

# Neadijabatska renormalizacija optičkih fonona u visoko dopiranom grafenu

---

**Girotto, Nina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:217:806183>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Nina Giroto

Neadijabatska renormalizacija optičkih fonona u  
visoko dopiranom grafenu

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Nina Giroto**

Diplomski rad

**Neadijabatska renormalizacija  
optičkih fonona u visoko dopiranom  
grafenu**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Dino Novko

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

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

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

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

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

Zagreb, 2020.

Zahvaljujem se svojem mentoru na vrlo stručnom mentorstvu uz koje sam brzo i puno napredovala. Zahvaljujem se i na razumijevanju i podršci koje su mi, osim mentora, pružili Luka, obitelj i prijatelji.

## Sažetak

U ovom radu, ispituje se valjanost upotrebe adijabatske Born-Oppenheimer aproksimacije kod opisa interakcije elektrona i jezgara u visoko dopiranom grafenu. Usporedbom rezultata modela čvrste veze i teorije funkcionala gustoće (DFT) za disperziju fonona dopiranog grafena, pokazuje se da adijabatski tretman fonona dovodi do velike renormalizacije  $E_{2g}$  fononskog moda u  $\Gamma$  točki, što nije ispravan rezultat. Kako bi se dobio ispravan vibracijski spektar, potrebno je uključiti dinamičke (neadijabatske) efekte elektron-fonon interakcije. Oni izazivaju velike promjene u dugovalnom dijelu vibracijskog spektra. Neadijabatska korekcija dobivena je kroz vlastitu energiju fonona, a efekt je dokazan i u DFT-u izračunom elektron-fonon interakcije. Metoda je zatim primijenjena na dopirani grafan. Dinamički efekti u dopiranom grafanu izraženiji su nego u dopiranom grafenu.

Ključne riječi: grafen, fononi, Born-Oppenheimer aproksimacija, DFT, Wannierove funkcije, elektron-fonon interakcija, grafan

# Non-adiabatic phonons in highly doped graphene

## Abstract

In this seminar the validity of an adiabatic Born-Oppenheimer approximation in the description of electron-phonon interactions in highly doped graphene is examined. Comparing the tight - binding approximation model results and the ones obtained within density functional theory (DFT), it is shown that an adiabatic treatment of phonons leads to a huge renormalization of the  $E_{2g}$  phonon mode in the Brillouin zone center, which is an incorrect result. In order to obtain a correct vibration spectrum, dynamical (nonadiabatic) effects of an electron-phonon interaction should be taken into account. They produce non-negligible changes in the long-wave part of the spectrum. Nonadiabatic correction is obtained through phonon self-energy calculation, while its effect is proved also within a DFT calculation of electron-phonon interaction parameters. This method is then applied to doped graphene. Dynamical effects in doped graphene are more pronounced than in doped graphene.

Keywords: graphene, phonons, Born-Oppenheimer approximation, DFT, Wannier functions, electron-phonon interaction, graphene

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
1.1	Born-Oppenheimer aproksimacija . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Grafen u modelu čvrste veze</b>	<b>4</b>
2.1	Gustoća stanja . . . . .	8
2.2	Fermijeva površina . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Usporedba s rezultatima DFT-a</b>	<b>10</b>
3.1	Numerički detalji . . . . .	12
3.2	Rezultati DFT-a . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Visoko dopirani grafen</b>	<b>13</b>
4.1	Utjecaj dopiranja na Fermijevu površinu . . . . .	13
<b>5</b>	<b>Wannierizacija dopiranog grafena</b>	<b>15</b>
5.1	Wannierizacija sustava . . . . .	15
5.2	Numerički detalji . . . . .	18
5.3	Wannierizirane vrpce dopiranog grafena . . . . .	19
<b>6</b>	<b>Disperzija fonona</b>	<b>19</b>
6.1	Numerički detalji . . . . .	19
6.2	Rezultati DFT-a . . . . .	21
6.3	Kohnova anomalija . . . . .	21
<b>7</b>	<b>Elektron-fonon interakcija</b>	<b>24</b>
7.1	Greenova funkcija i vlastita energija . . . . .	27
7.2	Interpolacija EP matičnih elemenata . . . . .	32
7.3	Eliashbergova spektralna funkcija . . . . .	32
7.4	Širina fononske linije . . . . .	33
7.5	DFT rezultati elektron-fonon interakcije . . . . .	34
7.6	Numerički detalji . . . . .	34
7.7	Rezultati DFT-a . . . . .	35



<b>8</b>	<b>Neadijabatska korekcija</b>	<b>36</b>
8.1	Operativni izrazi vlastite energije . . . . .	36
8.2	Utjecaj dopiranja na fononski spektar . . . . .	37
<b>9</b>	<b>Grafan</b>	<b>40</b>
9.1	Wannierizacija grafana . . . . .	42
9.2	Fononski spektar grafana . . . . .	42
9.3	Utjecaj dopiranja na fononski spektar grafana . . . . .	42
<b>10</b>	<b>Zaključak</b>	<b>45</b>
	<b>Literatura</b>	<b>47</b>

# 1 Uvod

Elektron-fonon interakcija igra važnu ulogu u velikom broju fizikalnih fenomena, zbog čega za valjan opis sustava, ona predstavlja nezanemarivi član u Hamiltonianu. Iako se neka svojstva mogu izračunati koristeći najjednostavnije modele (kao što je model elektronskog plina za metal), za neke fizikalne fenomene, takvi modeli više nisu dovoljni te treba uzeti u obzir detaljniji opis sustava. U metalima se niskoenergetska elektronska pobuđenja značajno modificiraju uvođenjem vezanja na vibracije rešetke, što utječe na njihova transportna i termodinamička svojstva [1]. Dok su se te interakcije dugo smatrale da doprinose raspršenju elektrona, a tako i povećanju otpornosti, dugo nije bila poznata neka druga pojava, koja je direktna posljedica elektron-fonon interakcije. Vjerojatno najzanimljivija takva pojava je supravodljivost. Naime, ukoliko je dovoljno jaka interakcija između elektrona i fonona, a temperatura dovoljno niska, sustav pronalazi novo osnovno stanje koje je supravodljivo. Elektron-fonon vezanje omogućuje indirektnu privlačnu interakciju između elektrona, koja je u nekim metalima porijeklo supravodljive nestabilnosti [1]. Prema takozvanoj BCS teoriji koja je dobila ime prema svojim začetnicima (Bardeen-Cooper-Schrieffer), temperatura supravodljivog prijelaza određena je jačinom elektron-fonon vezanja te će biti to veća što je vezanje jače. Ideja je, stoga, da se pokuša dostići što viša temperatura prijelaza, sustavom s velikim elektron-fonon vezanjem. Iako se originalno supravodljivost istraživala u trodimenzionalnim (3D) materijalima, u novije vrijeme, dvodimenzionalni sustavi (2D) (kao što je na primjer grafen) privlače više pozornosti. Zanimljivi su jer se elektronska svojstva mogu vrlo efikasno ugađati (npr. dopiranjem i rastezanjem [3], [4]). U visoko dopiranom grafenu, podudaranje Fermijevo nivoa s energijom visoke gustoće stanja (s Van-Hove singularitetom) vodi do snažnog vezanja s fononima. Radi velike gustoće elektronskih stanja i dovoljno niske fononske frekvencije, dolazi do pojačanih elektron-fonon interakcija, a posljedično i do više temperature supravodljivog prijelaza. Međutim, potrebno je voditi računa o energetskim skalama problema, jer ovakvo razmatranje i donošenje zaključaka nije uzelo u obzir utjecaje elektron-fonon interakcije natrag na same fonone. U adijabatskoj aproksimaciji koja se koristi u teoriji funkcionala gustoće (density functional theory - DFT), pretpostavlja se da su energije elektrona puno veće od fononskih, zbog čega je sporo gibanje masivnih jezgara moguće zanemariti i sustav elektron-ion gledati kao da se elektroni trenutno

prilagođavaju promijenjenim položajima jezgara. U metalima ili dopiranim sustavima, energije elektrona i fonona mogu se nalaziti na istoj skali te je tada bitno uključiti dinamičke efekte.

Neadijabatski efekti već su i uočeni u dugovalnim modovima materijala koji se temelje na ugljikovim atomima. Na primjer, u nano-cijevima od ugljika [5], [6], kod nekih materijala dobivenih interkaliranjem ugljika [7–10], u grafenu [11–13] i u dijamantu dopiranim borom [14].

Konkretno, kod visoko dopiranog grafena očekuje se veliko elektron-fonon vezanje radi jake adijabatske renormalizacije (pada frekvencije) optičkog moda u  $\Gamma$  točki do koje dolazi samim dopiranjem. Značajno smanjenje frekvencije visoko dopiranog grafena u  $\Gamma$  točki, vodi do velikog iznosa konstante vezanja jer za nju vrijedi  $\lambda \sim \frac{1}{\omega^2}$ , a zbog toga i do visoke temperature prijelaza u supravodljivo stanje [15]. Eksperimenti, međutim, ne pokazuju toliko veliko vezanje elektrona i fonona u alkali-dopiranom grafenu [16, 17]. Motivirani time, u ovom radu pretpostavljamo da to dolazi radi zanemarivanja neadijabatskih efekata. Od efekata dinamičke interakcije elektrona i fonona očekujemo da će korigirati, odnosno povećati, fononsku frekvenciju optičkog moda u  $\Gamma$  točki, time smanjiti konstantu vezanja elektrona i fonona na njenu pravu vrijednost i opravdati eksperimentalne rezultate.

Grafen je dvodimenzionalni materijal kojega čini šesterokutna mreža ugljikovih atoma. To je poluvodič bez energetskog procjepa između vodljive i valentne vrpce. Jedan sloj, odnosno, 2D ravnina grafena, bila je opisana još 1947., a izolirana i identificirana tek 2004-2005. godine [11]. Zanimljiva je jer je to građevna jedinica za 3D materijal, a pokazuje linearnu disperziju elektrona oko Fermijevog nivoa. Ugljikovi atomi između sebe stvaraju  $sp^2$  hibridizirane veze. To predlaže da bi materijali s  $sp^2$  hibridizacijom bazirani na grafenu, mogli imati drugačija elektronska svojstva od klasičnih poluvodiča. Radi smanjene dimenzionalnosti, grafen je pogodan za modeliranje, a radi stabilnosti jedne ravnine, rezultati se mogu eksperimentalno provjeriti.

## 1.1 Born-Oppenheimer aproksimacija

Općenito je, međutim, nemoguće izračunati svojstva elektrona rješavajući Hamiltonian koji uključuje sve stupnjeve slobode i njihovu interakciju:

$$H_{el} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.1)$$

pa se često koriste teorijski modeli, poput modela čvrste veze (TBA - tight-binding approximation). To je jednostavan, kvanto-mehanički pristup izračunu elektronske strukture materijala. Iako je često manje egzaktno od DFT izračuna s dobrim odabirom vektora baze, on nam pruža transparentan uvid i jednostavnu interpretaciju izračunatih veličina. U neinteragirajućim sustavima, model čvrste veze je izrazito jednostavan i često se može analitički riješiti. Prema adijabatskom DFT-u, se svojstva osnovnog stanja sustava promatraju kao funkcionali gustoće osnovnog stanja  $n_0(\mathbf{r})$ , jednostavne skalarne funkcije položaja, čime se izbjegne direktno računanje s mnogočestičnom valnom funkcijom. Međutim, DFT računi oslanjaju se na Born - Oppenheimer aproksimaciju, odnosno, pretpostavljaju da se elektroni gibaju u polju fiksnih jezgara, koje se radi puno veće mase, gibaju zanemarivom brzinom. Takva pretpostavka može dovesti do krivih predviđanja nekih svojstava materijala do čega dolazi kada je energija fononskih vibracija usporediva s energijom elektronskih pobuđenja. Prema Born-Oppenheimer aproksimaciji, gibanje jezgara i elektrona je neovisno jedno o drugom. Zbog toga je prvi korak faktoriziranje valne funkcije na ionski i elektronski dio, što je moguće s obzirom da su nekorelirani. Time se separira i pojednostavi vremenski neovisni Hamiltonian koji opisuje sustav iona kristalne rešetke i elektrona

$$[T_N + T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.2)$$

Hamiltonian sadrži kinetički član elektrona  $T_e$  i iona  $T_N$ , te članove interakcije između elektrona  $V_{ee}$ , između iona rešetke  $V_{NN}$  i interakciju elektrona i iona  $V_{eN}$ . S  $\mathbf{R}$  označen je položaj jezgara, a s  $\mathbf{r}$  položaj elektrona. Možemo zaključiti da u dinamičkom smislu, postoji velika razlika u vremenskim skalama između elektronskog i ionskog gibanja, jer su elektron puno lakši i brži. Valnu funkciju  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  ćemo stoga faktorizirati na

nezavisni elektronski dio koji parametarski ovisi o položajima iona i na ionski dio

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_e^R(\mathbf{r})\phi_N(\mathbf{R}). \quad (1.3)$$

Koristeći činjenicu da operator  $T_e$  ne djeluje na valnu funkciju iona, dok za  $T_N(\sim \nabla_R^2)$  vrijedi:

$$\nabla_R^2 \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi_N(\mathbf{R}) = \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\nabla_R^2 \phi_N(\mathbf{R}) + 2\nabla_R \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\nabla_R \phi_N(\mathbf{R}) + \phi_N(\mathbf{R})\nabla_R^2 \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.4)$$

Schrödingerova jednačina se svodi na

$$\begin{aligned} & \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})T_N\phi_N(\mathbf{R}) + \phi_N(\mathbf{R})\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})(E_e + V_{NN}) \\ & - \left\{ \sum_A \frac{1}{2M} (2\nabla_R \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\nabla_R \phi_N(\mathbf{R}) + \phi_N(\mathbf{R})\nabla_R^2 \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) \right\} \\ & = E_{tot}\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi_N(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (1.5)$$

gdje je uvedena pokrata  $E_e$ , a odnosi se na energiju koja dolazi djelovanjem operatora  $T_e$ ,  $V_{ee}$  i  $V_{e,N}$  na valnu funkciju elektrona. Posljednji član u izrazu (1.5) sumira se po komponentama. Njega u Born - Oppenheimer aproksimaciji možemo izostaviti budući da je proporcionalan omjeru masa elektrona i iona  $\frac{m}{M}$ , što je otprilike  $\frac{1}{10000}$ . Upravo taj član je neadijabatski doprinos, te se njegovim zanemarivanjem provodi adijabatska aproksimacija. Dakle, valna funkcija elektrona zadovoljava, za dani skup ionskih koordinata, jednačinu

$$H_e\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.6)$$

Dobivena energija  $E_e$  doprinosi članom koji se u Schrödingerovoj jednačini za ione pojavi kao potencijal:

$$H_N\phi_N(\mathbf{R}) = \left\{ -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\mathbf{R}) + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \right\} \phi_N(\mathbf{R}) = E_{tot}\phi_N(\mathbf{R}) \quad (1.7)$$

## 2 Grafen u modelu čvrste veze

Jedinična ćelija rešetke grafena sastoji se od dva atoma koje možemo nazvati A i B. Važno je zamisliti rešetku grafena u terminima heksagonalne rešetke s dva atoma u

bazi jer rešetka saća ('honeycomb lattice') ima dva neekvivalentna čvora i stoga nije Bravaisova. Sada možemo rešetku opisati translacijskim vektorima koji ju razapinju

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(1, 0) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

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

Hamiltonian bez interakcija u modelu čvrste veze sadrži kinetički član koji opisuje preskoke elektrona na susjedne atome

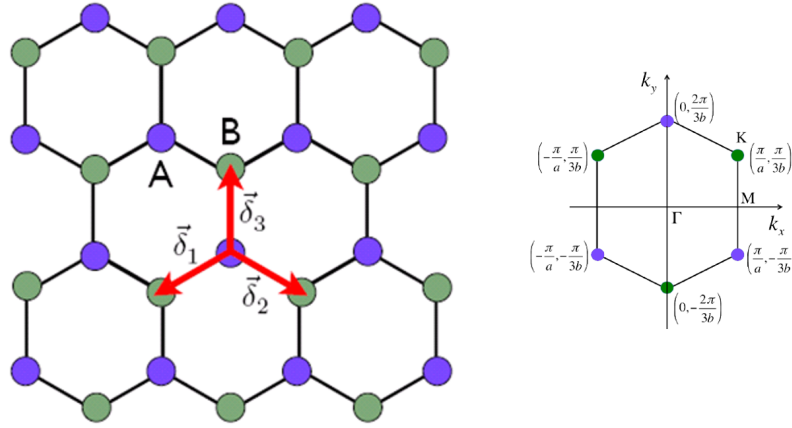
$$\hat{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} \left( t_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + t_{ji} \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \right). \quad (2.2)$$

Prvi član opisuje preskok s položaja na rešetci  $j$  na poziciju  $i$ , a drugi opisuje obratni preskok. Za model čvrste veze, tipična je pretpostavka da elektroni mogu preskočiti udaljenost samo do svojih prvi susjeda. U stvarnosti, dugodosežni preskoci su dozvoljeni, ali su njihove vjerojatnosti jako male. Stoga je dovoljno uzeti samo prve susjede, a zbog translacijske invarijantnosti sustava, svi oni će imati jednaki parametar preskoka. Dakle,  $t_{ij} = t_{ji} = t$ .

Za grafen, u modelu je dovoljno uzeti preskoke jednog valentnog elektrona po atomu. Uključimo li samo prve susjede, možemo vidjeti da su preskoci dozvoljeni samo između različitih atoma jedinične ćelije. Hamiltonian možemo pisati kao

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \left( \hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i \right). \quad (2.3)$$

gdje  $i$  ( $j$ ) označava položaj na podrešetci A(B), fermionski operator  $\hat{a}_i^\dagger$  ( $\hat{a}_i$ ) je operator stvaranja (poništenja) elektrona u Blochovom stanju s valnim vektorom  $\mathbf{k}$  na atomu A čiji je položaj  $\mathbf{r}_i$ , a analogno vrijedi za  $\hat{b}_i^\dagger$  ( $\hat{b}_i$ ). Sumira se samo po najbližim susjedima. Promatramo li atom A, prvi susjedi su od njega udaljeni za  $\delta_1, \delta_2$ , i  $\delta_3$ . Promatramo li atom B, prve susjede možemo doseći s istim vektorima, ali suprotnih preznaka. Zato



Slika 2.1 Shematski prikaz strukture grafena i prve Brillouinove zone

Hamiltonian možemo prepisati kao

$$\hat{H} = -t \sum_{i \in A} \sum_{\delta=1,2,3} \left( \hat{a}_i^\dagger \hat{b}_{i+\delta} + \hat{b}_{i+\delta}^\dagger \hat{a}_i \right), \quad (2.4)$$

gdje se sumacija između prvih susjeda eksplicitno zapisala.

Budući da promatramo translacijsko invarijantni sustav, operator translacije za neki vektor kristalne rešetke komutira s Hamiltonianom. To znači da Hamiltonian i operator translacija imaju zajedničku bazu svojstvenih vektora, a s obzirom da je Hamiltonian samo kinetički član, očekujemo dijagonalnu reprezentaciju u impulsnom prostoru. Kako bismo ju pronašli, možemo prepisati Hamiltonian u Fourierovom prostoru koristeći

$$\hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (2.5)$$

$$\hat{b}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (2.6)$$

i hermitski konjugirane relacije za operatore poništenja. U izrazima se pojavljuje faktor  $N/2$  jer pozicija  $a$ , odnosno  $b$  ima točno pola od ukupnih ( $N$ ). U recipročnom prostoru Hamiltonian izgleda kao

$$\hat{H} = -\frac{t}{N/2} \sum_{i \in A} \sum_{\delta, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[ e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \delta} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}'} + \text{H.c.} \right], \quad (2.7)$$

gdje je s H.c. označen Hermitski konjugirani dio. Uz prepoznavanje definicije delta funkcije  $\sum_{i \in A} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} = \frac{N}{2} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ , koja dvije sume po  $\mathbf{k}$  vektorima, svede na jednu,

Hamiltonian se svodi na

$$\hat{H} = -t \sum_{\delta, \mathbf{k}} \left( e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \right). \quad (2.8)$$

Želimo li sada dijagonalizirati Hamiltonian, odnosno, pronaći disperzijsku relaciju opisanog sustava, problem možemo zapisati u matičnom obliku za svaki  $\mathbf{k}$  vektor i dijagonalizirati svaku matricu koju dobijemo. Kao rezultat promjene baze u bazu stanja koji dijagonaliziraju Hamiltonian, dobiti ćemo energetske vrpce. Dakle, s obzirom da se preskoci događaju između različitih podrešetki, Hamiltonian u matičnom obliku ima članove koji nisu na dijagonali:

$$\hat{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger & \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{k}} \\ \hat{b}_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

gdje je uvedena pokrata

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta}. \quad (2.10)$$

Napišemo li vektore koji povezuju prve susjede kao

$$\delta_1 = -\frac{a}{2}(1, 1/\sqrt{3})$$

$$\delta_2 = \frac{a}{2}(1, -1/\sqrt{3})$$

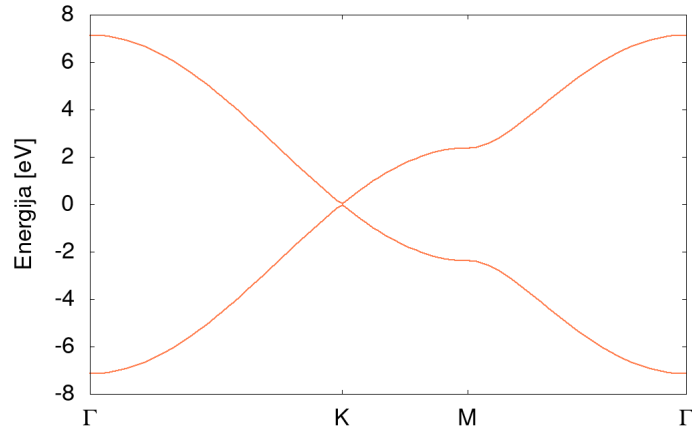
$$\delta_3 = a(0, 1/\sqrt{3}),$$

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

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_x\right)}. \quad (2.11)$$

Svojstvena stanja sustava su linearna kombinacija orbitala na različitim pozicijama. Slika 2.2 prikazuje dobivenu disperzijsku relaciju, odnosno dozvoljene iznose energije za dani vektor  $\mathbf{k}$ . Radi se o beskonačnom sustavu pa je energija kontinuirana funkcija komponenti  $k_x$  i  $k_y$ . Da smo uzeli u obzir postojanje drugih orbitala na ugljikovim atomima, Hamiltonian bi bio matrica veće dimenzije, zbog čega bi za njegovu dijagonalizaciju bio potreban veći broj vrpce. U ovom slučaju su stoga dobivene dvije vrpce koju zovemo  $\pi$  i  $\pi^*$  vrpca jer su nastale hibridizacijom  $\pi$  veza.  $\pi$  vrpca odgovorna je





**Slika 2.2** Elektronika struktura vrpce grafena u TBA. Fermijev nivo,  $E_F$  je na 0 eV

za većinu zamijećenih elektronskih svojstava grafena jer omogućuje slobodno gibanje nosioca s obzirom da je polupopunjena.

Za dobiti ovakav graf, potrebno je odabrati putanju u Brillouinovoj zoni jer disperzija ovisi o  $k_x$  i  $k_y$ . Možemo vidjeti da se u K točkama Brillouinove zone, disperzija ponaša linearno za male odmake od Fermijeve energije, koja je u ovom slučaju nula. Te točke zovemo Dirakovim točkama, a u prostoru razapetom s  $k_x$  i  $k_y$  disperzija oko njih poprima oblik stošca. U Dirakovim točkama su energija valentne i vodljive vrpce jednake. Doticanje tih dviju vrpce događa se u šest kuteva Brillouinove zone. Elektroni iz valente vrpce ne mogu se gibati slobodno kroz sustav, ali mogu ako prijeđu u vodljivu vrpcu, što uz jako malo dodatne energije mogu napraviti upravo u K točkama Brillouinove zone.

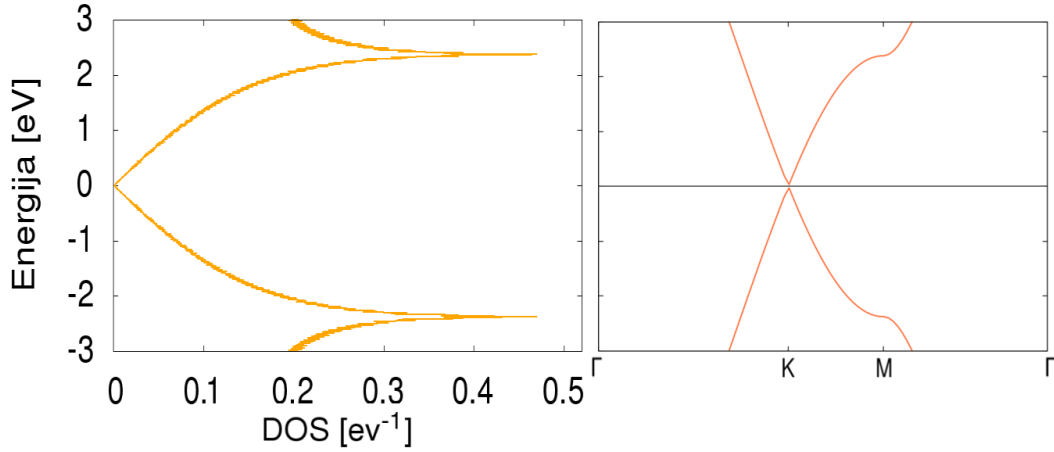
## 2.1 Gustoća stanja

Gustoću stanja definiramo kao broj stanja po intervalu energije

$$g(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k},n} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k},n}) \quad (2.12)$$

gdje indeks  $n$  označava indeks vrpce. U modelu čvrste veze za grafen on se može odnositi na jednu od dvije  $\pi$  vrpce.

Na disperziji grafena (slika 2.2.) možemo još uočiti zaravnate dijelove  $\pi$  vrpce nakon Dirakove točke. Oni će dovesti do Van Hove singulariteta (VHS) u gustoći stanja.



**Slika 2.3** Gustoća stanja i elektronska struktura vrpce grafena u TBA

VHS je singularitet do kojega dolazi ako disperzijska relacija ima ekstrem, što je očito prepíšemo li izraz za gustoću stanja u obliku:

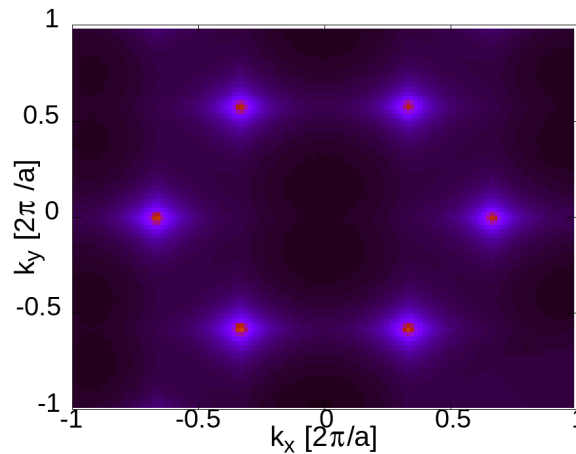
$$g(\varepsilon) = \int_{S(E)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla \varepsilon_{\mathbf{k}}|}. \quad (2.13)$$

Kod grafena gustoća stanja divergira u šest M točaka Brillouinove zone. Za koje vrijednosti energije možemo vidjeti VHS, možemo zaključiti iz izgleda disperzije. Ravni dijelovi disperzije najviše doprinose gustoći stanja jer broj stanja brzo raste kada Fermijev nivo prolazi kroz područja gdje su jednočestična stanja bliska u energiji, odnosno gdje je vrpca zaravnata. Tom razmatranju ćemo se vratiti kasnije, kada će biti važno dopiranjem podići Fermijev nivo da 'sjedne' na zaravnjeni dio disperzije, odnosno na VHS u gustoći stanja.

Slika 2.3 pokazuje gustoću stanja grafena dobivenu unutar modela čvrste veze. Ističu se spomenuti VHS na  $\varepsilon \approx 2.4eV$  i iščezavajuća gustoća stanja u Diracovoj točki. Oko nje, gustoća stanja raste kvadratno s energijom. To se pojednostavljeno može zaključiti iz relacije  $\varepsilon \sim k$ , koja vrijedi u blizini Dirakove točke, s obzirom da onda iz izraza 2.13 slijedi  $g(\varepsilon) \sim \int d^2k \sim k^2$ .

## 2.2 Fermijeva površina

Fermijeva površina u recipročnom prostoru pokazuje granicu između popunjenih i slobodnih elektronskih stanja. Gledajući u elektronsku strukturu vrpce, već možemo



**Slika 2.4 Fermijeva površina grafena, u TBA modelu**

zaključiti o njenom izgledu. Njen izgled određuju točke u kojima Fermijeva energija sječe pojedinu vrpcu. Na primjer, gledamo li strukturu vrpce dobivenu u TBA i Fermijevu energiju na 0 eV, vidimo da se sjecište događa samo u K točkama Brillouinove zone. Dakle, pogledamo li  $k_x - k_y$  ravninu, postojat će šest točaka u kojima je potrebno odvojiti popunjena od praznih stanja, zbog čega pripadna Fermijeva površina izgleda kao na slici 2.4. Matematički takav uvjet možemo provjeriti s delta funkcijom  $\sum_n \delta(\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{k},n})$  gdje je ostavljena rezolucija po  $\mathbf{k}$  vektorima, a sumirano je po svim vrpcama na zadanom vektoru  $\mathbf{k}$ .

### 3 Usporedba s rezultatima DFT-a

U DFT-u koji se temelji na bazi ravnih valova, 2D periodični sustav kao što je grafen, modeliramo dodajući vakuum u treću dimenziju. Točnije, treća dimenzija sadrži kopije 2D grafenske ravnine, između sebe dovoljno udaljene da se ne pojave efekti interakcije među ravninama, a opet dovoljno blizu, kako bi račun bio numerički isplativ. Komplicirani efekti gibanja 'dubokih' valentnih elektrona na atomu i njegove jezgre su zamijenjeni efektivnim potencijalom, odnosno pseudopotencijalom. Do razvijanja metode pseudopotencijala došlo je radi ograničenja koje donose razne pretpostavke koje se razlikuju kod metala, poluvodiča i drugih materijala. Pseudopotencijali predstavljaju općenitiji pristup problemu. U metodi pseudopotencijala, utjecaj iona i elektrona koji su čvrsto vezani uz jezgre na valentne elektrone, zamijenjen je

jednim takozvanim pseudopotencijalom koji nema divergenciju u ishodištu, kao pravi Coulombski. Duboki, jezgri elektroni skupa s jezgrom tretiraju se kao zamrznuti, što omogućuje da valna funkcija valentnih elektrona nije toliko izvijugana jer ne mora paziti na ortogonalnost na ostale elektrone na atomu. Zbog toga je pogodno valnu funkciju valentnih elektrona razviti u bazi 'ortogonaliziranih' ravnih valova (ortogonalized plane waves, OPW), odnosno, u bazi ravnih valova koji ne sadrže dio valne funkcije koji je ortogonalan na jezgrene elektrone. OPW možemo pisati ovako:

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle_{\text{OPW}} = (1 - \hat{P})|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (3.1)$$

gdje je  $\hat{P}$  projektor na elektrone čvrsto vezane uz jezgru, odnosno projektor na njihove Blochove valne funkcije. Valnu funkciju valentnih elektrona (all electron wave function) stoga pišemo kao

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = (1 - \hat{P})|\Psi_{\mathbf{k}}^{PS}\rangle, \quad (3.2)$$

gdje je  $|\Psi_{\mathbf{k}}^{PS}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$  pseudovalna funkcija. Efektivnu Schrödingerovu jednadžbu možemo zapisati kao:

$$(T + V)(1 - \hat{P})|\Psi_{\mathbf{k}}^{PS}\rangle = E(1 - \hat{P})|\Psi_{\mathbf{k}}^{PS}\rangle. \quad (3.3)$$

Definiramo li pseudopotencijal kao

$$V_{PS} = [V + (E - T - V)\hat{P}] \quad (3.4)$$

Schrödingerova jednadžba poprima poznati oblik:

$$[T + V_{PS}]|\Psi_{\mathbf{k}}^{PS}\rangle = E|\Psi_{\mathbf{k}}^{PS}\rangle. \quad (3.5)$$

Pseudopotencijal možemo prikazati u spektralnoj reprezentaciji

$$V_{PS} = V + \sum_c (\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle\phi_c| \quad (3.6)$$

gdje je  $\varepsilon_c$  svojstvena vrijednost energije jezgrenih elektrona. S obzirom da je razlika energija s desne strane posljednje jednakosti pozitivno-definitna veličina za valentna

stanja, pseudopotencijal je slabiji od Coulombskog i pseudovalna funkcija je glađa. Pokazano je da je privlačni Coulombski potencijal jezgara s dodatnim članom razlike energija bitno poništen [28], zbog čega se valentni elektroni mogu tretirati kao skoro slobodni elektroni. Pseudopotencijal opisuje potencijal pojedinih atoma pa se tako jednadžba (3.5) odnosi na elektron na nekom atomu. Upravo opisani problem moguće je tako preformulirati ukoliko prihvatimo Born-Oppenheimer aproksimaciju. Naime, ako u adijabatskom DFT-u osnovno stanje sustava dobijemo rješavanjem Schrödingerove jednadžbe za interagirajuće elektrone koji se gibaju u fiksnom potencijalu smrznutih iona, zapravo promatramo statičku rešetku. Odnosno, ione smatramo beskonačno sporima u odnosu na elektrone. U DFT-u, konačni Hamiltonian za interagirajuće elektrone koji se gibaju u potencijalu smrznutih jezgara, koji uključuje cijeli kristal (za razliku od izraza(3.5)) poznat je pod nazivom Kohn-Shamov Hamiltonian i glasi

$$\hat{H}^{\text{KS}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

gdje je  $V^{\text{KS}}(\mathbf{r})$  efektivni, Kohn-Shamov potencijal. On se sastoji od potencijala pojedinih iona, odnosno, od zbroja pseudopotencijala po svim čvorovima kristalne rešetke te od elektron-elektron interakcije. Dan je s izrazom

$$V^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.8)$$

Hartreejev (Coulombski) član je predzadnji u izrazu, dok zadnji zovemo potencijalom izmjene i korelacija.

### 3.1 Numerički detalji

Za DFT izračune, u ovom se radu koristi Quantum Espresso ([29, 30]), što je paket za izračune elektronskih struktura iz prvih principa i modeliranje materijala. Distribuiran je kao besplatni softver, baziran na teoriji funkcionala gustoće, ravnim valovima i pseudopotencijalima.

Pri izračunima navedenim ovdje, korišten je LDA (local density approximation) pseudopotencijal. Glavna ideja LDA potencijala je da se poznati rezultat za homogeni elektronski plin može primijeniti i na sustav gdje gustoća čestica prostorno varira.

Struktura vrpce i Fermijeva površina dobivene su diskretizacijom Brillouinove zone na  $160 \times 160 \times 1$  k-točaka, s kojima je zatim proveden samosuglasni, odnosno SCF (self-consistent) i nesamosuglasni, odnosno NSCF (non-self consistent) izračun Kohn-Shamove jednadžbe. Zadatak SCF računa je izračun samosuglasne gustoće čestica o kojoj ovise efektivni potencijali u Schödingerovoj jednadžbi, dok NSCF na temelju SCF rezultata računa svojstvene vrijednosti danog sustava. Oba izračuna rade se programom **pw.x**. Račun gustoće stanja vrši se programom **dos.x**, a samih vrpce s **bands.x**. U ovom slučaju, zadan je izračun osam energetskih vrpce na putanji  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ .

Jedinična ćelija zadana je preko parametara  $ibrav = 4$ , koji definira da se radi o heksagonalnoj ćeliji,  $celldm(1)=4.654$ , i  $celldm(3)=5$ , koji daju dimenzije same ćelije u jedinicama Bohrovog radiusa ( $a_0 = 0.5291772109 \text{ \AA}$ ).

## 3.2 Rezultati DFT-a

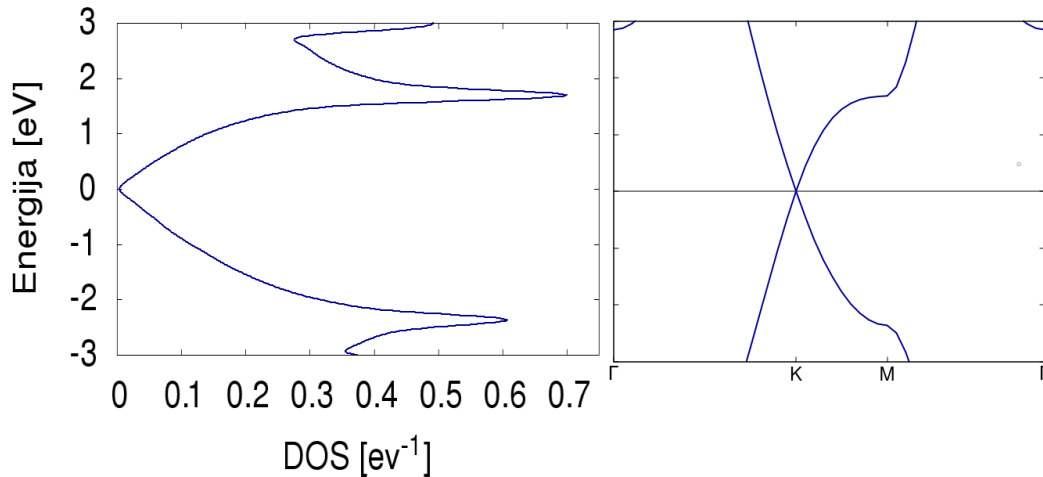
Slika 3.1 pokazuje strukturu vrpce grafena dobivenu u DFT-u. Možemo opet prepoznati Dirakovu točku. DFT nam omogućuje da kvantitativno izračunamo parametar preskakanja iz modela čvrste veze ( $t$ ). Samo je potrebno podesiti DFT i TBA da se slažu u K točki. Slika 3.2 pokazuje takvu situaciju koja je postignuta za  $t = 2.38 \text{ eV}$ . Gustoću stanja u DFT-u možemo dobiti koristeći prethodnu formulu i energije dobivene izračunom strukturom vrpce. Na slici 3.1 možemo uočiti VHS na  $\epsilon \approx 1.6 \text{ eV}$ . Položaj VHS-a se ne poklapa u modelu čvrste veze i u DFT -u.

DFT-om dobijemo nešto više vrpce, ali za Fermijevu energiju od  $0 \text{ eV}$ , ponovno postoji samo šest točaka sjecišta, s  $\pi$  vrpcom, pa dobivamo ponovno istu Fermijevu površinu kao u modelu čvrste veze (slika 3.3).

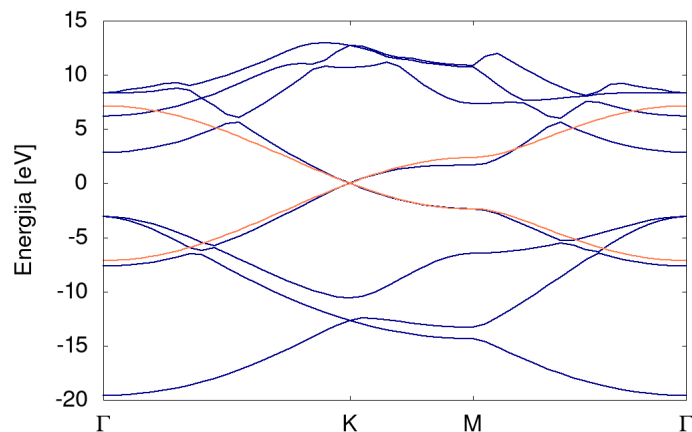
# 4 Visoko dopirani grafen

## 4.1 Utjecaj dopiranja na Fermijevu površinu

Dopiranje elektronima podiže Fermijev nivo. Zanima li nas nisko dopirani grafen, presjek elektronske strukture vrpce s Fermijevom energijom čini kružnice oko K točaka Brillouinove zone. Dirakov stožac se malim dopiranjem počinje puniti. Ovdje se prikazuje situacija visoko dopiranog grafena. Dopiramo li grafen toliko da Fermijeva



**Slika 3.1. Gustoća stanja i elektronska struktura vrpce grafena dobiveni DFT-om**

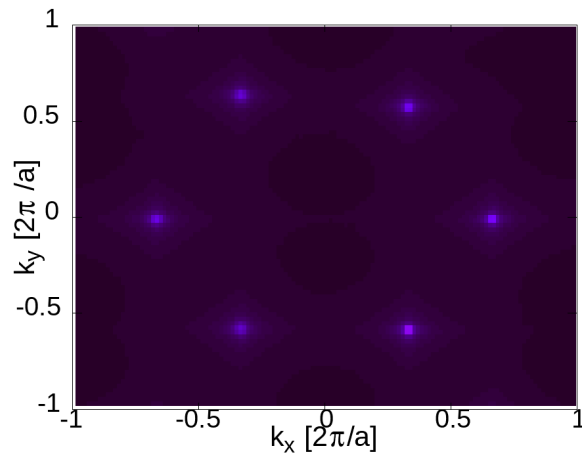


**Slika 3.2 Usporedba DFT i TBA strukture vrpce**

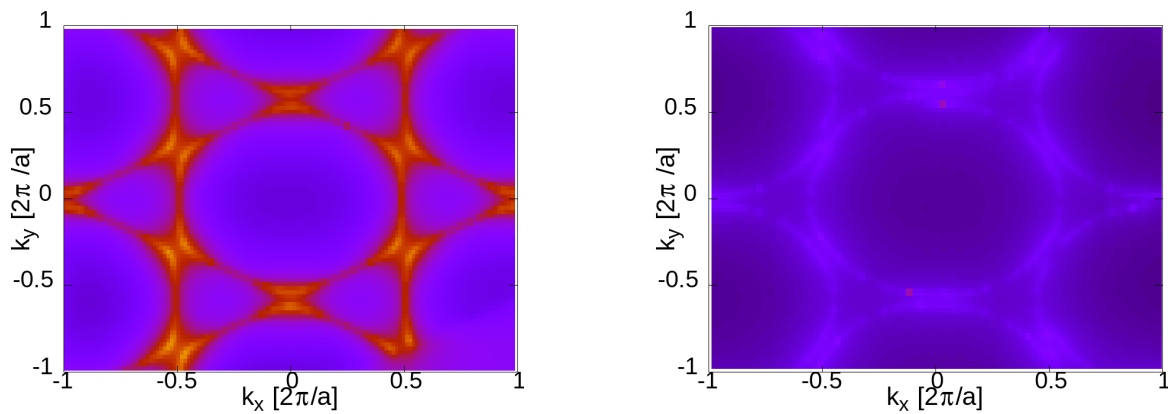
energija bude jednaka VHS-u, Fermijev nivo sječe gornju vrpcu u gotovo cijelom zaravnom djelu disperzije, zbog čega Fermijeva površina poprima oblik trokuta oko K točaka. Dopiranjem se Fermijeva površina topološki promijenila te kažemo da se dogodio Lifschitzov prijelaz. On vodi do zanimljivih efekata u fononskoj disperziji, na primjer, dovodi do promjene faznog prostora za elektron-fonon raspršenje, što mijenja dinamiku fonona.

Na slici 4.1. vidimo usporedbu Fermijevih površina na energiji VHS-a dobivenih u modelu čvrste veze i DFT-u. Osim iznosa samog VHS-a, razlike dolaze od većeg broja vrpce koje se dobiju unutar DFT-a. Oko  $\Gamma$  točke, nastaje prsten koji dolazi od parabolične vrpce, a u M točki doprinos VHS-a.

Dopiranje grafena u praksi se ostvaruje dodavanjem atoma cezija s donje i gornje strane grafenske ravnine [17].



Slika 3.3 Fermijeva površina grafena, dobivena DFT-om



Slika 4.1. Fermijeva površina grafena dopiranog do VHS-a dobivena u TBA modelu i DFT-om

## 5 Wannierizacija dopiranog grafena

### 5.1 Wannierizacija sustava

Alternativni pristup aproksimaciji čvrste veze je kroz Wannierove funkcije koje su lokalizirane na pozicijama rešetke u realnom prostoru. S obzirom da su Wannierove funkcije definirane kao Fourierov transformat Blochovih valnih funkcija, dijagonalizacija Hamiltoniana prelaskom u recipročni prostor ekvivalentna je transformaciji između Blochovih i Wannierovih funkcija.

U savršenom kristalu, potencijal u kojemu se elektroni nalaze ima periodičnost same kristalne rešetke. Pomaknemo li Hamiltonian za cijeli broj ćelija u nekom smjeru, on neće promijeniti svoj oblik, što je zapravo posljedica toga što komutira s operatorom



takve translacije. Za opis elektrona u kristalu koriste se Blochove valne funkcije, koje su svojstvene funkcije Hamiltoniana i operatora translacije za cijeli broj jediničnih ćelija. To su valne funkcije koje se sastoje od ravnog vala moduliranog s periodičnom funkcijom  $u_{n\mathbf{k}}$  koja je definirana na cijeloj jediničnoj ćeliji i ima periodičnost kristala, odnosno potencijala. Možemo ih zapisati u obliku:  $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$ . Takav opis motiviran je Blochovim teoremom koji govori da valne funkcije elektrona u kristalu imaju bazu koja se sastoji od Blochovih valova. Blochovi valovi su svojstvena stanja karakterizirana diskretnim indexom vrpce  $n$  i valnim vektorom  $\mathbf{k}$ . Unutar jedne vrpce, Blochova valna funkcija je kontinuirana funkcija vektora  $\mathbf{k}$ . Također za bilo koji vektor recipročne rešetke  $\mathbf{K}$ , vrijedi:

$$\psi(\mathbf{r})_{n\mathbf{k}} = \psi(\mathbf{r})_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}}, \quad (5.1)$$

zbog čega se sva različita Blochova stanja mogu pronaći unutar prve Brillouinove zone. Blochove valne funkcije su prostorno delokalizirane, ali zato možemo reći da su 'lokalizirane u energiji' jer su svojstvena stanja operatora energije.

Alternativna reprezentacija elektrona u kristalu, podrazumijeva lokalizirane orbitale koje nazivamo Wannierovim funkcijama (WF). One lokalizaciju u energiji mijenjaju lokalizacijom u prostoru. Wannierove orbitale lokalizirane su u realnom prostoru oko čvorišta preko kojeg su definirane ( $R_j$ ). Takva reprezentacija je pogodna za efikasnost računanja lokalnih svojstava kristala. Naime, prostornom udaljenošću, utjecaj jediničnih ćelija jednih na druge iščezava, zbog čega će mnogi matrični elementi u bazi Wannierovih funkcija biti upravo jednaki nuli jer će sadržavati preklop dviju lokaliziranih funkcija koje su dovoljno udaljene da se ne preklapaju. WF se mogu konstruirati kao Fourierovi transformati Blochovih valnih funkcija, čime razapinju isti Hilbertov prostor kao i početne Blochove valne funkcije. Radi se samo o promjeni baze čime ne dolazi do gubitka informacija.

Wannierove funkcije konstruiramo kao superpoziciju svih Blochovih funkcija u Brillouinovoj zoni, s normalizacijskim faktorom koji odgovara njenom volumenu uz dodatni fazni faktor  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$  s obzirom da želimo postići da su u svim jediničnim ćelijama iste Wannierove funkcije. Vrijedi:

$$w_{n\mathbf{R}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \quad (5.2)$$

gdje su  $\mathbf{R}$  položaji ćelije kristala, a  $n$  je index vrpce. Blochova valna funkcija baždarno je ovisna, odnosno definirana je do na fazni faktor  $e^{i\phi(k)}$ . Drugačijim izborom baždarenja, fazni faktor mijenja svoj oblik. Napravi li se Fourierov transformat Blochove funkcije za svaku vrpcu, može se dogoditi da dobivene Wannierove funkcije nisu lokalizirane unutar svoje jedinične ćelije pa se to može promijeniti unitarnom transformacijom (rotacijom) Wannierovih funkcija. Odnosno, pogodnim izborom baždarenja faznog faktora Blochovog vala, može se odabrati baza maksimalno lokaliziranih Wannierovih funkcija (MLWF), koje pripadaju jednoj ćeliji kristalne rešetke, a Wannierove funkcije svake ćelije su translahirane kopije Wannierovih funkcija iz ostalih ćelija. To znači da Wannierove funkcije nisu jedinstvene, jer se bilo kojim baždarenjem dobivaju isti Blochovi valovi, dok se WF mijenjaju. Wannierove funkcije možemo zapisati kao superpoziciju Blochovih funkcija izračunatih kroz slijed unitarnih transformacija, kako ih je Gregory Wannier 1937. godine uveo [27]. Wannierove funkcije korisne su, na primjer, u izračunu Hamiltoniana kao što je Hamiltonian u modelu čvrste veze, kao i u razumijevanju kemijskih veza u kristalima.

Sam izračun maksimalno lokaliziranih Wannierovih funkcija radi se iterativnom metodom koju su uveli Nicola Marzari i David Vanderbilt [31].

S obzirom da bilo koju funkciju  $\phi(k)$  koja ima periodičnost kristala možemo pripojiti funkciji  $u_{n\mathbf{k}}$  od Blochove orbitale, vrijedi baždarna sloboda:

$$|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle \Rightarrow |\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = |u_{n\mathbf{k}}\rangle e^{i\varphi} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Rightarrow |\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = |u_{n\mathbf{k}}\rangle e^{i\varphi} \quad (5.3)$$

koja Wannierove funkcije mijenja u

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = |\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle e^{i\varphi} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \quad (5.4)$$

koje više onda nisu iste kao prije, ali još uvijek se radi o ispravnim Wannierovim funkcijama.

Za lokalizaciju Wannierovih funkcija, bitno je da su Blochove funkcije glatke. Može se pronaći baždarenje takvo da je  $\nabla \tilde{u}_{n\mathbf{k}}$  definiran za svaki valni vektor (odnosno da su Blochove valne funkcije glatke). Za izolirane vrpce, to znači eksponencijalnu lokalizaciju Wannierovih funkcija, a ukoliko neka energetska vrpce sječe drugu, Blochova valna funkcija ne može biti glatka pa je i lokalizacija Wannierovih funkcija lošija. Baždarni izbor općenito možemo zapisati djelovanjem nekog unitarnog operatora na

Blochovu valnu funkciju. To vodi na izraz:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \left[ \sum_m U_{mn}^{(\mathbf{k})} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \quad (5.5)$$

gdje je  $V$  volumen jedinične ćelije, a  $U^{(k)}$  je unitarna matrica koja miješa Blochova stanja za svaki valni vektor  $\mathbf{k}$ . Matrica  $U^{(k)}$  nije jedinstvena, a različitim odabirom te matrice možemo postići Wannierove funkcije s različitom lokalizacijom. Definiramo li rasap Wannierove funkcije kao

$$\Omega = \sum_n [\langle w_{n0}(\mathbf{r}) | r^2 | w_{n0}(\mathbf{r}) \rangle - |\langle w_{n0}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2], \quad (5.6)$$

on se može razdvojiti na zbroj baždarno ovisnog i neovisnog djela. Metoda koju su razvili N. Marzari i D. Vanderbilt, minimizira baždarno ovisni dio rasapa Wannierove funkcije s obzirom na skup matrica  $U^{(k)}$  kako bi dobili MLWF.

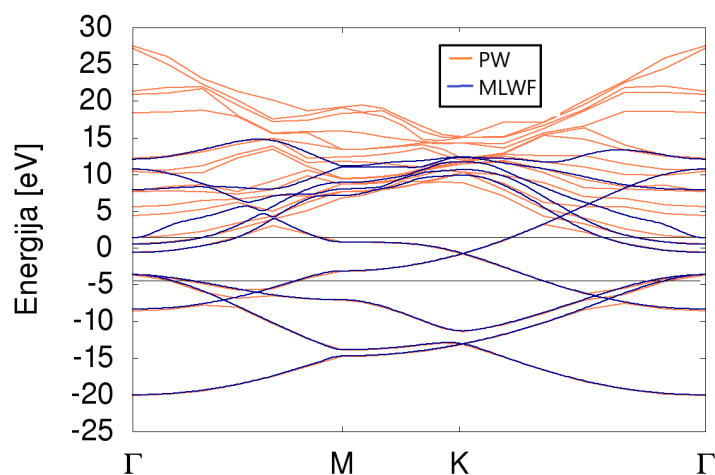
## 5.2 Numerički detalji

Izbor matrice  $U^{(k)}$  svodi se na minimizaciju njegovog baždarno ovisnog djela [31]. Unutar Quantum Espresso, nalazi se paket Wannier90 koji računa MLWF na opisani način. Za izračun maksimalno lokaliziranih Wannierovih funkcija vrpce koje nisu od ostalih odvojene energetske procjepom, koristi se procedura kojom se one raspliću [32]. Za proceduru, potrebno je odrediti dva energetska okvira; vanjski i unutarnji, od kojih vanjski obuhvaća sve vrpce koje je potrebno wannierizirati i unutar kojeg se vrši minimizacija rasapa WF, a unutarnji je potreban da bi tako dobivene vrpce stvarno odgovarale izvornim energetske stanjima. Unutar vanjskog okvira bira se optimalni skup vrpce (prema shemi [32]), odnosno one koje su linearna kombinacija potpunog skupa vrpce, a stanja unutar unutarnjeg okvira su uključena takva kakva jesu, odnosno to su Blochova stanja koja su kompletno uključena u optimalni skup. To znači da maksimalno lokalizirane WF reproduciraju svojstva elektrona na energijama unutar unutarnjeg okvira, dok izvan njega ne moraju. Zbog toga se često unutarnji okvir bira oko Fermijevega nivoa, kako bi se točno izračunala svojstva koja proizlaze iz Fermijeve površine.

Rezultati su dobiveni s SCF izračunom s diskretizacijom Brillouinove zone na mrežu 72x72x1 k-točaka, dok je NSCF izračun napravljen s mrežom 24x24x1.

### 5.3 Wannierizirane vrpce dopiranog grafena

Elektronsku strukturu vrpce dopiranog grafena u DFT-u je moguće dobiti ukoliko wannieriziramo sustav i zatim izračunamo energetske vrpce. Potrebno je odabrati energetske 'prozore'. Vanjski i unutarnji energetski okvir dopiranog grafena odabrani su tako da vanjski obuhvaća svih 20 vrpce, a unutarnji je označen na slici 5.1 i prostire se između -4.5 eV i 1.5 eV. Unutarnji okvir obuhvaća područje oko Fermijeve energije za što bolje rezultate svojstava niskoenergetskih pobuđenja, a vanjski obuhvaća svih 20 vrpce koje smo dobili prije, metodom ravnih valova. Postupkom wannierizacije prvih 10 vrpce, dobivena je struktura vrpce prikazana na slici 5.1. Plavom bojom prikazano je deset vrpce koje su dobivene bazom Wannierovih funkcija, dok je u pozadini 20 narančastih vrpce s bazom ravnih valova. Strukture vrpce se gotovo podudaraju.



Slika 5.1 Elektronska struktura vrpce dopiranog grafena u bazi Wannierovih funkcija, Fermijev nivo je na 0 eV ( $E_F = 0\text{eV}$ ). Narančastom bojom označene su vrpce dobivene metodom ravnih valova, a plavom one dobivene bazom MLWF.

## 6 Disperzija fonona

### 6.1 Numerički detalji

Disperziju fonona možemo najlakše izračunati koristeći Newtonove jednačbe gibanja za tijela povezana oprugama. Međutim, za izračun energije fonona se ovdje koristi adijabatska perturbativna teorija funkcionala gustoće (DFPT). DFPT je jedna od najpopularnijih metoda *ab initio* izračuna dinamike rešetke. Formalizam DFPT-a u mnogočemu je sličan formalizmu DFT-a. Dok se u DFT-u vrši minimizacija ukupne

energije, u DFPT-u se minimizira perturbacija ukupne energije u drugom redu računa smetnje, što radi varijacionog principa, daje promjene u prvom redu za gustoću elektrona i potencijal. Ovisno o prirodi primijenjene perturbacije, razna svojstva se mogu izračunati. Kako bismo dobili fonone, potrebno je primijeniti perturbaciju ionskih potencijala po odmacima iona iz ravnoteže. Unutar DFPT-a disperziju fonona možemo dobiti dijagonalizacijom dinamičke matrice. Dinamička matrica daje za svaki atom promjenu sile kojom djeluje na svoje susjede radi njihovog odmaka iz ravnotežne pozicije. Odnosno, derivaciju sile po odmaku iz ravnoteže. Kako bismo dobili izraz za silu, važno je spomenuti Hellman-Feynman teorem koji povezuje derivaciju ukupne energije po parametru o kojem ovisi, s očekivanom vrijednošću derivacije Hamiltoniana po istom parametru. Konkretno, vrijedi li za svojstveno stanje Hamiltoniana Schrödingerova jednadžba

$$\hat{H}_\lambda |\psi_\lambda\rangle = E_\lambda |\psi_\lambda\rangle \quad (6.1)$$

onda derivaciju energije po parametru  $\lambda$ , možemo dobiti kao

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle. \quad (6.2)$$

Sila, derivacija potencijala po pomaku, stoga se može zapisati kao

$$\mathbf{F}_\alpha = - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \tau_\alpha} \quad (6.3)$$

gdje je s  $\tau_\alpha$  označen odmak iona iz ravnotežnog položaja. Derivacijom sile po odmaku  $\tau_\beta$  možemo dobiti matricu konstanti sile

$$\mathbf{C}_{\alpha\beta} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \tau_\beta} \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \tau_\alpha} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \tau_\alpha \partial \tau_\beta}. \quad (6.4)$$

Dinamičku matricu definiramo pomoću Fourierovog transformata matrice konstanti sile, čiji su elementi također skalirani masom iona. Svojstvene vrijednosti dinamičke matrice su fononske frekvencije.

Veličine pod integralima u izrazima 6.3 i 6.4 računaju se pomoću samosuglasnih jednadžbi DFPT-a. Primjenom prvog reda računa smetnje na Kohn-Sham valnu

funkciju, dobivamo jednadžbu

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\mu\mathbf{k}} \right] \Delta\phi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -[\Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \Delta\varepsilon_{\mu\mathbf{k}}] \phi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6.5)$$

gdje je korekcija efektivnog potencijala u prvom redu računa smetnje dana s

$$\Delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \Delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta v_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}). \quad (6.6)$$

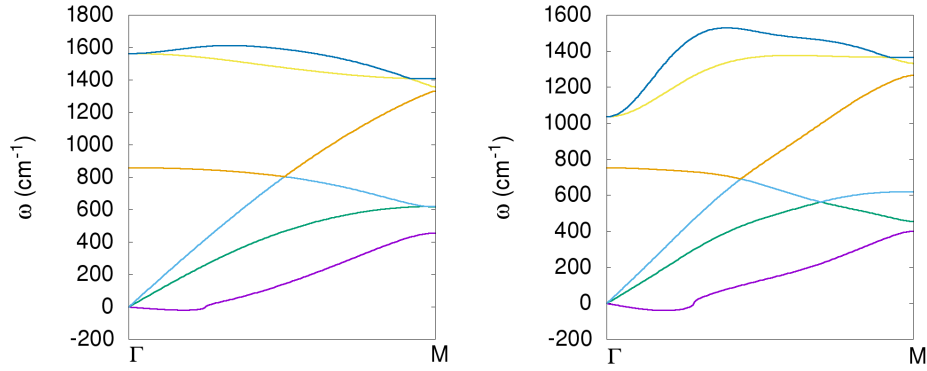
Unutar Quantum Espresso, program `ph.x` se bavi fononskim izračunima. Prethodi mu SCF izračun, ovdje rađen na mreži k-točaka od 72x72x1, dok je mreža q-točaka definirana za program `ph.x` iznosila 12x12x1. Fononske frekvencije se ne izračunavaju za sva 144 valna broja, nego samo za ireducibilni skup, koji se za grafen sastojao od 19 k-točaka. Fononske frekvencije za ostale valne brojeve dobivaju se simetrijskim operacijama.

## 6.2 Rezultati DFT-a

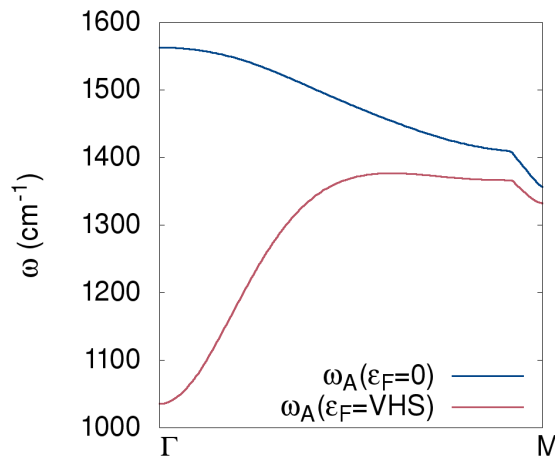
Spektar dobiven u adijabatskom DFT-u vidimo na slici 6.1. Tri akustičke i tri optičke grane odgovaraju longitudinalnim, transverzalnim vibracijama i vibracijama izvan ravnine. Optičke vibracije možemo označiti kraticama LO, TO i ZO za longitudinalne, transverzalne i vibracije izvan ravnine grafena. Možemo vidjeti da su dvije najviše optičke grane degenerirane u  $\Gamma$  točki. Dopiranje sustava mijenja fononske frekvencije. Na slici 6.2 vidimo usporedbu predzadnje optičke grane u dopiranom i nedopiranom sustavu. U  $\Gamma$  točki u dopiranom sustavu vidimo da dolazi do Kohnove anomalije, odnosno, frekvencija naglo pada približavanjem  $\Gamma$  točki i za fononski mod kažemo da je 'mekan'. Energija potrebna za pobuditi taj mod u dugovalnoj granici je jako malena, odnosno, mod se pojavljuje u obliku 'smrznutog' pomaka iona. Adijabatski DFT, kako vidimo, daje frekvenciju  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . Eksperimentalno je, mjerenjem Raman raspršenja, dobiveno  $1535 \text{ cm}^{-1}$  [17], što ukazuje na netočnost rezultata DFT-a koji koristi adijabatsku aproksimaciju.

## 6.3 Kohnova anomalija

Vibracije atoma u metalu, fononi koji stvaraju određene promjene gustoće naboja, interagiraju s elektronima. Međutim, ta Coulombska interakcija je zasjenjena reor-



**Slika 6.1** Disperzija fonona nedopiranog (lijevi panel) i dopiranog (desni panel) grafena duž puta  $\Gamma - M$ , dobivene iz adijabatskog DFT računa



**Slika 6.2** Usporedba  $E_{2g}$  optičke fononske grane nedopiranog i dopiranog grafena duž puta  $\Gamma - M$ , dobivene iz adijabatskog DFT računa

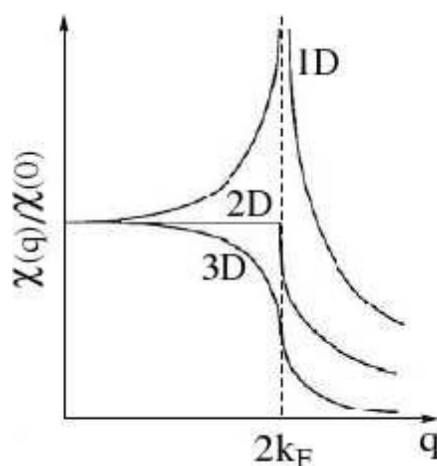
ganizacijom elektrona, što smanjuje njenu dugogosežnost. Takav potencijal rješenje je zasjenjene Poissonove jednadžbe i umnožak je Coulombskog i eksponencijalno padajućeg člana te se naziva Yukawin potencijal

$$V_{Yukawa}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-kr}}{r}. \quad (6.7)$$

Već spomenuta elektronska sposobnost zasjenjenja, nije kontinuirana funkcija valnog broja potencijala, već ima singularitet na valnom broju koji je određen samo izgledom Fermijeve površine. Naime, valni vektor koji 'ugnijezdi' Fermijevu površinu, uzrokuje takav singularitet. Pojam gnježđenja Fermijeve površine, odnosi se na slučaj u kojemu vektor  $\mathbf{q}$  povezuje parove različitih djelova Fermijeve površine (slika 6.3). Povratna sila vibracija rešetke uzrokovana je Coulombskim potencijalom, međutim, s obzirom na njegovu renormalizaciju u prisutstvu elektrona, dolazi i do renormalizacije fononske frekvencije. Diskontinuitet u višedimenzionalnoj, a divergencija u jednodim-



Slika 6.3 Primjer 'ugnježdene' Fermijeve površine (lijevi panel) i primjer djelomično ugnježdene Fermijeve površine vektorom  $q$  (desni panel), [34]



Slika 6.4 Elektronska funkcija odgovora  $\chi_0$ , preuzeto iz [34]

menzionalnoj elektronskoj funkciji odgovora  $\chi_0$  govori nam da elektroni uspješno zasjene Coulombski potencijal i tako reduciraju vibraciju rešetke. Zbog toga se takav singularitet očituje i u fononskoj disperziji koja je na tom valnom broju smanjena.

Jedan od najvažnijih načina utjecaja Fermijeve površine na svojstva metala je upravo kroz elektronsku sposobnost zasjenjenja. Fononi danog valnog broja stvaraju potencijal kojega elektroni pokušavaju zasjeniti, tako da ioni efektivno interagiraju kroz takav zasjenjeni potencijal. Kohn je pokazao da se diskontinuiteti u elektronskoj funkciji odgovora mogu uočiti u fononskom spektru [18]. Međutim, mjeriti izgled Fermijeve površine iz fononskog spektra nije jednostavno jer su anomalije u spektru za većinu metala slabo izražene.



## 7 Elektron-fonon interakcija

Elektron - fonon interakcija (electron-phonon interaction, EPI) dugo je već teoretski poznata, ali neempirijski izračuni koji imaju moć predviđanja bitnih svojstava tek su odnedavno ostvarivi. EPI je od fundamentalne i praktične važnosti i očituje se u brojnim pojavama u fizici kondenzirane materije i čvrstog stanja. Na primjer, ona određuje temperaturnu ovisnost električne otpornosti metala i pokretljivosti nosica u poluvodičima, zbog nje dolazi do supravodljivosti prema Bardeen - Cooper - Schrieffer teoriji, doprinosi optičkoj apsorpciji kod poluvodiča s indirektnim energetskim procjepom, određuje temperaturnu ovisnost elektronske strukture vrpce u kristalima, zbog nje dolazi do Kohnove anomalije i karakterističnih nepravilnosti u strukturi vrpce elektrona i fononske disperzije, itd. Unatoč tolikoj važnosti, većina teoretskih izračuna oslanja se na semiepmirijske modele Hamiltoniana radi složenosti tih izračuna. Sistematski ab initio izračuni EPI, mogući su tek od sredine 1990-ih godina, zahvaljujući razvitku perturbativne teorije funkcionala gustoće (DFPT) za dinamiku rešetke, iako je sama teorija funkcionala gustoće (DFT) razvijena ranih 1980-ih.

Standardni oblik Hamiltoniana koji opisuje vezani elektron - fonon sustav je

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \sum_{n\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}} \hat{c}_{n\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{n\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu} (\hat{a}_{\mathbf{q}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}\nu} + 1/2) \\
 & + N_p^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{m\nu\nu'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \hat{c}_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{n\mathbf{k}} \left( \hat{a}_{\mathbf{q}\nu} + \hat{a}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger \right) + \\
 & N_p^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}'} g_{m\nu\nu'}^{\text{DW}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}') \hat{c}_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^\dagger \hat{c}_{n\mathbf{k}} \left( \hat{a}_{\mathbf{q}\nu} + \hat{a}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger \right) \left( \hat{a}_{\mathbf{q}'\nu'} + \hat{a}_{-\mathbf{q}'\nu'}^\dagger \right).
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Početna dva člana su odvojeni elektronski i fononski podsustav u formalizmu druge kvantizacije, dok je idući član vezanje elektrona i fonona u prvom redu u pomacima atoma rešetke [25]. Zadnji član opisuje elektron-fonon interakciju u drugom redu u pomacima atoma koji se često izostavlja, ali je važan u teoriji temperaturne ovisnosti strukture vrpce. Index DW odnosi se na Debye-Waller korekciju [36]. Matrični elementi  $g_{m\nu\nu'}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  i  $g_{m\nu\nu'}^{\text{DW}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}')$  mjere jačinu vezanja elektrona i fonona u mjernim jedinicama energije. Hamiltonian (7.1) krije nekoliko pretpostavki. Na primjer, dio koji opisuje elektrone oslanja se na pretpostavku da se sustav može dobro opisati u terminima dobro definiranih kvazi-čestičnih pobuđenja, dok se u fononskom djelu pretpostavljaju harmonička i adijabatska aproksimacija. Također, iz tog izraza ne možemo

kvantitativno izračunati numeričke parametre  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}, \omega_{\mathbf{q}\nu}, g_{m\nu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  i  $g_{m\nu\nu'}^{\text{DW}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}')$ .

Promatramo li metale, dobar model je slobodni elektronski plin, u kojemu je  $\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_e - \varepsilon_{\text{F}}$ , dok vibracije rešetke možemo opisati kao akustične modove Debyeovog modela  $\omega_{\mathbf{q}\nu} = v_s |\mathbf{q}|$ , gdje je  $v_s$  brzina zvuka u kristalu. Bloch je 1929. godine izveo prvi izraz za elektron - fonon matrični element [37]

$$g_{m\nu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -i \left( \frac{\hbar}{2N_p M_\kappa \omega_{\mathbf{q}\nu}} \right)^{1/2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\kappa\nu}(\mathbf{q}) V_0 \quad (7.2)$$

gdje je  $M_\kappa$  masa  $\kappa$ -te jezgre, a  $\mathbf{e}_{\kappa\nu}(\mathbf{q})$  je polarizacija akustičnog vala valnog vektora  $\mathbf{q}$  i moda  $\nu$ . Izraz (7.2) opisuje raspršenje iz početnog stanja elektrona, koji se nalaze u usrednjenom potencijalu  $V_0$ , s valnim vektorom  $\mathbf{k}$  u konačno stanje  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  uz pomoć akustičnog fonona valnog vektora  $\mathbf{q}$  i frekvencije  $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ . Polarizacijski faktor  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\kappa\nu}(\mathbf{q})$  pokazuje da samo longitudinalni valovi zvuka mogu raspršiti elektrone. Točniji opis dao je Nordheim [38] zamijenivši srednji potencijal  $V_0$  s Fourierovom komponentom Coulombskog potencijala iona  $V_\kappa(\mathbf{q})$ , što zapravo znači da je potencijal koji jedan elektron osjeća, zbroj pojedinačnih Coulombskih potencijala svake jezgre, koji ovise o trenutnom položaju jezgre. Radi divergencije Coulombskog potencijala ( $V_\kappa \sim q^{-2}$ ) takav model vodi na preveliki iznos vezanja elektrona na fonone. Utjecaji elektronskog zasjenjenja mogu se uzeti u obzir sa zamjenom  $V_0 \rightarrow V_\kappa(\mathbf{q})/\epsilon(q)$  gdje je  $\epsilon(q) = 1 + (k_{\text{TF}}/q)^2 F(q/2k_{\text{F}})$  Lindhardova funkcija odgovora [39].

Standardni formalizam za vibracije rešetke kristala u DFT-u oslanja se na harmoničku i Born-Oppenheimer aproksimaciju. Moguće je izračunati ukupnu potencijalnu energiju elektrona u svojim osnovnim stanjima s jezgrama koji su, poput klasičnih čestica, zalijepljene u svoje ravnotežne koordinate. Zbog toga ta potencijalna energija ovisi o koordinatama iona  $U(\{\tau_{\kappa p}\})$  gdje je  $p$  index jedinične ćelije, a  $\kappa$  je index jezgre u primitivnoj ćeliji. U harmoničkoj aproksimaciji, možemo razviti potencijal do drugog reda u ionskim pomacima

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\alpha p \kappa'\alpha' p'} \frac{\partial^2 U}{\partial \tau_{\kappa\alpha p} \partial \tau_{\kappa'\alpha' p'}} \Delta \tau_{\kappa\alpha p} \Delta \tau_{\kappa'\alpha' p'}. \quad (7.3)$$

Fourierov transformat matrice drugih derivacija ukupne energije po koordinatama iona, daje, već spomenutu, dinamičku matricu, koju definiramo kao Fourierov transformat matričnih elemenata konstanti sila, kao što je već objašnjeno. Dakle, za dinamičku

matricu vrijedi

$$D_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha'}(\mathbf{q}) = (M_\kappa M_{\kappa'})^{-1/2} \sum_p C_{\kappa\alpha 0,\kappa'\alpha' p} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p) \quad (7.4)$$

gdje je  $M_\kappa$  masa  $\kappa$ -og iona. Adijabatski fononi rješenje su problema svojstvenih vrijednosti dinamičke matrice. Njene svojstvene vrijednosti su realne i upravo su kvadrati frekvencija promatranih fonona  $\omega_{\mathbf{q}\nu}^2$ . S obzirom da se u DFPT-u dinamička matrica računa s elektronima u osnovnom stanju, implicitno se podrazumijeva Born-Oppenheimer adijabatska aproksimacija, koja govori da je energetska skala dinamike elektrona puno veća od energetske skale fononske dinamike. Također, ukoliko uvjet

$$|\epsilon_1 - \epsilon_0| \gg \kappa T \quad (7.5)$$

negdje nije zadovoljen, odnosno, ukoliko radi termalnih pobuđenja svi elektroni nisu u osnovnom stanju, već se neki nalaze u prvom pobuđenom, ova aproksimacija nije dovoljno dobra. Adijabatska aproksimacija zanemaruje utjecaj retardacije odgovora elektrona na gibanje iona.

Za izračun elektron-fonon matričnih elemenata  $g_{m\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  u DFT-u koristi se Kohn-Sham Hamiltonian [40], [41] koji osim elektronskog kinetičkog člana, sadrži ionski potencijal (pseudopotencijal), potencijal izmjene i korelacija i Hartreejev član, kao što je navedeno u izrazu (3.8). Za izračunati dio koji opisuje vezanje elektrona i fonona, potrebno je razviti Kohn-Shamov potencijal po ionskim pomacima:

$$V^{\text{KS}}(\{\tau_{\kappa p}\}) = V^{\text{KS}}(\{\tau_{\kappa p}^0\}) + \sum_{\kappa\alpha p} \frac{\partial V^{\text{KS}}}{\partial \tau_{\kappa\alpha p}} \Delta \tau_{\kappa\alpha p}. \quad (7.6)$$

Sada je lako prepoznati da u Kohn-Sham Hamiltonianu, koji sadrži kinetički i potencijalni član elektron-fonon vezanje mora biti upravo član proporcionalan prvoj derivaciji Kohn-shamovog potencijala. Nakon prelaska u normalne koordinate i u formalizam druge kvantizacije, sami matrični element elektron-fonon interakcije stoga definiramo kao jačinu vezanja između dva Kohn-Sham stanja preko moda  $\nu$  i impulsa  $\mathbf{q}$ , kao:

$$g_{m\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_{s\alpha} \frac{e_v^{s\alpha}(\mathbf{q})}{\sqrt{2\omega_\nu(\mathbf{q})M_s}} \left\langle \psi_m^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \left| \frac{\partial \hat{V}_{\text{scf}}}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \right| \psi_n^{\mathbf{k}} \right\rangle, \quad (7.7)$$

gdje  $u_s^\alpha$  označava pomak iona, a  $s$  i  $\alpha$  su indeksi koji broje atome u jediničnoj ćeliji i tri smjera u Kartezijevim koordinatama. Elektron-fonon interakcija mijenja fononsku dinamiku. Unutar računa smetnje, ti se efekti pojave u obliku objekta kojeg nazivamo *fononskom vlastitom energijom* i koja izravno daje promjenu disperzije slobodnih fonona zbog interakcija i uvodi disipaciju.

## 7.1 Greenova funkcija i vlastita energija

Komplicirani problem interagirajućeg sustava možemo riješiti računom smetnje. Zamislimo da imamo Hamiltonian koji je moguće podijeliti na dva djela

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (7.8)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi_I(t)\rangle}{\partial t} = e^{i\hat{H}_0 t} \hat{H}_1 e^{-i\hat{H}_0 t} |\Psi_I(t)\rangle \equiv \hat{H}_1(t) |\Psi_I(t)\rangle. \quad (7.9)$$

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

$$|\Psi_I(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi_I(0)\rangle. \quad (7.10)$$

Opći oblik rezultata za takav operator je

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^t dt_n T \left[ \hat{H}_1(t_1) \cdots \hat{H}_1(t_n) \right] \quad (7.11)$$

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

osnovnom stanju, odnosno

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

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

$$iG_{\alpha\beta}(x, x') = \frac{\langle \Psi_0 | T [\hat{\psi}_{H\alpha}(x) \hat{\psi}_{H\beta}^\dagger(x')] | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}. \quad (7.12)$$

Grčki indexi označavaju spin.

Račun smetnje nam omogućuje da Greenovu funkciju zapišemo pomoću slobodnih Greenovih funkcija [25]

$$iG_{\alpha\beta}^0(x, x') = \langle \Phi_0 | T [\hat{\psi}_{I\alpha}(x) \hat{\psi}_{I\beta}^\dagger(x')] | \Phi_0 \rangle \quad (7.13)$$

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

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = G_{\alpha\beta}^0(x, x') + \sum_{\lambda\lambda'} \int dx_1 dx_1' G_{\alpha\lambda}^0(x, x_1) \Sigma_{\lambda\lambda'}(x_1, x_1') G_{\lambda'\beta}^0(x_1', x') \quad (7.14)$$

gdje objekt koji je označen sa  $\Sigma$  zovemo vlastita energija i on sadrži sve ono što donose efekti interakcije i što razlikuje slobodnu Greenovu funkciju od one s interakcijom. Ova jednadžba u kompaktnom obliku opisuje Feynmanove dijagrame koji su relevantni u perturbativnom računu. Feynmanovi dijagrami čine beskonačni red mogućih interakcija od kojih svaka sljedeća sadrži sve više elektron-fonon verteksa. Ova jednadžba govori da svaki od tih dijagrama počinje i završava s jednom linijom, a između se pojavljuje bilo kako komplicirana interakcija, u svakom dijagramu drugačija. Bitno je samo da ova jednadžba broji doprinose u kojima se dijagram može razdvojiti na dvije slike prerežemo li samo jednu liniju (kao što je  $G_0$ ). Egzaktna Greenova funkcija

$$\text{Diagram: } \overline{\overline{\rightarrow}}_G = \overline{\rightarrow}_{G_0} + \overline{\rightarrow}_{G_0} \circlearrowleft_{\Sigma} \overline{\overline{\rightarrow}}_G$$

Slika 7.1 Greenova funkcija razvijena u red povezanih Feynmanovih dijagrama, preuzeto iz [44]

može se zapisati kao neinteragirajuća Greenova funkcija s dodanim svim povezanim dijagramima koji počinju i završavaju s  $G_0$ .

Vlastita energija u izrazu (7.14) samo je zamijenila sredinu svih dijagrama osim prvog. Struktura vlastite energije je slična, jer možemo napisati sličnu jednadžbu za njen izračun:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\lambda\lambda'}(x_1, x'_1) &= \tilde{\Sigma}_{\lambda\lambda'}(x_1, x'_1) \\ &+ \sum_{\mu\mu'} \int dx_2 dx'_2 \tilde{\Sigma}_{\lambda\mu}(x_1, x_2) G_{\mu\mu'}^0(x_2, x'_2) \tilde{\Sigma}_{\mu'\lambda'}(x'_2, x'_1) + \dots \end{aligned} \quad (7.15)$$

Dakle, slobodna Greenova funkcija povezuje po dva nepovezana dijagrama, koji se ne mogu podijeliti na dva prerežemo li jednu liniju. Te doprinose  $\tilde{\Sigma}$  zovemo ireducibilna vlastita energija. Bitno je naglasiti da su u jednadžbu samo određeni članovi uključeni iz beskonačnog reda Feynmanovih dijagrama. Važno je da su uključeni topološki različiti dijagrami jer inače dolazi do dvostrukog brojanja.

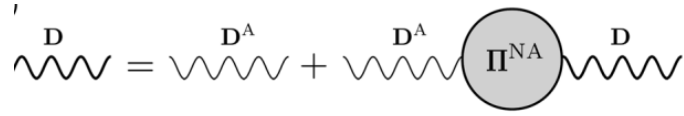
Kombinacija ovih dvaju izraza (7.14), (7.15) vodi na izraz:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = G_{\alpha\beta}^0(x, x') + \sum_{\lambda\lambda'} \int dx_1 dx'_1 G_{\alpha\lambda}^0(x, x_1) \tilde{\Sigma}_{\lambda\lambda'}(x_1, x'_1) G_{\lambda'\beta}(x'_1, x'). \quad (7.16)$$

Slika 7.1 prikazuje dijagramatski zapis tog izraza, gdje se jasno vidi da je vlastitom energijom zamijenjena sredina svih dijagrama osim prvog. Taj izraz je koristan jer omogućuje da poznavanje vlastite energije u niskom redu računa smetnje, dovede do djelomične resumacije Greenove funkcije do beskonačnog reda. Jednadžbu (7.16) zovemo Dysonovom jednadžbom.

U translacijsko invarijantnom sustavu, možemo jednostavno prijeći u recipročni prostor jer Greenova funkcija ovisi samo o razlici prostornih koordinata. Dysonova jednadžba u recipročnom prostoru glasi:

$$G_{\alpha\beta}(k) = G_{\alpha\beta}^0(k) + \sum_{\lambda\lambda'} G_{\alpha\lambda}^0(k) \tilde{\Sigma}_{\lambda\lambda'}(k) G_{\lambda'\beta}(k). \quad (7.17)$$



**Slika 7.2** Dijagramatska reprezentacija fononskog propagatora, preuzeto iz [1]

U slučaju centralnih sila možemo pisati

$$G(k) = G^0(k) + G^0(k)\tilde{\Sigma}(k)G(k) \quad (7.18)$$

iz čega se vidi da se disperzija neinteragirajuće čestice promijenila radi interakcije s mnoštvom. Vlastita energija izravno daje promjenu disperzije neinteragirajućih čestica zbog interakcija i uvodi disipaciju

$$\varepsilon_k \rightarrow \left( \varepsilon_k + \text{Re} \tilde{\Sigma}(k) \right) + i \text{Im} \tilde{\Sigma}(k) \quad (7.19)$$

koja je dana njenim imaginarnim dijelom. Imaginarni dio znači da dobiveno kvazičestično stanje ima konačno vrijeme raspada.

Ovakav formalizam i nacrtani dijagrami odnose se na fermione s obzirom da fermionska linija u Feynmanovom dijagramu ne smije biti prekinuta. Ona se ili zatvori sama u sebe ili teče kontinuirano jer je broj fermionskih čestica očuvan. Matematika za bozone, dakle, fonone, je ista, uz drugačije dijagrame i notaciju. Ovaj formalizam primijenljiv je na izračun vlastite energije elektrona i fonona. Dysonova jednačba za fonone, koja definira fononsku vlastitu energiju, izgleda ovako:

$$D(\mathbf{q}, \nu) = D^{(0)}(\mathbf{q}, \nu) + D^{(0)}(\mathbf{q}, \nu)\Pi(\mathbf{q}, \nu)D(\mathbf{q}, \nu) \quad (7.20)$$

gdje je  $D$  fononska interagirajuća Greenova funkcija (propagator), a  $\Pi$  vlastita energija fonona.

Bose-Einstein kondenzat, omogućuje da broj bozona ne bude očuvan, pružajući izvor i ponor bozonskih čestica. Zbog toga se dijagrami za fononski propagator razlikuju od elektronskog. Bitno je istaknuti da fermionska Greenova funkcija opisuje jednočestičnu fiziku, opis jednog elektrona, dok su fononi kolektivno pobuđenje. Izraz

prema kojem možemo izračunati vlastitu energiju je [1]

$$\Pi_\nu(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{nm\mathbf{k}} |g_{nm}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \frac{f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega + i\eta + \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \quad (7.21)$$

gdje je  $g$  označena elektron-fonon konstanta vezanja. Ona ovisi o valnom vektoru i energiji fonona i elektrona. Potreban je oprez pri uračunavanju statičkih doprinosa fononskoj vlastitoj energiji jer treba imati na umu da su ti članovi već uključeni pri adijabatskim izračunima fonona. Vlastita energija ima dva doprinosa; adijabatski, koji opisuje statički interagirajuće fonone i neadijabatski, koji uvodi dinamičke doprinose elektron-fonon interakcije. Slika 7.2 prikazuje dijagramatski zapis Dysonove jednadžbe za fonone. Debelom valovitom linijom je označena puna interagirajuća Greenova funkcija (neadijabatski propagator), a tankom Greenova funkcija slobodnih fonona (adijabatski propagator). Adijabatski propagator sadrži adijabatski dio slobodne energije, odnosno statički interagirajuće fonone. S obzirom da u DFT-u možemo izračunati adijabatsku fononsku frekvenciju, treba oduzeti dio vlastite energije s  $\omega = 0$ , kako bismo dobili dio vlastite energije koji donosi efekte retardacije na elektronski odgovor ionskih pomaka (neadijabatske efekte EPI). U prvoj aproksimaciji, možemo uzeti da je konstanta vezanja  $g$ , zbilja konstanta, neovisna o valnom vektoru. Konačni izraz onda glasi

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_\nu(\mathbf{q}, \omega) &\equiv \Pi_\nu(\mathbf{q}, \omega) - \Pi_\nu(\mathbf{q}, 0) \\ &= g_\nu^2 \sum_{nm\mathbf{k}} \left[ \frac{f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\omega + i\eta + \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} - \frac{f(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right] \\ &= g_\nu^2 [\chi_0(\mathbf{q}, \omega) - \chi_0(\mathbf{q}, 0)]. \end{aligned}$$

S  $\chi_0$  je označena funkcija odgovora elektrona. Realni dio vlastite energije pomiče adijabatske frekvencije, a imaginarni dio uvodi spektralno širenje. Zato korigiranu fononsku frekvenciju računamo prema izrazu

$$(\omega_{q\nu}^{NA})^2 = (\omega_{q\nu}^A)^2 + 2\omega_{q\nu}^A \text{Re}(\tilde{\Pi}(\omega_{q\nu}^A)) \quad (7.22)$$



što za male razlike između neadijabatske ( $\omega_{q\nu}^{NA}$ ) i adijabatske ( $\omega_{q\nu}^A$ ) frekvencije fonona možemo aproksimirati izrazom

$$\omega_{q\nu}^{NA} = \omega_{q\nu}^A + \text{Re}(\tilde{\Pi}(\omega_{q\nu}^A)). \quad (7.23)$$

## 7.2 Interpolacija EP matičnih elemenata

Izračun EPI zahtijeva integraciju funkcija preko cijele Brillouinove zone. Pogledamo li izraz za fononsku vlastitu energiju, jasno je da funkcije s kojima se susrećemo nisu glatke. Na primjer, nazivnik vlastite energije fonona proizvoljno je mali kada se razlika elektronskih energija približi vrijednosti fononske frekvencije. Iako se takve integracije u DFT-u mogu napraviti na diskretiziranoj verziji Brillouinove zone, konvergencija EPI izračuna zahtijeva jako gustu diskretizaciju, zbog čega ovakav prístup prestaje biti vremenski isplativ. Takve poteškoće stimulirale su razvoj elektron - fonon Wannierove interpolacije [46].

U Wannierovoj reprezentaciji, elektron-fonon matični element izgleda kao

$$g_{mn\kappa\alpha}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_{p'}) = \langle \mathbf{w}_{m0}(\mathbf{r}) \left| \frac{\partial V^{\text{KS}}}{\partial \tau_{\kappa\alpha}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{p'}) \right| \mathbf{w}_{n0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \rangle_{\text{sc}} \quad (7.24)$$

koji se može povezati s izrazom (5.5) u izraz

$$g_{mn\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_{pp'} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_p + \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{p'})} \times \sum_{m'n'\kappa\alpha} U_{mm'\mathbf{k}+\mathbf{q}} g_{m'n'\kappa\alpha}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_{p'}) U_{n'n\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{u}_{\kappa\alpha, \mathbf{q}\nu} \quad (7.25)$$

gdje je s U označena prije opisana unitarna transformacija Blochovih valnih funkcija. Ukoliko  $g_{mn\kappa\alpha}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_{p'})$  opada dovoljno brzo kao funkcija  $|\mathbf{R}_p|$  i  $|\mathbf{R}_{p'}|$ , onda će samo mali broj matičnih elemenata u Wannierovoj reprezentaciji biti dovoljan da se izračuna  $g_{mn\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  bilo gdje u Brillouinovoj zoni.

## 7.3 Eliashbergova spektralna funkcija

Temeljna funkcija za elektron-fonon vezanje je takozvana *Eliashbergova funkcija*  $\alpha^2 F(\omega)$  koja opisuje vjerojatnost prijelaza iz početnog stanja  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  u konačno stanje  $\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}$  uz

pomoć fonona energije  $\hbar\omega$ . Iz definicije Eliashbergove funkcije možemo zaključiti da je proporcionalna elektron-fonon matričnom elementu i gustoći stanja fonona

$$\alpha^2 F_{n\mathbf{k}}(\omega) = \sum_{\mathbf{q},v,m} |g_{i,f}^{\mathbf{q},v}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q},v}) \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}). \quad (7.26)$$

Pretpostavimo li da je matrični element konstantan, izraz je samo zbroj svih mogućnosti popunjavanja praznog stanja - šupljine s elektronom, koristeći fonon kao izvor energije i impulsa. Eliashbergova funkcija zapravo je usrednjenje elektron-fonon konstante vezanja po Brillouinovoj zoni. Naime, prikladna mjera jačine elektron-fonon vezanja je bezdimenzionalni parametar  $\lambda$  kojeg definiramo kao

$$\lambda_{\mathbf{q}v} = \frac{1}{N(\varepsilon_F) \omega_{\mathbf{q}v}} \sum_{nm} \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} \times |g_{mn,v}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_F) \quad (7.27)$$

gdje je  $N(\varepsilon_F)$  gustoća stanja po spinu na Fermijevom nivou. On definira jačinu vezanja određenog elektronskog stanja na cijeli fononski spektar te ovisi o impulsu elektrona i karakteru vrpce. Također ga možemo zapisati kao

$$\lambda_{\mathbf{k}} = 2 \int d\omega \frac{\alpha^2 F_{\mathbf{k}}(\omega)}{\omega}. \quad (7.28)$$

Izotropna Eliashbergova funkcija, neovisna o valnom vektoru  $\mathbf{q}$ , dobije se kao

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2} \sum_v \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{\text{BZ}}} \omega_{\mathbf{q}v} \lambda_{\mathbf{q}v} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}v}). \quad (7.29)$$

## 7.4 Širina fononske linije

Imaginarni dio vlastite energije fonona govori da oni imaju konačno vrijeme života. Neutronske raspršenjem, može se mjeriti konačna širina fononske linije koja dolazi od interakcije s elektronima, a onda se iz Kramers - Kronig relacija može izračunati realni dio vlastite energije. S obzirom da imaginarni dio opisuje širinu linija koje su bez interakcije beskonačno tanke, izraz prema kojemu se on računa biti će proporcionalan zbroju delta funkcija koje su različite od nule tamo gdje linija postoji [47]. Zbog toga,

on izgleda kao

$$\begin{aligned} \text{Im}(\tilde{\Pi}(\omega_{qv}^A)) &= -2\pi \sum_{mn} \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{mn,v}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \\ &\times [f_{n\mathbf{k}}(T) - f_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}(T)] \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \omega). \end{aligned} \quad (7.30)$$

EPI renormalizira i fonone, a mjerenje širine fononske linije zapravo omogućuje dobar način za dobiti eksperimentalno provjerenu informaciju o snazi interakcije. Konačna širina (ili inverzno vrijeme života) fononskog moda je proporcionalna imaginarnom djelu fononske vlastite energije  $\gamma_q = -2 \text{Im} \tilde{\Pi}_q(\omega)$ . Koristeći izraz (7.30), možemo dobiti izraz za širinu linije

$$\begin{aligned} \gamma_q = -2 \text{Im} \tilde{\Pi}_q(\omega_q) &= 4\pi \sum_{mn} \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{mn,v}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \\ &\times [f_{n\mathbf{k}}(T) - f_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}(T)] \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \omega). \end{aligned} \quad (7.31)$$

Važno je imati na umu da eksperimentalno dobivene vrijednosti širine fononske linije sadrže i druge efekte, kao što je anharmonički proces raspada.

EPI mijenja disperziju i životni vijek elektronskih stanja. Disperzija postaje ravnija u blizini Fermijevog nivoa, a, posljedično, efektivna masa elektrona u blizini Fermijevog nivoa je povećana [48]. Parametar povećanja mase, definira se kao izotropna konstanta vezanja na način

$$\lambda = \sum_k w_k \lambda_k \quad (7.32)$$

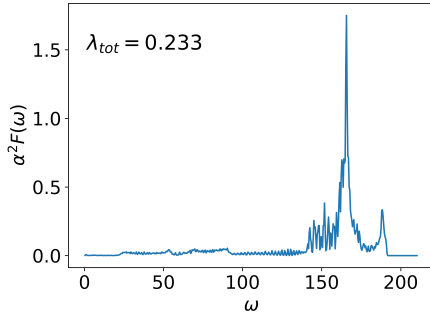
gdje su  $w_k$  težinski faktori definirani s  $w_k = \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}})/N_{\varepsilon_{\text{F}}}$ . Širina fononske linije i bezdimenzionalna konstanta EPI su povezane preko relacije

$$\lambda = \frac{1}{\pi N(0)} \frac{1}{N_q} \sum_q \frac{\gamma_q}{\omega_q^2}. \quad (7.33)$$

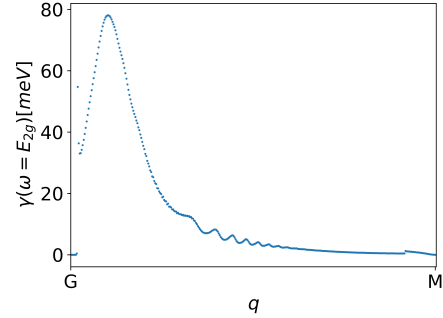
## 7.5 DFT rezultati elektron-fonon interakcije

### 7.6 Numerički detalji

U Quantum Espresso nalazi se kod koji računa svojstva vezana uz elektron-fonon interakciju koristeći perturbativnu teoriju funkcionala gustoće i MLWF. Kod se zove EPW, što je akronim za 'Electron Phonon Wannier', a temelji se na metodi uvedenoj



Slika 7.3 Eliashbergova spektralna funkcija



Slika 7.4 Širina linije  $E_{2g}$  moda

u [43], dok je posljednje izdanje paketa opisano u [45]. Može se koristiti kako bi se izračunala ukupna elektron-fonon jačina interakcije  $\lambda$ , anizotropna Eliashberg spektralna funkcija  $\alpha^2 F$ , transportna spektralna funkcija  $\alpha^2 F_{tr}$ , anizotropni supravodljivi procjep  $\Delta_{n,k}$ , vlastita energija elektrona i fonona koja sadrži efekte njihove međusobne interakcije, kao i širine fononskih i elektronskih linija.

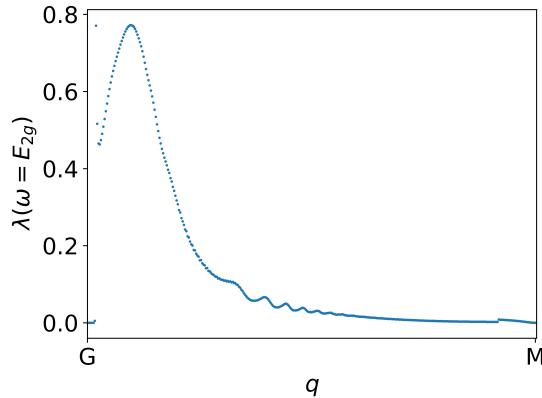
Za takve izračune, potrebno je prvo izvesti SCF izračun, koji se ovdje radio na mreži od 72x72x1 k-točaka, zatim NSCF na nešto manje k-točaka (24x24x1) i potom se pokreće program epw.x. Njemu je potrebno specificirati energetske 'prozore' pogodne za wannierizaciju vrpce te su oni određeni kao što je označeno na slici 5.1. Odabrano je 10 vrpce za wannierizaciju. Potrebno je specificirati, osim grubih mreža k i q točaka i fine mreže istih (nkf i nqf), koje su ovdje postavljene na: nkf: 400x400x1 i nqf: 72x72x1 kako bi se postigla konvergencija rezultata.

## 7.7 Rezultati DFT-a

Programom EPW, dobivena je Eliashbergova spektralna funkcija, širina  $E_{2g}$  fononskog moda i bezdimenzionalna konstanta vezanja elektrona i fonona ( $\lambda$ ).

Eliashbergova spektralna funkcija ima maksimum na frekvenciji koja odgovara  $E_{2g}$  modu (slika 7.3), što nam govori da je raspršenje elektrona na Fermijevoj površini za bilo koji prijenos kristalne količine gibanja, najvjerojatnije za fonon frekvencije petog moda. Širina  $E_{2g}$  moda (slika 7.4) najveća je oko  $\Gamma$  točke, što znači da fononi oko  $q = 0$  imaju najkraće vrijeme života.

Bezdimenzionalna konstanta vezanja EPI također je najveća oko  $\Gamma$  točke, što opravdava veliku širinu linije promatranog fononskog moda na tom valnom vektoru.



Slika 7.5 Bezdimenzionalna konstanta EPI grafena

## 8 Neadijabatska korekcija

EPI može dovesti do renormalizacije adijabatskih frekvencija i do širenja spektralnih linija, zbog čega je katkad potrebno računati izvan adijabatske Born-Oppenheimer aproksimacije. Dopirani grafen je primjer sustava u kojemu adijabatska aproksimacija vodi na krive rezultate  $E_{2g}$  fononskog moda (slika 6.1, 6.2).

Neadijabatska korekcija je potrebna ukoliko je energija fonona  $\omega$  usporediva s energijom elektronskih prijelaza. Grafen ima energiju optičkih fonona  $\omega = 200\text{meV}$ -a u  $\Gamma$  točki što je usporedivo s energijom elektronskih prijelaza. Ta približna vrijednost iznosa energije prijelaza i energije optičkih fonona, podrazumijeva da Born-Oppenheimer aproksimacija više nije važeća. Neadijabatski efekti su stoga važni samo za optičke modove, koji su dovoljno velike frekvencije. Važan parametar koji određuje hoće li takva korekcija biti značajna je i elektron-fonon vezanje, a ono je najjače u dvije optičke grane LO i TO na  $q = 0$  i oko K točke, što možemo vidjeti i iz slike 7.5. Energetski je najpovoljnije da upravo ti modovi omogućé elektronske prijelaze, koji se za mali doping odvijaju oko K točke gdje Fermijev nivo sječe  $\pi$  vrpce. Dakle, na kružnici oko K točke, unutar iste vrpce.

### 8.1 Operativni izrazi vlastite energije

Želimo li pogledati granicu jako malih valnih brojeva, gornji izraz za vlastitu energiju svodi se na dva doprinosa, ovisno o tome pripadaju li energije u nazivniku istoj vrpce ili ne. Za energije s  $n=m$ , odnosno, energije iz iste vrpce, dobivamo izraz sličan

gustoći stanja

$$\tilde{\Pi}_{intra}(\mathbf{q} = 0, \omega_A) = -g^2 \frac{\omega}{\omega + i\eta} \sum_{\mathbf{k}, n} \frac{\partial f(\epsilon_{n, \mathbf{k}})}{\partial \epsilon_{n, \mathbf{k}}} \quad (8.1)$$

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

$$\tilde{\Pi}_{inter}(\mathbf{q} = 0, \omega_A) = -g^2 \sum_{\mathbf{k}, n \neq m} \frac{\omega}{\epsilon_{n, \mathbf{k}} - \epsilon_{m, \mathbf{k}}} \frac{f(\epsilon_{n, \mathbf{k}}) - f(\epsilon_{m, \mathbf{k}})}{\epsilon_{n, \mathbf{k}} - \epsilon_{m, \mathbf{k}} + \omega + i\eta} \quad (8.2)$$

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

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

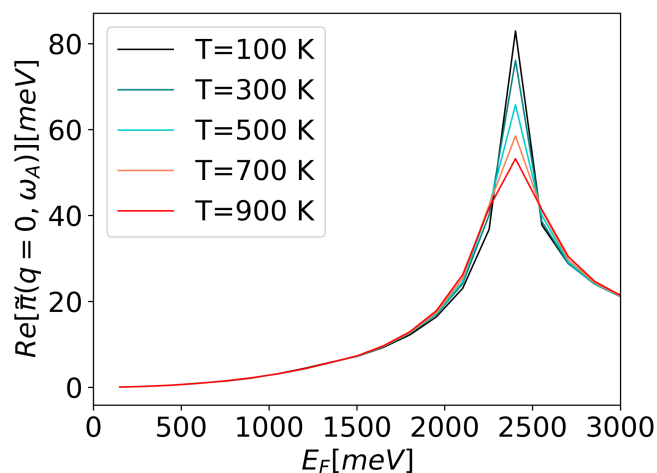
$$g(\epsilon_F)^2 = g(0)^2 N \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_F) \quad (8.3)$$

gdje je  $N$  norma.

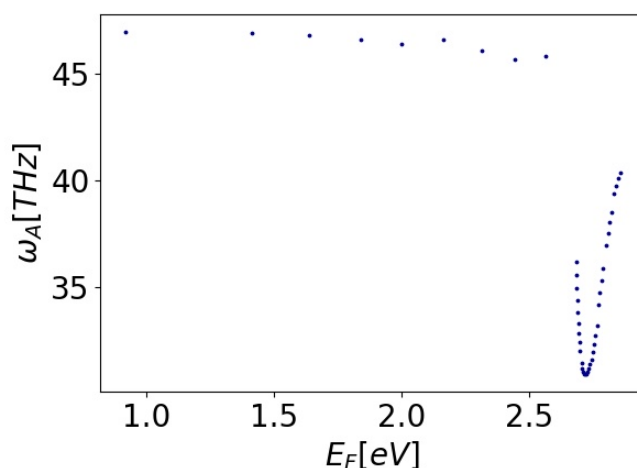
Dakle, za granicu  $\mathbf{q} = 0$ , realni dio vlastite energije izgleda kao na slici 8.1. Povećanje temperature smanjuje oštrinu vrha 'delta' funkcije, a u granici  $T=0$  K, umjesto Fermijeve distribucije imali bismo derivaciju  $\Theta(\epsilon - \epsilon_F)$  funkcije, a zbog toga i pravu divergenciju na Fermijevoj energiji.

## 8.2 Utjecaj dopiranja na fononski spektar

Dopiranjem, visoka optička fononska grana grafena koja odgovara  $E_{2g}$  modu u  $\Gamma$  točki postaje mekša. To se događa radi promjene Fermijeve površine. Njena topologija se promijeni dopiramo li grafen do VHS-a, točnije, ona se pretvori u heksagon koji povezuje susjedne M točke, što je vidljivo kao svjetliji trokuti oko K točaka na slici (4.1). Kao rezultat, omogućeno je raspršenje elektrona unutar ravnih djelova  $\pi$  vrpce, što dovodi do mekšanja fononskih modova u  $\Gamma$  točki. Na slici 8.2 možemo vidjeti



Slika 8.1. Realni dio vlastite energije fonona na  $q = 0$

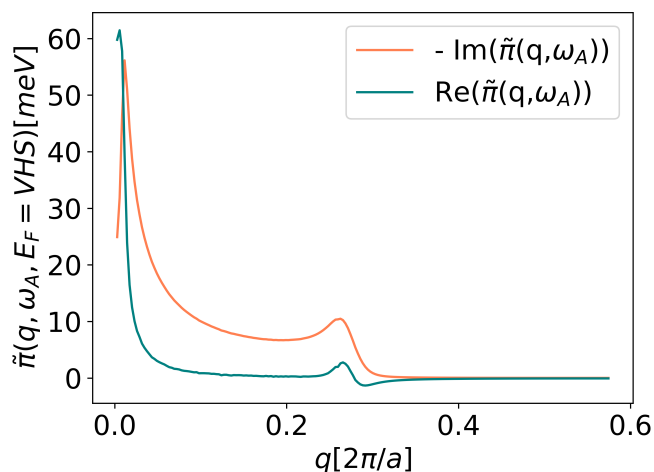


Slika 8.2. Ovisnost frekvencije  $E_{2g}$  optičkog moda o Fermijevoj energiji za  $q=0$ , dobivena iz adijabatskog DFT-a

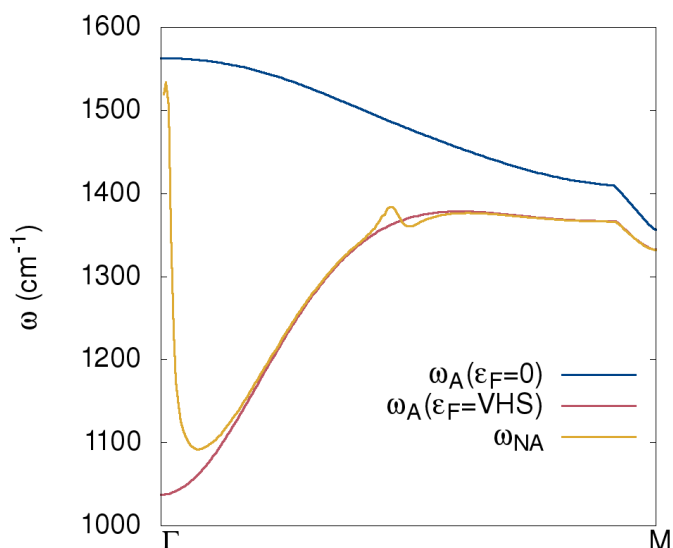
anomaliju  $E_{2g}$  fononskog optičkog moda do koje dolazi dopiranjem sustava, što je neispravan rezultat dobiven adijabatskim DFT-om. Fononska frekvencija naglo pada za iznos dopiranja koji odgovara energiji VHS-a.

DFT izračun nam daje vrijednost konstante vezanja  $g(q = 0, E = VHS)^2 = 0.272eV^2$ . S njom možemo izračunati fononsku vlastitu energiju. Njezin realni i imaginarni dio može se vidjeti na slici 8.3 gdje je zanemarena ovisnost konstante vezanja  $g$  o valnom vektoru  $q$ , zbog čega se vrijednosti vlastite energije na  $q = 0$  i energiji VHS-a ne poklapaju egzaktno na slikama 8.1 i 8.3.

Neadijabatska korekcija na frekvencije fononske grane na kojoj je u DFT izračunu bila vidljiva Kohnova anomalija može se dobiti s prethodno izračunatom vlastitom



Slika 8.3. Realni i imaginarni dio vlastite energije grafena dopiranog do VHS-a

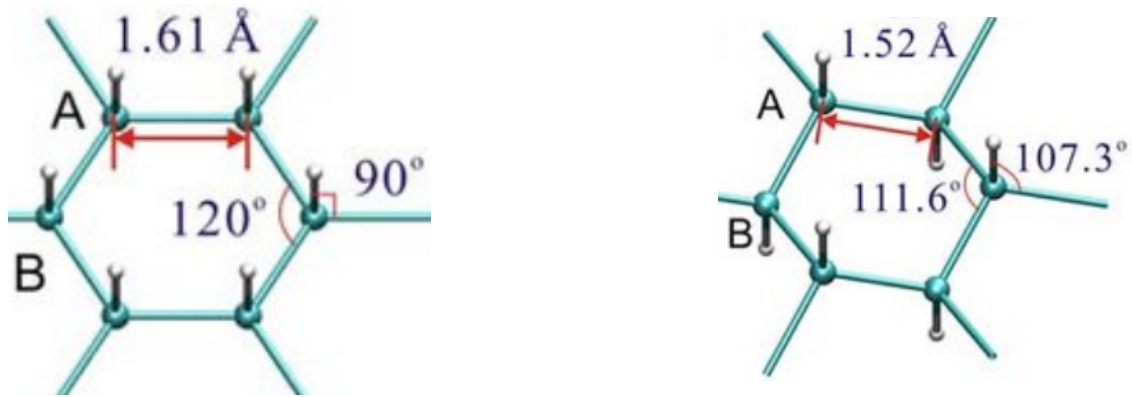


Slika 8.4. Neadijabatska korekcija fononskog spektra

energijom fonona. Rezultat računamo prema izrazu (7.23) i možemo vidjeti (slika 8.4) značajnu renormalizaciju na  $q = 0$  odnosno u  $\Gamma$  točki. Korekcija podiže fononsku frekvenciju za više od  $400 \text{ cm}^{-1}$  što je velika korekcija koja će se odraziti u izračunu ukupnog elektron-fonon vezanja. To je lako razumjeti sjetimo li se izraza  $\lambda \sim \frac{1}{\omega^2}$ . Također, samim time će se korigirati visoke temperature prijelaza u supravodljivo stanje [6].

Fononi su kvazičestice te konačno vrijeme njihova života određeno imaginarnim dijelom vlastite energije (slika 8.3). Dobiveni rezultat je u skladu s DFT izračunom širine fononskog moda (slika 7.3). Brzina raspada tih fonona je velika jer na skali fononskih energija,  $100 \text{ meV}$  zapravo puno. Spektralna funkcija fonona sastoji se od





Slika 9.1 Struktura simetričnog i antisimetričnog grafana, preuzeto iz [49]

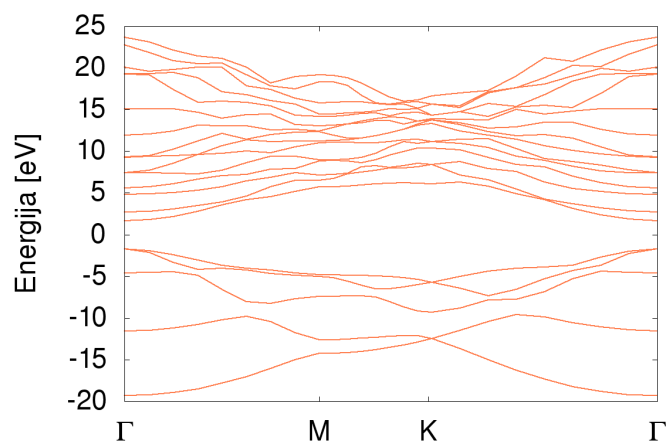
dobro definiranog maksimuma na korigiranoj frekvenciji fonona, čija je puna širina na pola maksimuma proporcionalna imaginarnom djelu vlastite energije.

## 9 Grafan

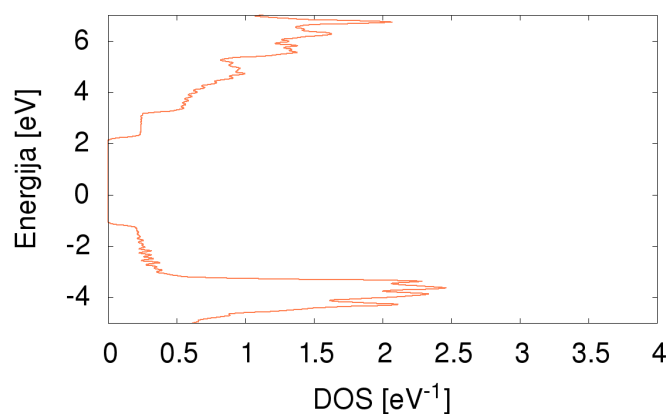
Kada je grafen hidrogeniziran, njegova  $p_z$  orbitala saturira se protonom i kao rezultat, mreža  $sp^2$  veza je slomljena i formira se drugačija rešetka. Grafan je, poput grafena, dvodimenzionalni sustav koji se sastoji od sloja ugljikovih atoma, koji sadrže svaki po jedan atom vodika. Grafan može biti u simetričnoj ili antisimetričnoj fazi u kojoj su atomi vodika naizmjenično iznad ili ispod ravnine. Veze među atomima ugljika su u antisimetričnoj fazi  $sp^3$  hibridizirane, dok su u simetričnom  $sp^2$ . Antisimetrična faza grafana slama simetriju između dvaju atoma ugljika u jediničnoj ćeliji, što omogućuje hibridizaciju ugljikovih veza iz  $sp^2$  u  $sp^3$ .

Antisimetrični grafan ima nešto veću konstantu rešetke od grafena i ona iznosi  $a = 2.5 \text{ \AA}$ , a simetrični grafan ima konstantu rešetke  $a = 2.79 \text{ \AA}$  [33]. U ovom je radu korišten simetrični grafan.

Grafan dopiran šupljinama zanimljiv je kandidat za supravodiča jer ima poželjna svojstva za visoko temperaturni supravodič, koja proizlaze iz njegove sličnosti s konvencionalnim supravodičem  $\text{MgB}_2$  [53]. U  $\text{MgB}_2$  EPI je snažna jer stanja s energijom bliskoj Fermijevoj, odnosno ona koja se kondenziraju u supravodljivo stanje [54], su zapravo  $\sigma$  - stanja [55]. Na njih izrazito utječe  $E_{2g}$  fononski mod koji, također, ima visoku energiju ( $\sim 60 \text{ meV}$ ) [55]. Nadalje, velika gustoća stanja  $\text{MgB}_2$  na Fermijevoj energiji [55], skupa s ostalim navedenim svojstvima, čini  $\text{MgB}_2$  supravodičem s  $T_C =$



Slika 9.2 Struktura energetskih vrpca grafana,  $E_F = 0\text{eV}$

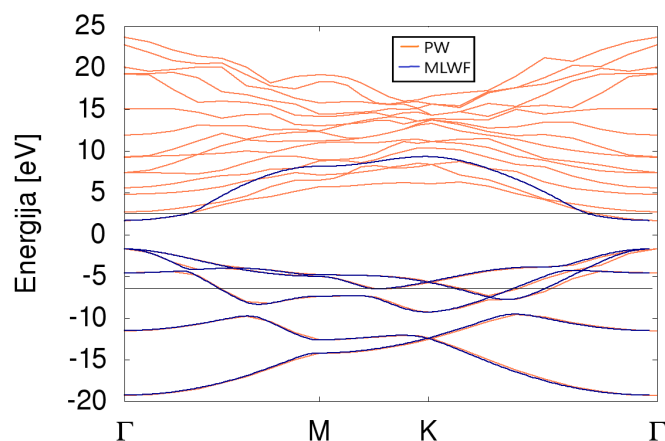


Slika 9.3 Gustoća stanja grafana

39 K. Dopirani grafan ima slična svojstva kao  $\text{MgB}_2$ , to jest, visoku gustoću stanja te  $E_{2g}$  mod koji se snažno veže na  $\sigma$  stanja.

Struktura vrpca grafana (slika 9.2) razlikuje se od grafenske. Naime, dodatak atoma vodika otvori energetski procjep na Fermijevoj energiji koji u  $\Gamma$  točki iznosi 3.46 eV [35]. Prve četiri vrpce pripadaju grafenu, peta dolazi od atoma vodika, a šesta predstavlja neokupirano grafensko  $p_z$  stanje.

Na slici 9.3 nalazi se i gustoća stanja grafana, na kojoj odmah možemo uočiti VHS na energiji  $\sim -3.4\text{eV}$ . To je energija na kojoj se nalazi zaravnati dio zadnjih dviju valentnih vrpca. Također, može se uočiti nagli porast gustoće stanja za energiju oko -1 eV.



**Slika 9.4** Struktura energetskih vrpca grafana dobivena wannierizacijom sustava ( $E_F = 0\text{eV}$ ).Narančastom bojom označene su vrpce dobivene metodom ravnih valova, a plavom one dobivene bazom MLWF

### 9.1 Wannierizacija grafana

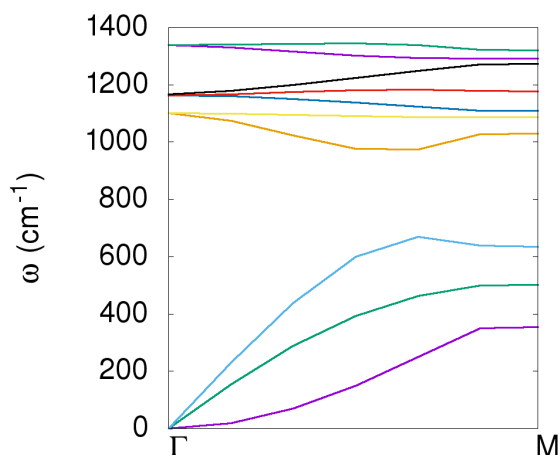
Za Wannierizaciju prvih šest vrpca grafana korišten je unutarnji energetski okvir u intervalu 2.6 do -6.4 eV-a, a vanjski obuhvaća cijeli vidljivi energetski raspon. Unutarnji je okvir označen linijama na slici 9.4, gdje se također vidi dobivena struktura vrpca. Šesta vrpca najviše odstupa od vrpce dobivene metodom ravnih valova. Međutim, to neće predstavljati problem, budući da ćemo mi promatrati grafan dopiran šupljinama pa su relevantne vrpce, zapravo, četvrta i peta koje će dopiranjem sjeći Fermijev nivo.

### 9.2 Fononski spektar grafana

Grafan ima četiri atoma u jediničnoj ćeliji, zbog čega na slici 9.5 možemo vidjeti nešto više optičkih fononskih modova nego što ih ima grafen. Točnije, optičkih modova ima  $3N-3$ , gdje je  $N$  broj atoma u jediničnoj ćeliji, dakle grafan ima 9 optičkih modova. Zadnja dva optička moda, nalaze se na energijama koje odgovaraju frekvenciji  $\sim 3000\text{cm}^{-1}$  pa nisu prikazani na slici 9.5. Frekvencija petog moda, u  $\Gamma$  točki iznosi  $1100\text{cm}^{-1}$ .

### 9.3 Utjecaj dopiranja na fononski spektar grafana

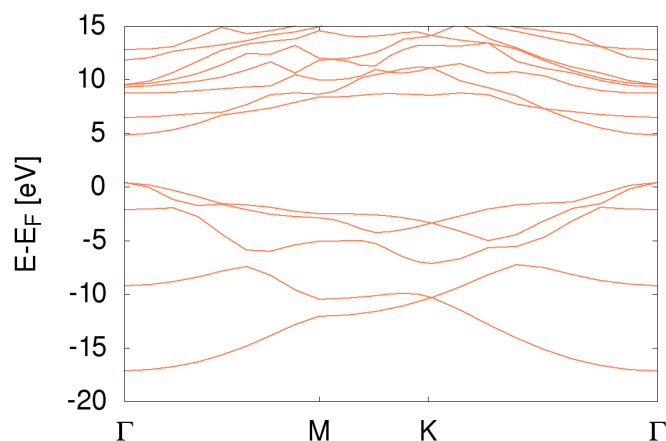
Promatrani sustav je grafan dopiran šupljinama, tako da se Fermijeva energija spusti na -0.334 eV i elektronska struktura vrpca izgleda kao na slici 9.6. Fononski spektar se



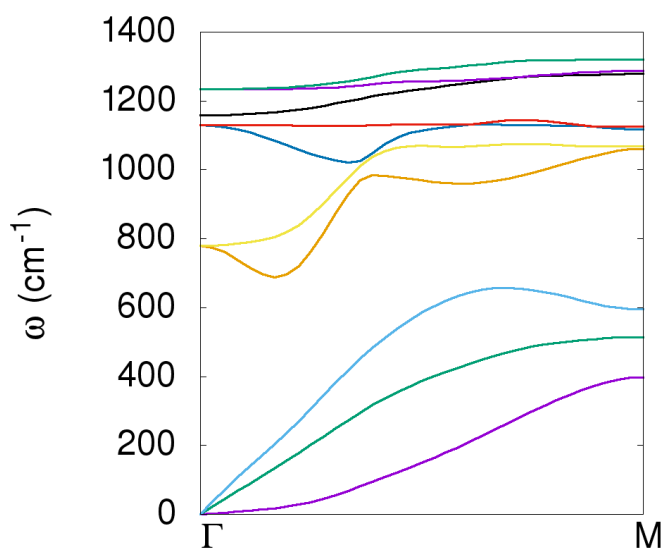
**Slika 9.5 Fononska disperzija grafana**

dopiranjem renormalizira. Na slici 9.7 možemo vidjeti svih šest modova dopiranog grafana. Izuzmemo li zadnja dva optička moda iz razmatranja, koji se ne renormaliziraju dopiranjem i nisu prikazani na slici 9.7., vidimo da preostali optički modovi značajno mekšaju u  $\Gamma$  točki. Zanimljivo je da redoslijed modova dopiranog grafana ne odgovara redoslijedu modova kod intrinzičnog. Prvi akustični mod intrinzičnog grafana odgovara drugom akustičnom modu dopiranog i obratno. Pomiješani su i optički modovi - četvrti mod intrinzičnog postaje šesti mod dopiranog, a peti postaje sedmi. Takva zamjena uočena je prikazom sila na atome u određenim modovima koji se ostvaruje programom xcrystden. To je vizualizacijski program molekularnih i kristalnih struktura, a opisan je u radovima [50], [51], [52]. Na slici 9.8 možemo vidjeti usporedbu šestog moda intrinzičnog i četvrtog moda dopiranog grafana te sedmog moda intrinzičnog i petog moda dopiranog grafana (slika 9.9).

U  $\Gamma$  točki, šesti mod intrinzičnog grafana ima frekvenciju  $1163.58 \text{ cm}^{-1}$ , dok dopiranjem njegova frekvencija postaje  $779.53 \text{ cm}^{-1}$ . Isto vrijedi za usporedbu sedmog moda intrinzičnog i petog moda dopiranog grafana jer su oni degenerirani u  $\Gamma$  točki s šestim, odnosno četvrtim modom. Na obje slike (9.8 i 9.9) uočava se jaka renormalizacija duž cijelog  $\Gamma$ -M puta. Veći se efekt vidi na slici 9.8 gdje se može uočiti adijabatska Kohn anomalija, koja dolazi od unutarvrpčanih prijelaza na Fermijevoj površini. To jest, valni vektor u blizini  $\Gamma$  točke za koji se događa najveća renormalizacija ugnijezdi Fermijevu površinu. Kao i za grafen, možemo provjeriti točnost rezultata fononske disperzije dopiranog grafana uzimajući u obzir neadijabatske efekte. Prema formuli (7.24) možemo dobiti neadijabatsku korekciju dodajući adijabatskoj frekvenciji doprinos vlastite energije. Međutim, možemo i primijetiti da u nedopiranom grafanu,



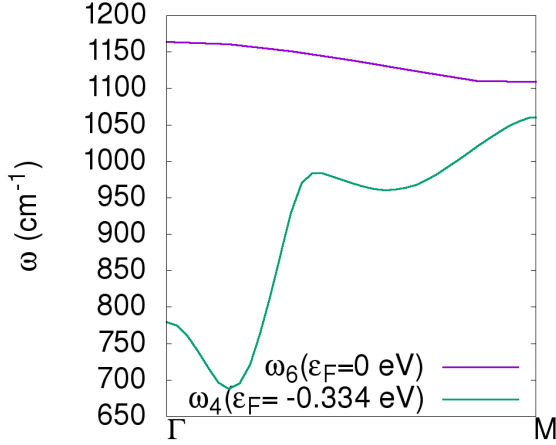
Slika 9.6 Struktura elektronskih vrpce dopiranog grafana



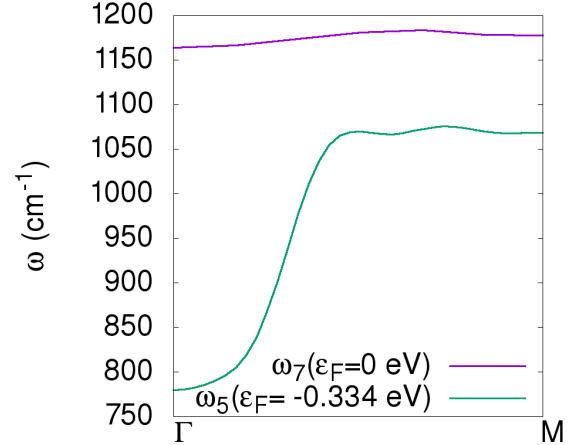
Slika 9.7 Fononska disperzija dopiranog grafana

Fermijeva energija prolazi kroz energetski procjep, koji je veći od energetske skale fononskih vibracija. To onemogućuje unutarvrpčana pobuđenja, dok je doprinos međuvrpčanih jako mali. Dopiranjem, Fermijeva se energija spusti dovoljno da sječe dvije vrpce, zbog čega unutarvrpčana pobuđenja postaju moguća. Uzmemo li u obzir da je doprinos međuvrpčanih pobuđenja vlastitoj energiji mali, možemo zaključiti da se neadijabatska korekcija sastoji samo od unutarvrpčanog doprinosa vlastitoj energiji te se može izračunati prema izrazu 8.1. Međutim, možemo primijetiti da se on u  $\Gamma$  točki može izračunati i iz razlike fononskih frekvencija u nedopiranom i dopiranom slučaju. Dakle, razlika između dopiranog i nedopiranog sustava proizlazi iz novonastalog doprinosa vlastitoj energiji, zbog čega možemo pisati

$$Re(\tilde{\Pi}_{intra}(\omega_{qv}^A)) = \omega_{qv}^{intr.} - \omega_{qv}^{dop.} \quad (9.1)$$



**Slika 9.8**  
Usporedba 4. fononskog moda dopiranog i 6. moda intrinzičnog grafana



**Slika 9.9**  
Usporedba 5. fononskog moda dopiranog i 7. moda intrinzičnog grafana

gdje oznake *dop.* i *intr.* označavaju dopiranu i intrinzičnu frekvenciju. Iz izraza 7.24 i 9.1 potom dobivamo

$$\omega_{q\nu}^{NA} - \omega_{q\nu}^A = \omega_{q\nu}^{intr.} - \omega_{q\nu}^{dop.}. \quad (9.2)$$

Korekciju zbog toga odmah možemo izračunati te ona iznosi  $1163.58 \text{ cm}^{-1} - 779.53 \text{ cm}^{-1} = 384.05 \text{ cm}^{-1}$ , što odgovara energiji od gotovo 50 meV-a.

## 10 Zaključak

U ovom radu, istražena su elektronska i fononska svojstva visoko dopiranog grafena i dopiranog grafana. Naglasak je stavljen na pripadno elektron-fonon vezanje te na renormalizaciju fononskih frekvencija uslijed te interakcije. Teorijski računi napravljeni su pomoću teorije funkcionala gustoće (DFT) te pomoću aproksimacije čvrste veze (TBA). Provedena je usporedba DFT i TBA rezultata za strukturu vrpce, elektronsku gustoću stanja, Fermijevu površinu i fononsku disperziju. Struktura vrpce se podudara u blizini K-točke, odnosno za raspon energija  $\pm 3eV$ . Usporedbom gustoće stanja DFT-a i TBA vidimo da se položaj VHS-a malo razlikuje u ta dva računa (TBA: 2400 meV-a, DFT: 1600 meV-a). Fermijeve površine razlikuju se radi prisutstva većeg broja vrpce u DFT izračunu, ali u oba slučaja vidimo da se dopiranjem Dirakovi stošci 'napune' što vodi do kružnica, a potom trokuta oko K točaka. Fermijeva površina topološki se promijenila. Fononska disperzija grafena dobivena je DFT izračunom. Fononska disperzija dopiranog grafena razlikuje se u LO grani, gdje se u  $\Gamma$  točki vidi mekšanje

moda, odnosno Kohnova anomalija. Neadijabatske efekte ovdje je bitno uzeti u obzir radi sličnosti energetske skale elektronskih prijelaza i fononske dinamike pa je na uočenu Kohnovu anomaliju dodana neadijabatska korekcija koja značajno mijenja disperziju u  $\Gamma$  točki.

Elektron-fonon interakcija visoko dopiranog grafena najveća je oko  $\Gamma$  točke, što je očito pogledamo li iznos konstante vezanja  $\lambda$ , a dokaz je i najveća širina linije  $E_{2g}$  fononskog moda u  $\Gamma$  točki.

Metoda je također primijenjena na grafan (hidrogenizirani grafen) dopiran šupljinama. U tom slučaju smo se također uvjerali da dolazi do značajnih renormalizacija optičkih modova, koji se snažno vežu za elektrone. U ovom slučaju je također potrebno korigirati optički spektar dinamičkom interakcijom elektrona i fonona, kako bi se dobila ispravna konstanta vezanja.

Born - Oppenheimer aproksimacija nije uvijek važeća i treba biti oprezan i provjeriti vrijede li njene pretpostavke u promatranom sustavu. Možemo si slikovito zamisliti da u grafenu  $E_{2g}$  fononske vibracije uzrokuju oscilacije Dirakovih konusa u recipročnom prostoru te da elektroni te promjene ne slijede adijabatski, odnosno, trenutno. Interakcija fonona i elektrona više nije statička, nego dinamička. Takvo ponašanje vodi do otvrđivanja fononskog moda, što je upravo ono što je ovdje i pokazano.

Za kraj, potrebno je istaknuti da bi ovakve velike neadijabatske korekcije fononskog spektra mogle utjecati za ostala fizikalna svojstva određena elektron-fonon interakcijom, kao što su npr. supravodljivost, termalna vodljivost i električna mobilnost.

## Literatura

- [1] Giustino Feliciano, *Electron-phonon interactions from first principles*, Rev. Mod. Phys. **89**, 015003 (2017)
- [2] Novko Dino, *Nonadiabatic coupling effects in MgB<sub>2</sub> reexamined*, Phys. Rev. B **98**, 041112 (2018)
- [3] 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 **306**, 666-669 (2004)
- [4] Li, Z. Q., Henriksen, E. A., Jiang, Z., Hao, Z., Martin, M. C., Kim, P., Stormer, H. L., Basov, D. N., *Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy*, Nature Physics **4**, 532-535 (2008)
- [5] Caudal N., Saitta A. M., Lazzeri M., Mauri F., *Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **75**, 115423 (2007)
- [6] Piscanec S., Lazzeri M., Robertson J., Ferrari A.C., Mauri F., *Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects* Phys. Rev. B **75**, 035427 (2007)
- [7] Saitta A.M., Lazzeri M., Calandra M., Mauri F., *Giant Nonadiabatic Effects in Layer Metals: Raman Spectra of Intercalated Graphite Explained*, Phys. Rev. Lett. **100**, 226401 (2008)
- [8] Zhao W., Tan P.H., Liu J., Ferrari A.C., *Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl<sub>3</sub>: Raman Determination of Fermi Level, Layer by Layer Decoupling, and Stability*, Journal of the American Chemical Society **133**, 5941 (2011)
- [9] Chacon-Torres J. C., Ganin A. Y., Rosseinsky M. J., Pichler T., Phys. Rev. B **86**, 075406 (2012)
- [10] Chacon-Torres J. C., Wirtz L., Pichler T., *Raman spectroscopy of graphite intercalation compounds: Charge transfer, strain, and electron-phonon coupling in graphene layers*, ACS Nano **7**, 9249 (2013).



- [11] Lazzeri M., Mauri F., *Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer*, Phys. Rev. Lett. **97**, 266407 (2006)
- [12] Pisana S., Lazzeri M., Casiraghi C., Novoselov K. S., Geim A. K., Ferrari A. C., Mauri F., *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*, Nature Materials **6**, 198 (2007)
- [13] Howard C. A., Dean M. P. M., Withers F., *Phonons in potassium-doped graphene: The effects of electron-phonon interactions, dimensionality, and adatom ordering*, Phys. Rev. B **84**, 241404 (2011)
- [14] Caruso F., Hoesch M., Achatz P., Serrano J., Krisch M., Bustarret E., Giustino F., *Nonadiabatic Kohn Anomaly in Heavily Boron-Doped Diamond*, Phys. Rev. Lett. **119**, 017001 (2017)
- [15] Margine E. R., Giustino Feliciano, *Two-gap superconductivity in heavily n-doped graphene: Ab initio Migdal-Eliashberg theory*, Phys. Rev. B **90**, 014518
- [16] Fedorov, A. V., Verbitskiy, N. I., Haberer, D., Struzzi, C., Petaccia, L., Usachov, D., Vilkov, O. Y., Vyalikh, D. V., Fink, J., Knupfer, M., Büchner, B., Grüneis, A., *Observation of a universal donor-dependent vibrational mode in graphene* Nature Communications **5**, 3257 (2014)
- [17] Niels Ehlen, Martin Hell, Giovanni Marini, Eddwi Hesky Hasdeo, Riichiro Saito, Yannic Falke, Mark Oliver Goerbig, Giovanni Di Santo, Luca Petaccia, Gianni Profeta, Alexander Grüneis, *Origin of the Flat Band in Heavily Cs-Doped Graphene* ACS Nano **14**, 1055-1069 (2020)
- [18] Kohn Walter, *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*, Phys. Rev. Lett. **2**, 393 (1959)
- [19] Piscanec S., Lazzeri M., Mauri Francesco, Ferrari A. C., Robertson, J., *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite*, Phys. Rev. Lett. **93**, 185503 (2004)
- [20] Novko Dino, *Dopant-Induced Plasmon Decay in Graphene*, Nano Lett. **17**, 1530-6984, (2017)

- [21] Sadovskii M. V., *Electron – phonon coupling in Eliashberg – McMillan theory beyond adiabatic approximation*, Sov. Phys. JETP **128**: 455 (2019)
- [22] McCann E., Koshino Mikito, *Electronic properties of monolayer and bilayer graphene*, Reports on Progress in physics **76** 5 (2013)
- [23] Alexander L.Fetter, John Dirk Walecka: *Quantum theory of many body systems*
- [24] Denis Sunko: *Napredna kvantna mehanika* (skripta iz kolegija Napredna kvantna mehanika, Zagreb, 2010.)
- [25] Gerald D. Mahan: *Many particle physics*. 3rd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum publishers, 2000
- [26] G. Grimvall: *The Electron-Phonon Interaction in Metals*. 1st edition. North-Holland Pub. Co. : sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier North-Holland, 1981
- [27] G.H. Wannier : *The structure of electronic excitation levels in insulating crystals*  
Phys. Rev. Vol. 52 (1937) str. 191.
- [28] Cohen, M. H., V. Heine : *Cancellation of Kinetic and Potential Energy in Atoms, Molecules, and Solids*  
Phys. Rev. Vol. 122, 1961. str. 1821.
- [29] Stefano Baroni i drugi: *Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*  
Journal of physics: Condensed Matter. Vol. 21. 9(2009) str. 395502
- [30] Paolo Giannozzi i drugi : *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*  
J.Phys.:Condens.Matter 29, 465901 (2017)
- [31] Marzari, N., D. Vanderbilt : *Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands*  
Phys. Rev. B 56, (1997) 12847–12865
- [32] I. Souza, N. Marzari, D. Vanderbilt : *Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands*  
Phys. Rev. B 65, 035109 (2001).

- [33] Sergei Mikhailov, *Physics and applications of graphene - experiments*. London: IntechOpen, 2011.
- [34] G. Gruner, *Density Waves in Solids*, Perseus Publishing (2000)
- [35] Restrepo, Oscar, Krymowski, Kevin, Goldberger, Joshua i Windl, Wolfgang : A first principles method to simulate electron mobilities in 2D materials  
New journal of Physics. Vol. 16, 10(2014), str. 105009
- [36] E. Antoncik : On the theory of temperature shift of the absorption curve in non-polar crystals  
J. Phys. Vol. 5, 12(1955) str. 449.
- [37] Bloch, F. : Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern  
Z. Phys. Vol. 52, 1929 str. 555–600.
- [38] Nordheim, L. : Zur Elektronentheorie der Metalle  
Ann.Phys. Vol. 401, 1931 str. 607–640.
- [39] Bardeen, J.: Conductivity of monovalent metals  
Phys. Rev. Vol.52, 1937 str. 688–697.
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn : Inhomogeneous Electron Gas  
Phys.Rev. Vol. 136, 11(1964) str.B864
- [41] W.Kohn, L.J. Sham : Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects  
Phys.Rev. Vol. 140, 1965 str. A1133–A1138
- [42] Gardiner, C. W. *Handbook of stochastic methods : for physics, chemistry, and the natural sciences*. 2nd ed. Berlin : Springer, 1985.
- [43] F. Giustino et al : Electron-phonon interaction using Wannier functions  
Phys. Rev. Vol. B 76, 2007 str.165108
- [44] Cyrill Slezak, George Sawatzky : *Spectral Properties of Holstein and Breathing Polarons* Phys.Rev.B Vol.73, 20 (2006)

- [45] S.Poncé et al : EPW: Electron–phonon coupling, transport and superconducting properties using maximally localized Wannier functions  
Phys. Commun. Vol. 209. 116(2016)
- [46] Giustino, F., M. L. Cohen, S. G. Louie : Electron-phonon interaction using Wannier functions  
Phys. Rev. B 76 (2007) 165108.
- [47] Philip B.Allen: *Neutron Spectroscopy of Superconductors* Phys.Rev. **B 6**, 2577 (1972)
- [48] C. Kirkegaard, T.K.Kim, Ph. Hofmann : *Self-energy determination and electron–phonon coupling on Bi(110)* New Journal of Physics Vol. 7, (2005)
- [49] Zhiping Xu, Kun Xue : Strain engineering on graphene towards tunable and reversible hydrogenation  
Applied Physics Letters 96 (6), 063103-3 (2010)
- [50] A. Kokalj : Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, Comp. Mater. Sci. Vol. 28, 155-168. (2003)
- [51] A. Kokalj : XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities, J. Mol. Graphics Modelling, Vol. 17, 176-179. (1999)
- [52] A. Kokalj, M. Causà : Scientific Visualization in Computational Quantum Chemistry, Proceedings of High Performance Graphics Systems and Applications European Workshop, Bologna, Italy, 51-54. (2000)
- [53] G. Savini, A.C. Ferrari, Feliciano Giustino, *First-Principles Prediction of Doped Graphane as a High-Temperature Electron-Phonon Superconductor* Phys.Rev.Lett. **105**, 037002 (2010)
- [54] J.Bardeen et al : *Theory of superconductivity* Phys.Rev. **108**, 1175 (1957)
- [55] J. M. An, W.E. Pickett : *Superconductivity of MgB<sub>2</sub> : Covalent Bonds Driven Metallic* Phys.Rev.Lett. **86** 4366 (2001)