger c_{\mathbf{R}_B} &= \sum_{\mathbf{R}_B, \tau_l} \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_B + \tau_l)} A_{\mathbf{k}'}^\dagger \right) \left( \frac{Z}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} B_{\mathbf{k}} \right) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \tau_l} Z e^{-i\mathbf{k}' \cdot \tau_l} A_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{R}_B} \frac{1}{N} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_B} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \tau_l} Z e^{-i\mathbf{k} \cdot \tau_l} A_{\mathbf{k}}^\dagger B_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

pa on postaje

$$H = -\gamma_0 \sum_{\mathbf{k}} \left( \sum_l Z^* e^{i\mathbf{k} \cdot \tau_l} B_{\mathbf{k}}^\dagger A_{\mathbf{k}} + Z e^{-i\mathbf{k} \cdot \tau_l} A_{\mathbf{k}}^\dagger B_{\mathbf{k}} \right). \quad (3.13)$$

Ukoliko iz prethodne relacije izvučemo i definiramo član

$$T(\mathbf{k}) \equiv -\gamma_0 \sum_l Z e^{-i\mathbf{k} \cdot \tau_l}, \quad (3.14)$$

hamiltonijan  $H$  moguće je zapisati u matričnom obliku

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}}^\dagger & B_{\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & T(\mathbf{k}) \\ T^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}} \\ B_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Konačno, usporedbom dvaju izraza za isti hamiltonijan (3.10) i (3.15), dobivamo svojstveni problem

$$\begin{pmatrix} 0 & T(\mathbf{k}) \\ T^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{k}) \\ f_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \mathbb{1} E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{k}) \\ f_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

koji ima netrivialno rješenje ako i samo ako je matrica linearnog sustava singularna, odnosno nema inverznu matricu obzirom na matrično množenje, što se provjerava računanjem njene determinante. Postavljajući uvjet za neiščezavajuće rješenje da determinanta nužno iznosi nula,

$$\begin{vmatrix} -E(\mathbf{k}) & T(\mathbf{k}) \\ T^*(\mathbf{k}) & -E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} \stackrel{!}{=} 0, \quad (3.17)$$

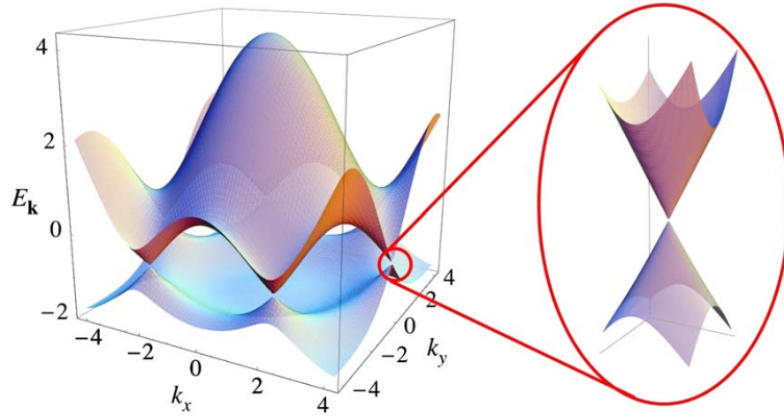
određuju se svojstvena stanja - energije - našeg elektronskog sustava:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{T(\mathbf{k})T^*(\mathbf{k})} = \pm |T(\mathbf{k})|, \quad (3.18)$$

što uz jednakost (3.14) i uvrštavanje koordinata  $\tau_l$  dovodi do rješenja

$$E(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(k_x \frac{a}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) + 4 \cos^2\left(k_x \frac{a}{2}\right)}. \quad (3.19)$$

Ovim izrazom određena je struktura elektronske vrpce čiji se vizualni prikaz nalazi na Slici 3.3.



Slika 3.3: Elektronski spektar dirakovske sačaste rešetke grafena. Na desnom dijelu slike uvećane su energijske vrpce blizu jedne od šest Diracovih točaka. Preuzeto iz [23].

Kratki račun pokazuje da u točkama  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$  (i u preostale četiri ekvivalentne točke) funkcija energije iščezava, odnosno da su  $E_{\mathbf{K}}\left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\right) = 0$  i  $E_{\mathbf{K}'}\left(\frac{4\pi}{3a}, 0\right) = 0$ , iz čega slijedi da je  $E(\mathbf{k}) = 0$  u rubovima 1BZ. Budući da su energijske vrpce valentna (negativna) i vodljiva (pozitivna) simetrične preko nultočaka energije u Diracovim točkama, slijedi da je za točno pola popunjenja vrpce gustoća stanja na Fermijevoj energiji nula. Kako jedinična ćelija sadrži sveukupno dva atoma od kojih svaki daje po jedan slobodni elektron, uzimajući spin u obzir, vrpca je točno popunjena do pola. Dakle, grafen je poluvodič energije procijepa nula (eng. zero gap semiconductor) kojem je Fermijeva energija takva da je donja vrpca potpuno popunjena dok je gornja potpuno prazna,  $E_F = E_{\mathbf{K}} = E_{\mathbf{K}'} = 0$ .

### 3.3 Razvoj energije oko $K$ -točke

Stanja nosioca naboja oko Fermijeve energije određuju niskoenergijska svojstva pa se u ovom odlomku koncentriramo na područje oko točaka  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$  koje se nalaze točno na Fermijevom nivou.

Jednakost (3.16) nije ništa drugo doli svojstvena jednačba  $H_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}$  kojoj je hamiltonijan dan sa

$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 & T(\mathbf{k}) \\ T^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

dok svojstveno stanje određuju  $f_A(\mathbf{k})$  i  $f_B(\mathbf{k})$  kao

$$\psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{k}) \\ f_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Prebacujemo se u okolinu točke  $\mathbf{K}$  translacijom po vektoru recipročnog prostora  $\mathbf{k} \mapsto \mathbf{k} + \mathbf{K}$ ;  $|\mathbf{k}| \ll |\mathbf{K}|$ . Sada promatramo Taylorov razvoj funkcije hamiltonijana  $T(\mathbf{k})$  razvijajući eksponencijalni član  $e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_l}$ :

$$T(\mathbf{k}) = -\gamma_0 \sum_l Z e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\boldsymbol{\tau}_l} \approx -\gamma_0 Z \sum_l e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_l} + i\gamma_0 Z \mathbf{k} \cdot \sum_l e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_l} \boldsymbol{\tau}_l. \quad (3.22)$$

Uvrštavajući poznate vrijednosti  $\mathbf{K}$ -točke i točaka vektore prvih susjednih atoma  $\boldsymbol{\tau}_l$ , izvršujemo sume obaju članova.

$$\begin{aligned} \text{I. } & \sum_l e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_l} = 0 \\ \text{II. } & \sum_l e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_l} \boldsymbol{\tau}_l = e^{-i\frac{2\pi}{3}} \frac{a\sqrt{3}}{2} (i\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Uz odabir faze  $Z = e^{-i\frac{\pi}{3}}$ , kako bi analitički izrazi poprimili što jednostavniji izraz, funkcija  $T(\mathbf{k})$  od (3.22) postaje

$$T(\mathbf{k}) = \frac{\sqrt{3}}{2} a\gamma_0 (k_x - ik_y), \quad (3.24)$$

pa je efektivni hamiltonijan  $H_{\mathbf{k}}$  razvijen oko točke  $\mathbf{K}$

$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 & T(\mathbf{k}) \\ T^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{3}}{2} a \gamma_0 \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Uvodimo novu varijablu  $\hbar v_F \equiv \frac{\sqrt{3}}{2} a \gamma_0$ , gdje je Fermijevu brzinu grafena  $v_F \approx 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  prvi odredio Wallace 1947. godine. [14] Raspisujući dalje hamiltonijan po novouvedenoj varijabli i Paulijevim matricama  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  i  $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ , slijedi da je:

$$H_{\mathbf{k}} = \hbar v_F \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} k_y \right] = \hbar v_F (\sigma_x k_x + \sigma_y k_y). \quad (3.26)$$

Ukoliko obuhvatimo Paulijeve matrice u dvodimenzionalni Paulijev vektor

$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \hat{\mathbf{x}} + \sigma_y \hat{\mathbf{y}}$ , konačno dobivamo linearni Diracov hamiltonijan

$$H_{\mathbf{k}} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}. \quad (3.27)$$

Ovaj rezultat govori da se elektroni u grafenu oko točke  $\mathbf{K}$ , u kojoj se dodiruju valentna i vodljiva vrpca, ponašaju kao Diracove bezmasene čestice.

Nadalje, moguće je odrediti i svojstvene energije, te svojstvene vektore u okolini Diracove točke iz matrične jednadžbe  $H_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}$ . Iz uvjeta za netrivialnim rješenjem, koje zahtijeva da determinanta sustava bude nula, izlaze rješenja za svojstvene vrijednosti:

$$E_{n,\mathbf{k}} = \pm \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \{n \equiv \pm 1\} = n \cdot \hbar v_F |\mathbf{k}|, \quad (3.28)$$

pomoću kojih se dalje trivijalnim postupkom određuju i svojstvena stanja:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n, \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L\sqrt{2}} \begin{pmatrix} n \\ e^{i\theta(\mathbf{k})} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.29)$$

Novodefinirani član  $n$  objedinjuje valentnu ( $n = -1$ ) i vodljivu ( $n = +1$ ) vrpcu dok je  $L^2$  površina lista grafena. Apsolutna vrijednost  $|\mathbf{k}|$  i kut  $\theta(\mathbf{r})$  dolaze iz Eulerove notacije kompleksnog broja  $k_x + ik_y = |\mathbf{k}| e^{i\theta(\mathbf{k})}$ ;  $|\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ ,  $\theta(\mathbf{k}) = \arctg \frac{k_y}{k_x}$ .

Analogan postupak provodi se za područje točke  $\mathbf{K}'$  u čiju se okolinu translaticamo sa  $\mathbf{k} \mapsto \mathbf{k} + \mathbf{K}'$ ;  $|\mathbf{k}| \ll |\mathbf{K}'|$ . Uz odabir faze  $Z = 1$  hamiltonijan (3.20) nakon Taylorova razvoja funkcije  $T(\mathbf{k})$  prelazi u  $H'_{\mathbf{k}} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{k}$ .  $\boldsymbol{\sigma}^*$  je kompleksni Paulijev

vektor  $\boldsymbol{\sigma}^* = \sigma_x^* \hat{\boldsymbol{x}} + \sigma_y^* \hat{\boldsymbol{y}}$ , gdje su  $\sigma_x^* = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  i  $\sigma_y^* = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$ . Svojevrsna stanja dana su sa  $\psi'_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta(\mathbf{k})} \\ n \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , a svojevrsne energije  $E'_{n,\mathbf{k}} = n \cdot \hbar v_F |\mathbf{k}|$  degenerirane su s energijama iz razvoja oko točke  $\mathbf{K}$ , što upućuje na zaključak da točka  $\mathbf{K}'$  predstavlja samo dodatni stupanj slobode. Dakle, bez narušenja općenitosti možemo promatrati ponašanja sustava isključivo u okolini od  $\mathbf{K}$  ukoliko ne zaboravimo u obzir uzeti degeneracije - faktor dva koji dolazi od spina i još jedan faktor dva od degeneracije energija takozvanih dolina (eng. valleys)  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$ .

## 4 Topološka rekonstrukcija vrpce

Valovi gustoće naboja (CDWs) isprva su bili predviđeni tek u jednodimenzionalnim metalima vezanima uz rešetku (sustavi elektron-fononske interakcije) kao pojava koja izlazi iz nestabilnosti metala spram samosuglasne periodičke modulacije rešetke. [24] Otvaranjem procijepa u osnovnom stanju jednočestičnog spektra na Fermijevoj energiji elektronske vrpce, te spuštanjem totalne energije elektronskog kondenzata, kompenzira se porast u ukupnoj energiji uzrokovan deformacijom kristalne rešetke. Pokazano je da je moguć nastanak valova gustoće naboja i u dvodimenzionalnim materijalima velike anizotropije Fermijeve površine koja po svojim dijelovima ima dovoljno visok stupanj ugnježđenja, tj. da se jedan dio Fermijeve plohe može jedinstvenim valnim vektorom preslikati u drugi, čime postiže stabilnost CDW-a (eksperimentalno i teorijski objašnjeno). [25]

Međutim, valovi gustoće naboja detektirani su i u dvodimenzionalnim materijalima zatvorenih Fermijevih površina koji zbog svojih izotropnosti ne mogu zadovoljiti uvjet ugnježđenja Fermijeve površine. Kako su pokazali Rahnejat *et al.* [3], jedan od takvih materijala je kemijski dopirani grafit s interkaliranim kalcijem između slojeva ( $\text{CaC}_6$ ). U njemu dolazi do stvaranja kalcijeve superrešetke i elektronskih nabojnih pruga (eng. stripes). Opažanje da moduliranje položaja kalcijevih interkalata ne uzrokuje pomake u ugljikovoj rešetki autore je odvelo na važan zaključak da grafenski listovi nose idealne CDW-ove. Odavde se prirodno nametnulo pitanje modela koji bi mogao opisati nastanak valova gustoće naboja i u dvodimenzionalnim materijalima izotropne Fermijeve površine dirakovske disperzije.

2018. godine Kadigrobov *et al.* [4] predstavili su metodu koja ne uključuje standardno kvalitativno objašnjenje mehanizmom ugnježđenja Fermijeve plohe, a ipak dovodi do strukturalne nestabilnosti u dvodimenzionalnim izotropnim vodičima parabolične elektronske disperzije mehanizmom topološke rekonstrukcije elektronske vrpce kojom se prvobitno zatvorena Fermijeva površina transformira u otvorenu. Pokazali su uz to i da na ovaj način sustav spontano stabilizira CDW za dvodimenzionalne parabolične elektronske disperzije.

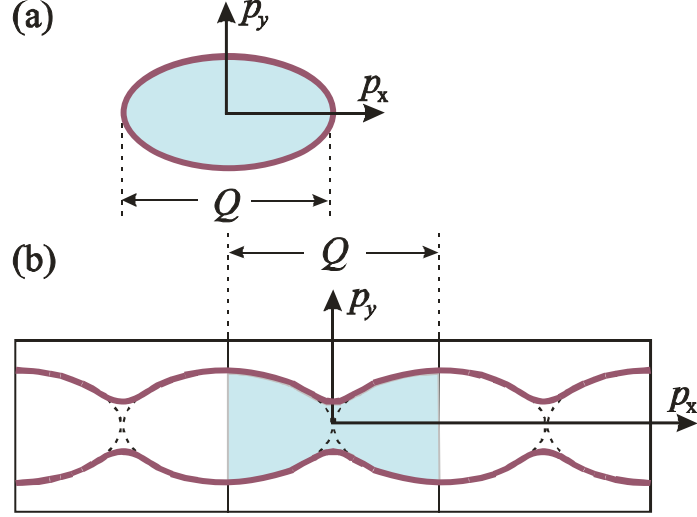
U ovom poglavlju i u nastavku rada njihova metoda primijenjena je na dvodimenzionalni elektronski kondenzat dirakovske linearne disperzije. Najprije su pojašnjena glavna razmatranja ovakvog pristupa problemu i uvedene su početne pretpostavke.

Zatim je provedena topološka rekonstrukcija Fermijeve površine do koje dolazi zbog zadane periodičke modulacije gustoće naboja što omogućava numeričko izvrjednjavanje gustoće stanja elektrona. Promotrena je energija rekonstruirane vrpce i egzaktno su izračunani uvjeti na funkciju Fermijeve energije s namjerom određivanja stabilnosti sustava nakon topološke rekonstrukcije. Prikazom promjene ukupne energije vrpce ustanovljena je njena ovisnost o veličini amplitude na sustav nametnutog periodičkog potencijala u optimalnim parametrima.

#### 4.1 Analiza i topološka rekonstrukcija elektronske vrpce

Kako bi problem ostao dovoljno jednostavan, promotreno je što se događa s osnovnim stanjem grafenske linearne disperzije  $\varepsilon(p_x, p_y) = nv_F |\mathbf{p}| = nv_F \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$  u okolini  $K$ -točke u Brillouineovoj zoni (3.28), gdje je  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  impuls elektrona. Pretpostavljamo da je grafen dopiran elektronima, bilo kemijski, bilo primjenom napona vrata (eng. gate voltage), tj. da ima Fermijevu površinu konačne dimenzije, energije  $\varepsilon_{F_0}$  i Fermijevog valnog vektora  $\frac{p_{F_0}}{\hbar}$ . Na postojeći sustav uveden je periodički potencijal koji ga modulira. Takav jednostavni sinusoidalni potencijal  $V(x) = \Delta \cos\left(\frac{Q}{\hbar}x + \Phi\right)$ , gdje je pod pretpostavkom  $Q \approx 2p_{F_0} = 2\frac{\varepsilon_{F_0}}{v_F}$ , uz promjenu koordinata u recipročnom prostoru u skladu s novom Brillouineovom zonom tako da  $p_x \in [-Q/2, Q/2]$  dok  $p_y$  ostaje isti, dovoljan je da dovede do topološkog prijelaza Fermijeve površine iz početne zatvorene u otvorenu topologiju perioda  $Q$  kao što je prikazano na Slici 4.1.





Slika 4.1: Prikaz promjene topologije Fermijeve površine dvodimenzionalne dirakovske disperzije uzrokovane periodičkom modulacijom impulsa  $Q = 2p_{F0}$  u recipročnom prostoru iz zatvorene (a) u otvorenu topologiju (b) periodičnosti  $Q$  nakon otvaranja procijepa u točkama degeneracije. Slika uz dozvolu nacrtana po uzoru na [4].

Promatrani vezani elektron-fononski sustav opisan je Fröhlichovim hamiltonijanom [26],

$$H = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon(\mathbf{p}) a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{\sqrt{A}} g \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} (b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}), \quad (4.1)$$

gdje su  $\varepsilon(\mathbf{p})$  i  $\mathbf{p} = p_x \hat{\mathbf{x}} + p_y \hat{\mathbf{y}}$  energija i impuls elektrona čiji su operatori stvaranja i poništenja  $a_{\mathbf{p}}^{\dagger}$  i  $a_{\mathbf{p}}$ . Fononska su stanja određena energijom  $\hbar\omega(\mathbf{q})$  i impulsom  $\mathbf{q} = q_x \hat{\mathbf{x}} + q_y \hat{\mathbf{y}}$  dok su njihovi operatori stvaranja i poništenja redom  $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$  i  $b_{\mathbf{q}}$ .  $A$  predstavlja površinu dvodimenzionalnog sustava, a radi jednostavnosti pretpostavljeno je da elektron-fononska konstanta vezanja  $g$  nema eksplicitne ovisnosti o impulsima elektrona i fonona.

Hamiltonijan u aproksimaciji srednjeg polja prelazi u novi oblik,

$$H_{\text{MF}} = \sum_{\mathbf{p}} \left[ \varepsilon(\mathbf{p}) a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} + \Delta e^{i\Phi} a_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} + \Delta e^{-i\Phi} a_{\mathbf{p}-\mathbf{Q}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} \right] + \frac{A\hbar\omega_{\mathbf{Q}}}{2g^2} \Delta^2, \quad (4.2)$$

pri čemu je

$$\sqrt{A} \Delta e^{i\Phi} = g \left( \langle b_{\mathbf{Q}} \rangle + \langle b_{-\mathbf{Q}}^{\dagger} \rangle \right) \quad (4.3)$$

parametar uređenja, a  $\langle b_{\mathbf{Q}} \rangle = \langle b_{-\mathbf{Q}}^{\dagger} \rangle$  očekivana vrijednost makroskopski zaposjed-

nutog fononskog stanja valnog vektora  $Q$ . Energije elektrona sustava s uključenom modulacijom određuju se iz dijagonalizacije hamiltonijana (4.2) po elektronskim stanjima uz zanemarivanje posljednjeg člana. To vodi na izraz:

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{p}) = \frac{\varepsilon_1(\mathbf{p}) + \varepsilon_2(\mathbf{p})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1(\mathbf{p}) - \varepsilon_2(\mathbf{p})}{2}\right)^2 + \Delta^2}, \quad (4.4)$$

gdje je  $\Delta$  širina novonastalog procijepa.

U pomaknutim impulsima nove Brillouineove zone energije  $\varepsilon_1(\mathbf{p})$  i  $\varepsilon_2(\mathbf{p})$  dane su sa

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{p}) \equiv \varepsilon\left(p_x \pm \frac{Q}{2}, p_y\right) = nv_F \sqrt{\left(p_x \pm \frac{Q}{2}\right)^2 + p_y^2}. \quad (4.5)$$

Ovakav pomak ishodišta za  $\frac{Q}{2}$  omogućava uvid u pojave u centru novonastale BZ.

U ovom trenutku prikladno je odabrati  $n = +1$  čime se svi daljnji rezultati odnose samo na elektrone obzirom da je za šupljine rezultat potpuno analogan do na zrcaljenje po  $p_x - p_y$  ravnini.

Konačno, nakon otvaranja procijepa i topološke rekonstrukcije elektronski spektar određen jednadžbama (4.4) i (4.5) ima oblik

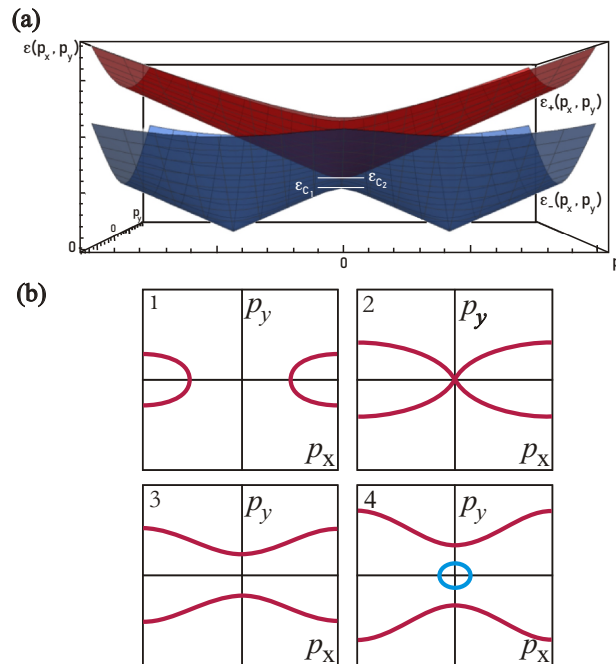
$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{p}) = \frac{1}{2}v_F \left[ \sqrt{\Upsilon_+} + \sqrt{\Upsilon_-} \pm \sqrt{\left[\sqrt{\Upsilon_+} - \sqrt{\Upsilon_-}\right]^2 + \frac{4}{v_F^2}\Delta^2} \right], \quad (4.6)$$

uz definiranu pokratu

$$\Upsilon_{\pm}(p_x, p_y) \equiv \left(p_x \pm \frac{Q}{2}\right)^2 + p_y^2. \quad (4.7)$$

Slika 4.2 prikazuje ovisnost novih energija (4.6) o  $p_x$  i  $p_y$ . Donja vrpca ima sedlenu točku na  $(p_x, p_y) = (0, 0)$  u  $\varepsilon_{C_1} = \varepsilon_0 - \Delta$ , gdje je  $\varepsilon_0 \equiv v_F \frac{Q}{2}$ , dok gornja vrpca ima dno na  $(p_x, p_y) = (0, 0)$  u  $\varepsilon_{C_2} = \varepsilon_0 + \Delta$ . Točke  $\varepsilon_0 \pm \Delta$  uobičajeno se jednim imenom nazivaju Lifshitzovim točkama. Ime dolazi zbog sličnosti s Lifshitzovim takozvanim „ $2\frac{1}{2}$  prijelazom” uzrokovanim pomjenom topologije Fermijeve plohe. U ovom faznom prijelazu termodinamički potencijal na  $T = 0$  K ima singularno ponašanje  $\sim Z^{\frac{1}{2}}$  u drugoj derivaciji, a  $\sim Z^{-\frac{1}{2}}$  u trećoj derivaciji ( $Z$  je varijabla koja sadrži kritični parametar prijelaza, npr. tlak). [27] Na drugom dijelu slike nalaze se sheme ekvienergij-skih ploha za različite iznose  $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{p}) = \varepsilon$  iz čijeg je pregleda odmah vidljivo događanje topološke promjene Fermijeve plohe porastom vrijednosti energije. Kako bi se is-

pitalo formiranje pseudoprocijepa, u nastavku određujemo gustoću stanja elektrona rekonstruiranog spektra.



Slika 4.2: (a) Prikaz topološke rekonstrukcije elektronske vrpce dvodimenzionalne prvotno linearne disperzije dane izrazom (4.6). Energijska vrijednost na  $p_x = p_y = 0$  u  $\varepsilon_{C1} = \varepsilon_0 - \Delta$  predstavlja sedlenu točku donje vrpce, a  $\varepsilon_{C2} = \varepsilon_0 + \Delta$  dno gornje vrpce. Točke  $\varepsilon_{C1}$  i  $\varepsilon_{C2}$  nazivaju se Lifshitzovim točkama. (b) Shematski prikaz transformacije ploha konstantne energije za energiju (1) ispod i (2) na vrijednosti  $\varepsilon_{C1}$ , (3) između energije sedlene točke i dna gornje vrpce  $\varepsilon_{C1} < \varepsilon < \varepsilon_{C2}$  te (4) iznad  $\varepsilon_{C2}$ . Slika uz dozvolu nacrtana po uzoru na [4].

## 4.2 Elektronska gustoća stanja

Gustoća stanja elektrona u dvije dimenzije općenito je dana izrazom

$$g(\varepsilon) = \frac{4}{(2\pi\hbar)^2} \int \frac{dp_l}{\sqrt{\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_y}\right)^2}}, \quad (4.8)$$

gdje dodatni faktor četiri dolazi od degeneracije po spinovima i po dolinama (eng. valleys), tj.  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{K}'$ .  $dp_l$  predstavlja linijski diferencijal  $dp_l = \sqrt{(dp_x)^2 + (dp_y)^2}$  odakle je vidljivo da  $dp_x$  i  $dp_y$  nisu međusobno nezavisni. Tada se energija može izraziti kao funkcijska ovisnost  $\varepsilon(p_x, p_y) = \varepsilon[p_y(p_x)]$ , što zajedno dovodi do, za izračun

elegantnije, relacije za dvodimenzionalnu elektronsku gustoću stanja:

$$g(\varepsilon) = \frac{4}{(2\pi\hbar)^2} \int \frac{dp_x}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_y}}. \quad (4.9)$$

Budući da problem od interesa ima dvije vrpce, ukupna gustoća stanja elektrona bit će određena zbrojem gustoće stanja gornje i donje vrpce  $g(\varepsilon) = g_-(\varepsilon) + g_+(\varepsilon)$ .

Prije nastavka određivanja ukupne gustoće stanja moduliranog grafenskog sustava uvodimo skaliranje varijabli i parametara:

$$x \equiv \frac{p_x}{Q/2}, \quad y \equiv \frac{p_y}{Q/2}, \quad e \equiv \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \quad \delta \equiv \frac{\Delta}{\varepsilon_0}, \quad \varepsilon_0 \equiv v_F \frac{Q}{2}, \quad (4.10)$$

pa je u duhu ovih definicija prigodno redefinirati pokratu  $\Upsilon_{\pm}$  u

$$\Upsilon_{\pm}(x, y) \equiv (x \pm 1)^2 + y^2. \quad (4.11)$$

Doprinosi dviju vrpce bit će

$$g_-(e) = \frac{4\varepsilon_0}{\pi^2 \hbar^2 v_F^2} \int_{x_{C_-}^{(1)}}^1 \frac{\partial y_-(x, e)}{\partial e} dx, \quad (4.12)$$

$$g_+(e) = \frac{4\varepsilon_0}{\pi^2 \hbar^2 v_F^2} \int_0^{x_{C_+}^{(2)}} \frac{\partial y_+(x, e)}{\partial e} dx,$$

gdje su  $x_{C_-}^{(1)}$  i  $x_{C_+}^{(2)}$  granice integracije određene uvjetom postojanja vrpce na zadanoj energiji  $e$  (vidi Sliku 4.4 i daljnji tekst).

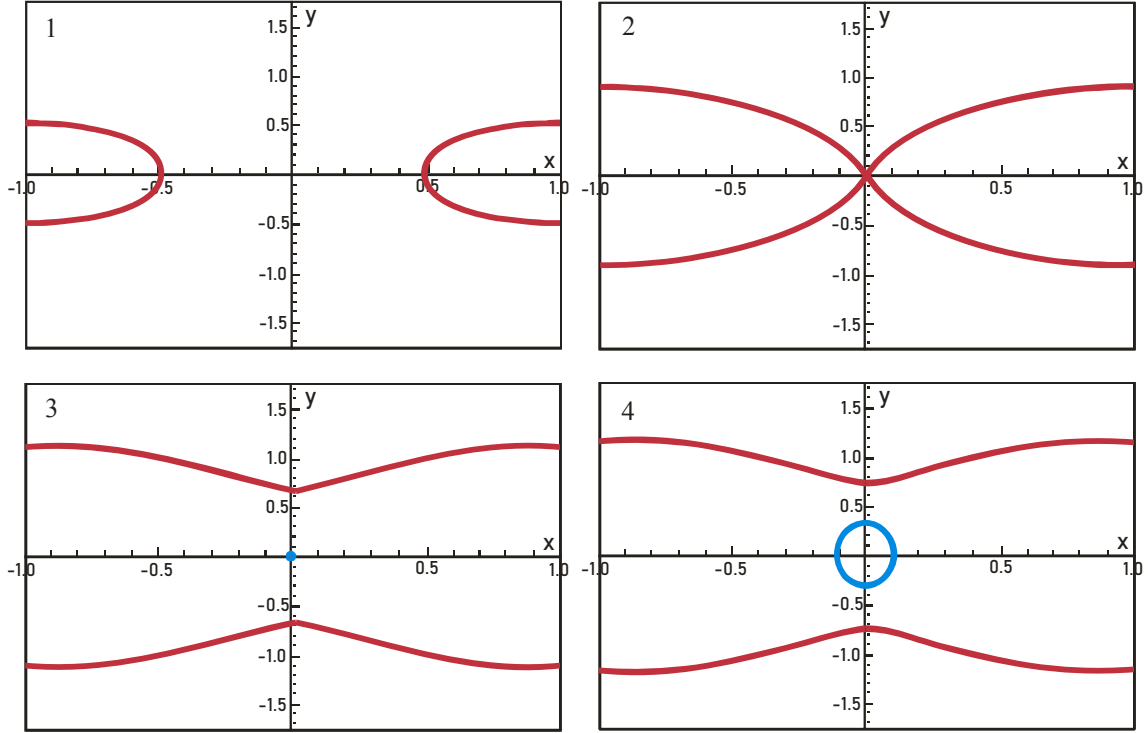
Sada spektar energija može biti zapisan kao

$$e_{\pm}(x, y) = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\Upsilon_+} + \sqrt{\Upsilon_-} \pm \sqrt{[\sqrt{\Upsilon_+} - \sqrt{\Upsilon_-}]^2 + 4\delta^2} \right]. \quad (4.13)$$

Odavde kvadriranjem izlazi još jedna korisna jednakost,

$$(e^2 - \delta^2) - e \left[ \sqrt{\Upsilon_+} + \sqrt{\Upsilon_-} \right] + \sqrt{\Upsilon_+} \cdot \sqrt{\Upsilon_-} = 0. \quad (4.14)$$

Kako bismo najjednostavnije odredili  $\frac{\partial y}{\partial e}$ , koji nam je potreban za izračunavanje gustoće stanja, parcijalno deriviramo jednadžbu (4.14) po  $e$ . Nakon dotjerivanja dobivene relacije, uz manipuliranje izrazima (4.13) i (4.14), vraćamo se u (4.9) odakle

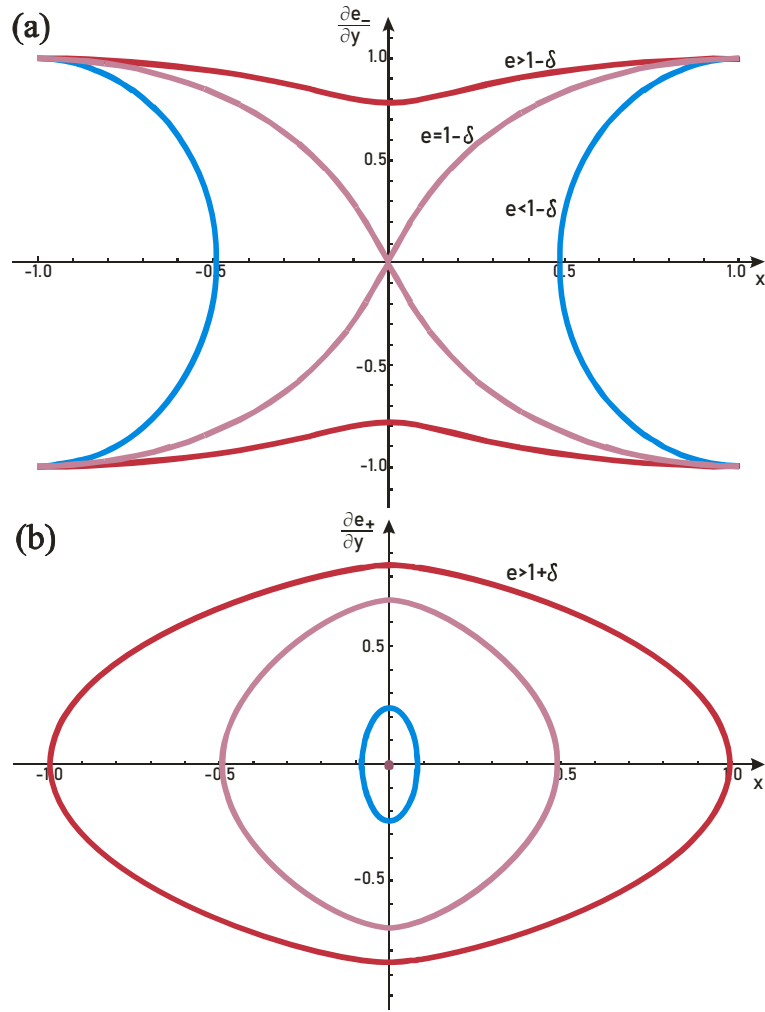


Slika 4.3: Izgled 1. Brillouineove zone u skaliranju (4.10) pri transformaciji Fermijeve površine uz proizvoljan odabir parametra širine procijepa  $\delta = 0.1$ . Sredina procijepa nalazi se na  $e = 1.0$ , donja Lifshitzova točka je na  $e = 0.9$ , a gornja na  $e = 1.1$ . Funkcijska ovisnost  $y(x, e)$ : (1) ispod donje Lifshitzove točke, na vrijednosti parametra energije  $e = 0.5$ ; (2) na energiji donje Lifshitzove točke  $e = 1 - \delta = 0.9$  u kojoj se dodiruju Fermijeve površine; (3) na gornjoj Lifshitzovoj točki  $e = 1 + \delta = 1.1$  u kojoj se vidi uključivanje gornje vrpce i otvaranje Fermijeve površine (točka u ishodištu); (4) na energiji  $e = 1.13$  iznad gornje Lifshitzove točke, na kojoj su formirane i donja (otvorena Fermijeva površina) i gornja vrpca (zatvorena Fermijeva površina).

se tražena elektronska gustoća stanja dopiranog grafena može zapisati kao:

$$g(e) = \frac{4\varepsilon_0}{(\pi)^2 \hbar^2 v_F^2} \int dx \cdot \frac{1}{y} \cdot \frac{e \left(1 + \frac{\delta^2}{e^2}\right) - \frac{1}{e} \sqrt{\Upsilon_+} \sqrt{\Upsilon_-}}{\left(1 + 2\frac{\delta^2}{e^2}\right) - \frac{1}{e^2} \sqrt{\Upsilon_+} \sqrt{\Upsilon_-} + \delta^2 \left(1 - \frac{\delta^2}{e^2}\right) \frac{1}{\sqrt{\Upsilon_+} \sqrt{\Upsilon_-}}}. \quad (4.15)$$

Odmah je uočljivo da se pod integralom u okviru integranda nalazi i funkcija  $y(x, e)$ . Na Slici 4.3 dan je prikaz 1. Brillouineove zone u danom skaliranju  $y(x, e)$  na različitim vrijednostima parametra  $e$  u skladu s transformacijom topologije Fermijeve površine, uz odabir  $\delta = 0.1$ . Budući da se (4.14) svodi na jednadžbu osmog stupnja po  $y$ , odlučili smo problemu pristupiti numeričkim metodama. Koristeći programski sustav *Wolfram Mathematica*, dobiveno je svih osam analitičkih rješenja za  $y(x, e)$ . Među



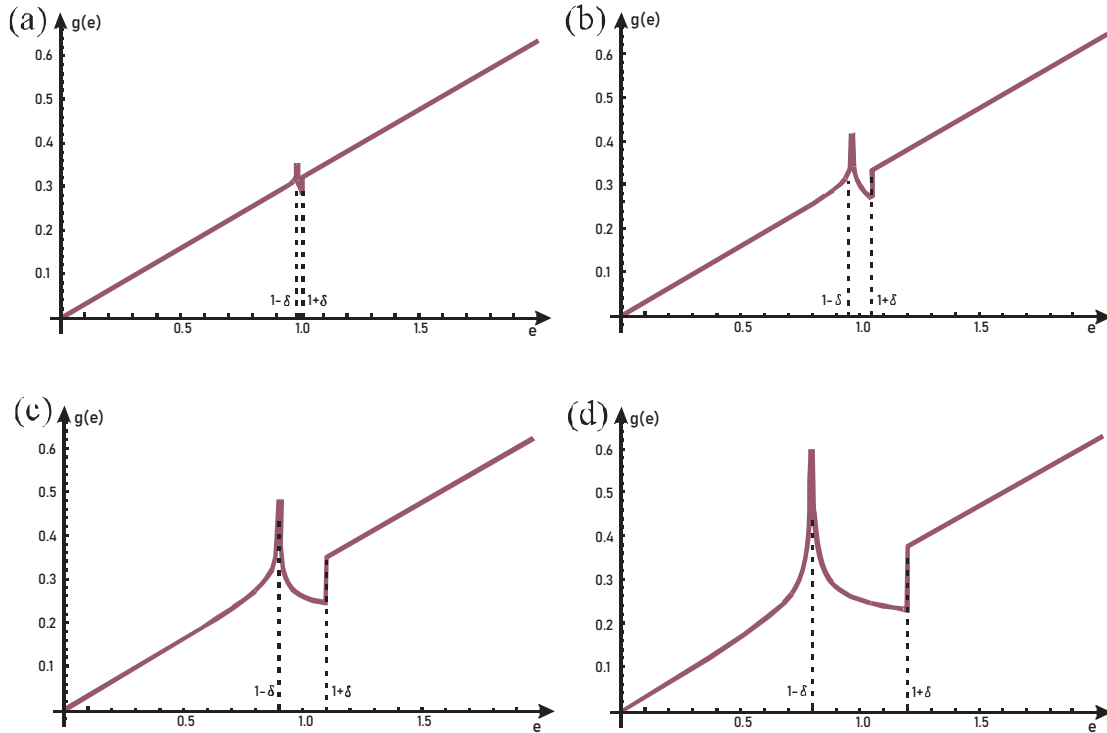
Slika 4.4: (a) Krivulje podintegralne funkcije gustoće stanja  $\frac{\partial e_-}{\partial y}$  za različite odnose parametara  $e$  i  $\delta$ . Donja granica integracije za donju vrpcu određena je nultočkom  $\frac{\partial e_-}{\partial y}|_{x_{C_-}^{(1)}} = 0$  za  $e < 1 - \delta$ , a iznosi  $x_{C_-}^{(1)} = 0$  za  $e \geq 1 + \delta$ . Gornja granica je u oba slučaja  $x_{C_-}^{(2)} = 1$ . (b) Krivulje podintegralne funkcije  $\frac{\partial e_+}{\partial y}$ , koja ima fizikalna rješenja samo za  $e \geq 1 + \delta$ . Donja granica integracije gornje vrpce je  $x_{C_+}^{(1)} = 0$  dok je gornja  $x_{C_+}^{(2)}$  definirana nultočkom  $\frac{\partial e_+}{\partial y}|_{x_{C_+}^{(2)}} = 0$ .

njima izdvojena su dva fizikalna rješenja koja određuju donju i gornju vrpcu. Njihovim uvrštavanjem u (4.15) i daljnjom integracijom moguće je izvijediti  $g_+(e)$  i  $g_-(e)$ . Da bi se odredile granice integracije, potrebno je pobliže analizirati podintegralnu funkciju. Na Slici 4.4 nacrtana je funkcija  $\frac{\partial e_{\pm}}{\partial y}$ , gdje  $e_-$  određuje energiju donje, a  $e_+$  energiju gornje vrpce.

Iz vidne simetrije dovoljno je integrirati samo po prvom kvadrantu pa doprinos ostalih dodati množeći faktorom četiri. Granice integrala određuju se iz varirajućeg odnosa parametara energije i procijepa. Za donju vrpcu krivulja mijenja svoju do-

nju granicu tako da je za  $e < 1 - \delta$  određena onim  $x_{C_-}^{(1)}$  koji je rješenje jednadžbe  $\frac{\partial e_-}{\partial y}|_{x_{C_-}^{(1)}} = 0$ , a u slučaju  $e \geq 1 + \delta$  granica je  $x_{C_-}^{(1)} = 0$ . Gornja granica je za obje situacije jednaka i iznosi  $x_{C_-}^{(2)} = 1$ . Podintegralna funkcija gornje vrpce ima realna rješenja jedino za ispunjen uvjet  $e \geq 1 + \delta$  tako da pri integraciji njene granice idu od  $x_{C_+}^{(1)} = 0$  do nultočke  $x_{C_+}^{(2)}$  određene jednadžbom  $\frac{\partial e_+}{\partial y}|_{x_{C_+}^{(2)}} = 0$ .

Konačno, numeričkom integracijom relacije (4.15) po definiranim granicama dobivena je gustoća stanja elektrona. Kao što je odmah vidljivo na Slici 4.5, doista se oko energije  $e = 1 \pm \delta$  otvara pseudoprocijep koji postaje sve širi za veći parametar  $\delta$ , a potpuno iščezava u limesu  $\delta \rightarrow 0$  u kojem daje potpuno slaganje s gustoćom elektronskih stanja grafena poznate linearne disperzije za jednu njegovu dolinu [e]



Slika 4.5: Elektronska gustoća stanja  $g(e)$  za različite vrijednosti parametra širine procijepa: (a)  $\delta = 0.01$ , (b)  $\delta = 0.05$ , (c)  $\delta = 0.1$  i (d)  $\delta = 0.2$ . Lako je uočljivo formiranje sve većeg pseudoprocijepa s porastom  $\delta$ . Funkcija  $g(e)$  na slikama skalirana je faktorom  $\frac{2\varepsilon_0}{\pi^2 \hbar^2 v_F^2}$ .

### 4.3 Komentar

Promatrajući dvodimenzionalni dirakovski sustav, koji nema zadovoljen uvjet dobrog ugnježđenja Fermijeve površine, pokazano je da uvođenje strukturalne nestabilnosti na njega u obliku periodičkog potencijala vodi na rekonstrukciju elektronskih vrpca sustava. Također, pojavljuje se i topološki prijelaz kojim prvotno zatvorena Fermijeva površina prelazi u otvorenu (Slika 4.1) u proširenom recipročnom prostoru. Određivanjem funkcije za gustoću stanja elektrona sustava rekonstruiranih vrpca zamijetili smo formiranje pseudoprocijepa na energijskom intervalu oko Fermijeve energije čija je širina dana parametrom  $\Delta$  slijeva i zdesna od  $\varepsilon = \varepsilon_0$ , kao što je vidljivo na Slici 4.5. Kako je i očekivano, pseudoprocijep nestaje uklanjanjem periodičke modulacije iz sustava.

### 4.4 Energija rekonstruirane vrpce

Kako bi se ustanovila stabilnost stanja u kojem se sustav nalazi nakon topološke rekonstrukcije elektronske vrpce, potrebno je promotriti što se događa s njegovom energijom prije i poslije topološke transformacije. Ukoliko sa  $E_{rec}$  obilježimo energiju nakon rekonstrukcije vrpce, a oznaku  $E_0$  pridružimo energiji vrpce početnog sustava, njihova razlika određuje ukupnu promjenu energije vrpce uzrokovanu ovim procesom:

$$\Delta E = E_{rec} - E_0. \quad (4.16)$$

Veličina  $\Delta E$  nosi ovisnost o Fermijevim energijama prije i poslije topološke rekonstrukcije, redom  $\varepsilon_{F_0}$  i  $\varepsilon_F$ , o impulsu vala gustoće  $Q$  i o amplitudi parametra uređenja, odnosno širini procijepa  $\Delta$ , stoga se  $\Delta E$  može zapisati kao funkcija  $\Delta E(\varepsilon_{F_0}, \varepsilon_F, Q, \Delta)$ . Optimizaciju  $\Delta E$  (minimizaciju izraza) valja provesti po svim parametrima:  $\varepsilon_{F_0}$ ,  $\varepsilon_F$ ,  $Q$  i  $\Delta$ . U okviru ovog rada promatran je samo utjecaj rekonstrukcije elektronske vrpce na promjenu energije, tj. tretiramo  $\Delta$  kao zadani vanjski parametar. Optimizacija po  $\Delta$  bit će predmet daljnjeg istraživanja.

Promjenu energije moguće je dobiti izravnim računom integrirajući elektronsku gustoću stanja:

$$\Delta E = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_{F_0}} g_0(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \quad (4.17)$$



gdje je  $g(\varepsilon)$  gustoća stanja nakon rekonstrukcije, a  $g_0(\varepsilon)$  gustoća elektrona u početnom stanju sustava. Kako bi se ustanovila stabilnost sustava i uvjeti kojima se ona postiže nakon rekonstrukcije, promatramo derivaciju promjene energije po Fermijevoj energiji poslije topološke rekonstrukcije vrpce i tražimo njezin ekstrem, to jest namećemo joj iščezavajuću vrijednost. Korisna relacija (Bronstein: (8.93) [29]) koja daje pravilo deriviranja funkcije čiji se argument derivacije nalazi i pod integralom i u njegovim granicama glasi:

$$\frac{\partial}{\partial y} \int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} f(x, y) dx = \beta'(y) f[\beta(y), y] - \alpha'(y) f[\alpha(y), y] + \int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dx. \quad (4.18)$$

Primjena (4.18) pri deriviranju promjene energije sustava određene relacijom (4.17) vodi na izraz

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial \varepsilon_F} = g(\varepsilon_F) \varepsilon_F - \frac{\partial \varepsilon_{F_0}}{\partial \varepsilon_F} g_0(\varepsilon_{F_0}) \varepsilon_{F_0}. \quad (4.19)$$

U ovom trenutku referiramo se na činjenicu da broj elektrona u sustavu mora ostati nepromijenjen neovisno o procesu topološke rekonstrukcije elektronske vrpce pa iz očuvanja broja elektrona  $N_{prije} = N_{poslije}$  slijedi:

$$\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_{F_0}} g_0(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.20)$$

Derivacija ove jednakosti po  $\varepsilon_F$  uz pomoć izraza (4.18) daje vezu gustoća stanja prije i poslije topološke promjene

$$g(\varepsilon_F) = \frac{\partial \varepsilon_{F_0}}{\partial \varepsilon_F} g_0(\varepsilon_{F_0}). \quad (4.21)$$

Vratimo li se sada natrag u račun derivacije promjene energije po Fermijevoj energiji nakon topološkog prijelaza (4.19) i primijenimo li izraz dobiven iz zakona očuvanja broja elektrona (4.21), dobivamo:

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial \varepsilon_F} = \frac{\partial \varepsilon_{F_0}}{\partial \varepsilon_F} g_0(\varepsilon_{F_0}) (\varepsilon_F - \varepsilon_{F_0}) \stackrel{!}{=} 0, \quad (4.22)$$

gdje je nametnuto izjednačavanje s nulom radi određivanja ekstremalne vrijednosti Fermijeve energije za funkciju promjene energije sustava. Budući da niti derivacija Fermijeve energije prije prijelaza po Fermijevoj energiji nakon prijelaza niti inicijalna gustoća stanja elektrona na početnoj Fermijevoj energiji nisu jednake nuli, slijedi da

zagrada ( $\varepsilon_F - \varepsilon_{F_0}$ ) mora iščezavati kako bi uvjet ekstrema funkcije bio zadovoljen. To vodi na zaključak da je Fermijeva energija nakon topološke rekonstrukcije elektronske vrpce na kojoj je promjena energije sustava ekstremalna jednaka prvotnoj Fermijevoj energiji prije prijelaza, odnosno

$$\varepsilon_F = \varepsilon_{F_0}. \quad (4.23)$$

Da bi se sustav stabilizirao nakon topološke promjene, treba se smanjiti ukupna energija elektronske vrpce. Drugim riječima, funkciji promjene energije  $\Delta E$  nameće se postojanje minimuma. Druga derivacija funkcije  $\Delta E$  mora biti pozitivna u izvriježenoj ekstremalnoj vrijednosti Fermijeve energije (4.23). Derivirajući (4.22) primjenom relacije (4.18), dobiva se:

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial \varepsilon_F^2} \right|_{\varepsilon_F = \varepsilon_{F_0}} = \frac{\partial \varepsilon_{F_0}}{\partial \varepsilon_F} g_0(\varepsilon_{F_0}) \left( 1 - \frac{\partial \varepsilon_{F_0}}{\partial \varepsilon_F} \right) \stackrel{!}{>} 0. \quad (4.24)$$

Budući da je ovisnost inicijalne Fermijeve energije o Fermijevoj energiji nakon procesa topološke rekonstrukcije  $\varepsilon_F(\varepsilon_{F_0})$  rastuća funkcija, njena derivacija je nužno pozitivna. Također je pozitivan i član početne gustoće stanja na Fermijevoj energiji prije topološkog prijelaza, što dovodi do zaključka da i zagrada  $\left( 1 - \frac{\partial \varepsilon_{F_0}}{\partial \varepsilon_F} \right)$  mora biti veća od nule. Odavde slijedi uvjet na postojanje minimuma u vrijednosti  $\varepsilon_F = \varepsilon_{F_0}$  za funkciju promjene energije sustava:

$$\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial \varepsilon_{F_0}} > 1, \quad (4.25)$$

što znači da će dio funkcije  $\varepsilon_F(\varepsilon_{F_0})$  na dijelu koji zadovoljava uvjet (4.25) dati stabilizaciju sustava pošto sustav promijeni topologiju i rekonstruira nove vrpce.

Funkciju  $\varepsilon_F(\varepsilon_{F_0})$  moguće je odrediti iz zakona očuvanja broja elektrona (4.20) kada se u jednakost uvrsti gustoća stanja Diracove raspodjele prije topološke rekonstrukcije  $g_0(\varepsilon) = \frac{2}{\pi v_F^2 \hbar^2} \cdot \varepsilon$ . Ovaj postupak dovodi do integralne jednadžbe za  $\varepsilon_F(\varepsilon_{F_0})$

$$\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{\pi v_F^2 \hbar^2} \cdot \varepsilon_{F_0}^2, \quad (4.26)$$

koju je moguće riješiti numeričkim metodama.

Numeričkim i preliminarnim analitičkim uvidom [30] dobiva se da je

$$e_{F_0} \approx 1 + \delta. \quad (4.27)$$

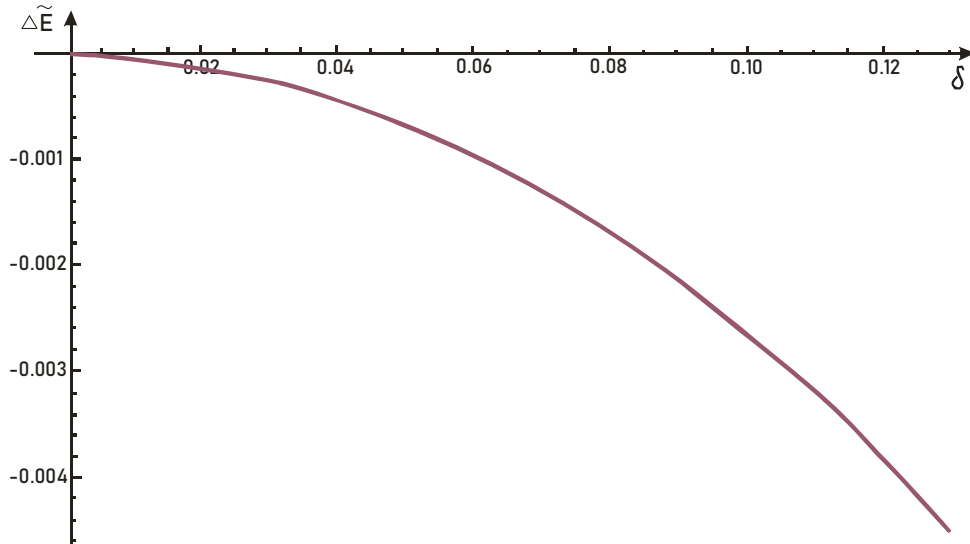
Time je temeljem odabranog skaliranja (4.10) određena i optimalna vrijednost  $Q$ . Budući da je

$$e_{F_0} = \frac{\varepsilon_{F_0}}{\varepsilon_0} = \frac{v_F p_F}{v_F Q/2}, \quad (4.28)$$

transponiranjem članova jednadžbe i uvrštavanjem preliminarne vrijednosti za  $e_{F_0}$  (4.27) direktno slijedi

$$Q = \frac{2p_{F_0}}{1 + \delta}. \quad (4.29)$$

Ukoliko ovaj izraz razvijemo u Taylorov red za mali parametar  $\delta$  i zadržimo se na prvom članu, optimalna vrijednost impulsa  $Q$  prelazi u



Slika 4.6: Ovisnost ukupne promjene energije elektronske vrpce  $\Delta \tilde{E}$  (4.31) uzrokovane topološkom rekonstrukcijom o parametru širine procijepa  $\delta$ . Funkcija  $\Delta \tilde{E}(\delta)$  skalirana je faktorom  $\frac{2\varepsilon_0^3}{\pi^2 \hbar^2 v_F^2}$ .

Nadalje,  $e_{F_0}$  (4.23) određuje obje granice integracije u izrazu (4.17) pa on, u izabranom skaliranju po  $\varepsilon_0$ , postaje

$$\Delta E = \varepsilon_0^2 \int_0^{1+\delta} eg(e) de - \varepsilon_0^2 \int_0^{1+\delta} eg_0(e) de. \quad (4.31)$$

Na Slici 4.6 prikazana je funkcijska ovisnost ukupne promjene energije vrpce (4.31) o širini procijepa  $\delta$ . Odmah se uočava da je dobivena funkcija negativna i monotonopadajuća. To vodi na potresan zaključak da predložena topološka rekonstrukcija elektronske vrpce rezultira u snižavanju energije vrpce u odnosu na nerekonstruiranu, što može voditi na nastanak valova gustoće naboja u dvodimenzionalnim materijalima dirakovske disperzije.

## 5 Zaključak

Uočavanjem elektronskih nabojnih pruga (eng. stripes) u kemijski dopiranom grafenu Rahnejat *et al.* njihovu su pojavu asocijali s valovima gustoće naboja. Budući da u dosadašnjoj literaturi prisutni mehanizmi nastanka CDW-a, koji se oslanjaju na fenomen ugnježđenja jako anizotropnih Fermijevih površina, ne mogu objasniti ovaj fenomen, tema ovog rada temelji se na primjeni modela koji su za slobodni dvodimenzionalni elektronski plin predložili Kadigrobov *et al.* [4] U našem primjeru na dvodimenzionalni elektronski kondenzat dirakovske disperzije nametnuli smo periodički potencijal pod čijim je utjecajem došlo do topološke rekonstrukcije elektronske vrpce.

Na samom početku, nakon definiranja kristalne strukture grafena i promatranja strukture njegove elektronske vrpce uz linearizaciju u okolini  $K$ -točaka, u aproksimaciji čvrste veze dirakovska disperzija podvrgnuta je periodičkom potencijalu. Slika 4.3 daje prikaz transformacije 1. Brillouineove zone u skladu s topološkom promjenom Fermijeve površine. Za novonastali sustav egzaktno je dobivena gustoća stanja elektrona u kojoj se uočava formiranje pseudoprocijepa koji ovisi o parametru amplitude sinusoidalnog potencijala nametnutog na sustav (Slika 4.5) koji je u našem slučaju parametar uređenja. Kako nam je glavni cilj određivanje stabilnosti ovakvog sustava, u nastavku je utvrđena energija rekonstruirane elektronske vrpce i promatrani su uvjeti koji određuju minimum energije novonastalog kondenzata. Dobiven je rezultat da ukupna promjena energije vrpce ima minimalnu (maksimalno negativnu) vrijednost za slučaj kada su Fermijeve energije prije i poslije topološkog prijelaza jednake (4.23). Iz očuvanja broja elektrona numeričkim i preliminarnim analitičkim uvidom dobivena je aproksimativna vrijednost Fermijeve energije koja stabilizira sustav (4.27). U skladu s tim, direktno je izvrijednjena i optimalna vrijednost valnog vektora vala gustoće (4.29). U dobivenim optimalnim vrijednostima koje stabiliziraju sustav na Slici 4.6 prikazana je funkcijska ovisnost ukupne promjene energije vrpce o širini procijepa (parametra uređenja). Budući da je rezultirajuća funkcija negativna i monotonno padajuća, to ukazuje da ovakva struktura rekonstruirane elektronske vrpce može dovesti do stabilizacije valova gustoće za dvodimenzionalnu dirakovsku elektronsku vrpcu.

## Literatura

- [1] Wehling, T. O.; Black-Schaffer, A. M.; Balatsky, A. V., Dirac materials. // *Advances in Physics*. Vol. **63**, 1 (2014), str. 1-76.
- [2] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. // *Nature*. Vol. **438**, 7065 (2005), str. 197-200.
- [3] Rahnejat, K. C.; Howard, C. A.; Shuttleworth, N. E.; Schoeld, S. R.; Iwaya, K.; Hirjibehedin, C. F.; Renner, C.; Aeppli, G.; Ellerby, M., Charge density waves in the graphene sheets of the superconductor  $\text{CaC}_6$ . // *Nature Communications* 2. Vol. **558**, (2011).
- [4] Kadigrobov, A. M.; Bjeliš, A.; Radić, D., Topological instability of two-dimensional conductors. // *Physical Review B*. Vol. **97**, 235439 (2018).
- [5] Vollath, D., *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*. 2nd ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2013.
- [6] Katsnelson, M. I., *Graphene: Carbon in Two Dimensions*. New York : Cambridge University Press, 2012.
- [7] Boehm, H. P. (urednik: Delhaès, P.), *Graphite and Precursors: World of Carbon*. Amsterdam : Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [8] Brodie, B. C., On the atomic weight of graphite. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. Vol. **149** (1859), str. 249-259.
- [9] Ruess, G.; Vogt, F., Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd. // *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. Vol. **78**, 3-4 (1948), str. 222-242.
- [10] Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G. O.; Hofmann, U., Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. Vol. **316**, 119 (1962).
- [11] Shioyama, H., Cleavage of graphite to graphene. // *Journal of Materials Science Letters*. Vol. **20**, 6 (2001), str. 499-500.

- [12] Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E., Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds. // Carbon. Vol. **24**, 2 (1986), str. 241-245.
- [13] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. // Science. Vol. **306**, 5696 (2004), str. 666-669.
- [14] Wallace, P. R., The Band Theory of Graphite. // Physical Review. Vol. **71**, 66 (1947).
- [15] Semenoff, G. W., Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. // Physical Review Letters. Vol. **53**, 2449 (1984).
- [16] Haldane, F. D. M., Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly". // Physical Review Letters. Vol. **61**, 2015 (1988).
- [17] Zhang, Y.; Tay, Y. W.; Stormer, H. L.; Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. // Nature. Vol. **438**, 7065 (2005), str. 201-204.
- [18] Geim, A. K., Graphene prehistory. // Physica Scripta. Vol. **2012**, 014003 (2012).
- [19] Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M.; Geim, A. K., Fine structure constant defines visual transparency of graphene. // Science. Vol. **320**, 5881 (2008), str. 1308.
- [20] Han, M. Y.; Özyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P., Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. // Physical Review Letters. Vol. **98**, 206805 (2007).
- [21] Polichetti, T.; Miglietta, M. L.; Di Francia, G., Overview on graphene: Properties, fabrication and applications. // *Chemica oggi*. Vol. **28**, 6 (2010), str. 6-9.
- [22] Jablan, M., Electrodinamic properties of graphene and their technological applications. Doktorski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2012.
- [23] Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., The electronic properties of graphene. // Reviews of Modern Physics. Vol. **81**, 1 (2009), str. 109-162.

- [24] Peierls, R. E., Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen. // Annalen der Physik. Vol. 4, 2 (1930), str. 121-148.
- [25] Pouget, J. P., Structural Aspects of the Bechgaard and Fabre Salts: An Update. // Crystals. Vol. 2, 2 (2012), str. 466-520.
- [26] Fröhlich, H., Electrons in lattice fields. // Advances in Physics. Vol. 3, 11 (1954), str. 325-361.
- [27] Lifshitz, I. M., Anomalies of electron characteristics of a metal in the high pressure region. // Soviet Physics JETP. Vol. 11, 5 (1960), str. 1130-1135.
- [28] Kadigrobov, A. M.; Slutskin, A. A.; Vorontsov, S. A., Interband tunneling of the electrons near the phase transition of the  $2\frac{1}{2}$  order. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 53, 3 (1992), str. 387-393.
- [29] Bronstein, I. N.; Semendjajew, K. A.; Musiol, G.; Mühlig, H., Matematički priručnik. Zagreb : Golden marketing - Tehnička knjiga, 2004.
- [30] Kadigrobov, A. M., privatna komunikacija, rujan 2019.