

Bórvakancia ponthiba grafén-hBN van der Waals heterostruktúrákban

Lévai Dominik Márk
Fizika BSc II.
TDK dolgozat

Témavezetők:
Iványi Viktor, Kormányos Andor

ELTE TTK Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék
2024



Absztrakt

Ab initio sűrűségfukcionáleméleti (DFT) számolások és a szoroskötésű közelítésből felállított elméleti modellek segítségével feltérképezzük a grafén és a hexagonális bórnitrid (hBN) sáv szerkezetét, majd megvizsgálunk különböző konfigurációjú grafén-hBN van der Waals (vdW) heterostrukturákat, és összevetjük őket az önálló rétegekkel. Végül szemügyre vesszük a semleges ($VB(0)$), illetve negatívan töltött ($VB(-)$) bór vakancia pont hibák tulajdonságait hBN-ben, illetve grafén-hBN vdW heterostrukturákban.

A számolásokról kiderül, hogy a heterostrukturák sáv szerkezetében a grafén Dirac-pontja a hBN tiltott sávjának alsó harmadában található, konfigurációtól függően a valenciasávtól nézve körülbelül a tiltott sáv $0.23 - 0.28$ -ad részénél. Az is kiderül, hogy a hBN réteg hatására a grafénban megnyílik egy nagyságrendileg 100 meV-os tiltott sáv. A pont hibás számolásokban a bór vakancia alapállapotai energetikailag a Dirac-pont alá esnek, amiből az következik, hogy a grafénról elektronok tudnak átugrani a pont hibára, beállítva és stabilizálva a legkedvezőbb töltésállapotot, ami a $VB(-)$ -nak adódott. A kutatás eredményei előrébb visznek minket azon az úton, hogy a jövőben a bór vakanciát majd hatékony spin qubitként lehessen alkalmazni a kvantum-informatika területén.

Tartalomjegyzék

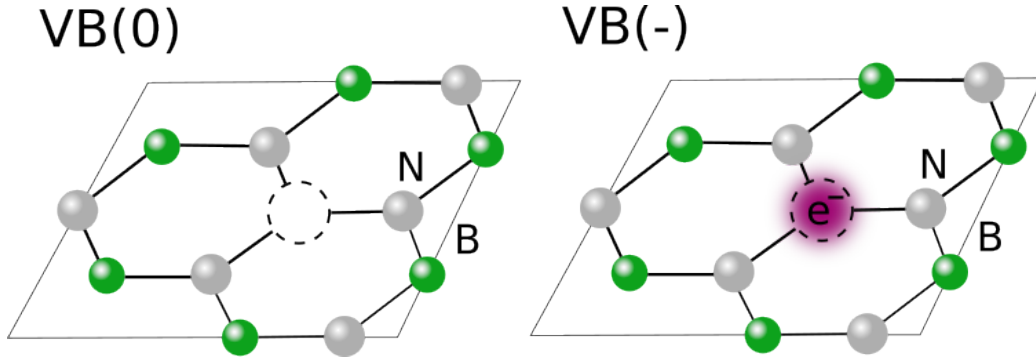
1. Bevezetés	4
2. Módszertan	7
2.1. A tight binding modell	7
2.2. DFT	8
3. A grafén és a hBN elektronszerkezete	9
3.1. A grafén elektronszerkezete	10
3.1.1. Tight binding	10
3.1.2. DFT	11
3.2. A hBN elektronszerkezete	13
3.2.1. Tight binding	13
3.2.2. DFT	14
4. Különböző heterostruktúra modellek, stacking, a grafén-hBN heterostruktúra elektronszerkezete	17
4.1. A flake modell	17
4.2. Stacking	19
4.3. A grafén-hBN heterostruktúra elektronszerkezete	20
4.3.1. Ah konfiguráció	20
4.3.2. Bh konfiguráció	22
5. A VB ponthiba	23
5.1. A VB elméleti (LCAO) modellje	23
5.2. VB különálló hBN rétegben	25
5.3. VB a Bh konfigurációban	29
6. Összefoglalás, kitekintés	34
7. Hivatkozások	35
Appendices	39
A. A tight binding modell általános esetben, illetve hexagonális struktúrákban	39
B. Saját eredmények	45

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben nagy figyelem övezte a szilárdtestfizikában az úgynevezett kétdimenziós anyagokat, ahol az elnevezés arra utal, hogy ezek az anyagok a tér egyik irányában csak néhány (akár csak egyetlen) atom kiterjedésűek. Külön érdekesek azon 2D szerkezetek, amelyek több, egymástól különböző rétegből állnak. Ezeket a szakirodalomban van der Waals (továbbiakban vdW) heterostruktúráknak nevezik.

A sajátos anyagi tulajdonságaik miatt számos kutatás foglalkozik ezen anyagok alkalmazásával például a félvezetőipar területén. Egy másik, számunkra most lényegesebb alkalmazási terület a kvantuminformatika, egyes kétdimenziós anyagokban ugyanis előfordulnak (illetve mesterségesen is létrehozhatóak) olyan ponthibák, amelyeket qubitként lehet hasznosítani. Nagyon gyakran használják őket továbbá a kvantumérzékelés területén, ahol külön előnyös, hogy a kétdimenziós heterostruktúrák ponthibáit jóval közelebb lehet vinni a vizsgált anyagok felületéhez, mint háromdimenziós esetben (ott ugyanis például a ponthibát tartalmazó anyag határán lévő lógó kötések komoly zajforrást jelentenek).

A TDK dolgozatomban a hexagonális bórnitridben (gyakori rövidítése: hBN) előforduló ponthibákkal fogok foglalkozni. A hBN a grafénhoz hasonló, hatszöges szerkezetű kétdimenziós anyag, annyi különbséggel, hogy a rácspontokban nem szén, hanem bór, illetve nitrogén atomok vannak. Mint majd látjuk, a két anyag bizonyos szempontokból nagyon hasonlóan kezelhető, ugyanakkor egyes tulajdonságaik merőben különböznek (például míg a grafén félfém, addig a hBN széles tiltottsávú félvezető). A hBN számos ponthibája közül jelen kutatásban a bórvakancia (VB) ponthibát fogom szemügyre venni, ami azon kevesek közé tartozik, amelyeknek a pontos szerkezetét kísérleti úton már sikerült azonosítani [23]. A VB két legfontosabb töltésállapota a semleges VB(0) és az egységnyi negatív töltésű VB(-). Ezek szerkezetét az 1. ábra szemlélteti.

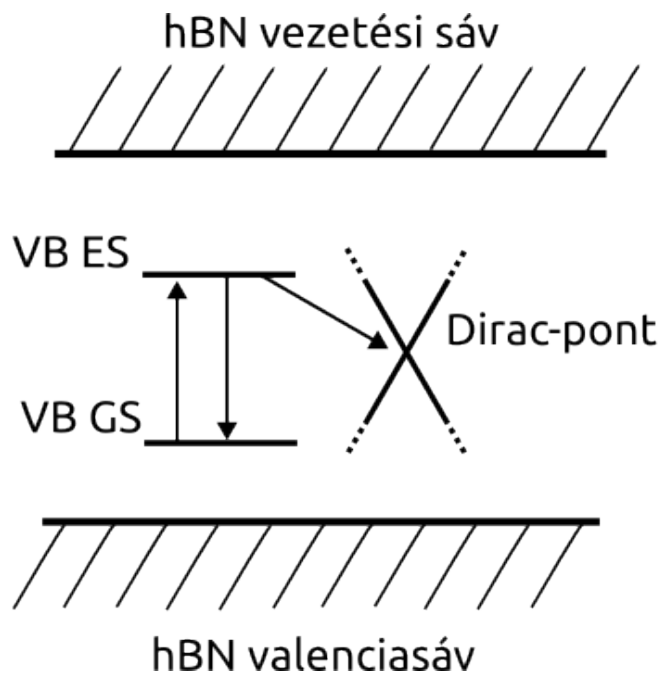


1. ábra. A bór vakancia ponthiba VB(0) és VB(-) töltésállapotai

Számunkra most azért különösen érdekes a VB(-), mert a triplet (azaz 1-es spinű) alapállapotából kétállapotú rendszert alkotva szobahőmérsékletű spinqubitként hasznosítható. Nagy hátránya azonban más ponthiba qubitekhez képest, hogy nehéz kiolvasni a ponthiba spinállapotát, mivel az átmenetei során a legnagyobb valószínűséggel a felszabaduló energia fononok (mechanikai hullámok) formájában távozik a ponthibából [9], és ezeket viszont nem tudjuk érzékelni. A kevés kibocsátott fotonból jellemzően egyetlen ponthiba állapotát így nem is lehet kiolvasni, csak nagyobb sokaságokét, ennél fogva tehát eddig az alkalmazások is inkább a kvantumérzékelés területéhez kapcsolódtak [23] [7].

A kutatásom fő célja, hogy megvizsgáljak egy lehetséges megoldást erre a kiolvasási problémára. Ennek a mechanizmusát a 2. ábra szemlélteti. Tegyük fel, hogy a ponthibát optikailag felgerjesztettük egy magasabb energiájú állapotba. Ekkor egy önálló hBN rétegben az elektron bizonyos idő elteltével foton vagy (leginkább) fonon kibocsátása közben leesik az alapállapotba, ahonnan aztán vissza lehet gerjeszteni.

Helyezzük most azonban (egyelőre gondolatban) a hBN-re egy grafén réteget! Ekkor elképzelhető, hogy a grafén sáv szerkezetének az úgynevezett Dirac-pontja (amiről később még több szót ejtünk) energetikailag éppen a gerjesztett állapot, és az alapállapot közé esik. Ekkor a gerjesztett elektron bizonyos valószínűséggel át tud ugrani a grafénra is ahelyett, hogy visszaesne a ponthiba alapállapotába. Ezzel a VB(-) elveszíti a többlet elektronját és ideiglenesen VB(0)-vá alakul, miközben az elektront elektronikai úton érzékelni tudjuk. Rövid időn belül azonban újabb elektron eshet a grafénról a VB(0) alapállapotába (ezzel visszaállítva a VB(-) töltésállapotot), amit op-



2. ábra. A VB(-) ponthiba energiaállapotai, és a lehetséges átmenetei. A VB(-) gerjesztett állapotáról egy elektron le tud esni a grafénra is, amit aztán elektronikus úton detektálunk.
(ES: excited state, GS: ground state)

tikailag gerjesztve visszatérünk az eredeti állapotba. Az a sejtésünk, hogy a gerjesztett állapot élettartama (azaz az az átlagos idő, ami alatt leadja az elektronját a grafénnak, vagy közvetlenül visszaesik az alapállapotba) függ a VB centrum aktuális spinállapotától. Ekkor viszont sok ilyen ciklust egymás után elvégezve a grafénon kialakuló áram mérésével egyben indirekt módon a VB centrum spinjét is mérjük.

Külön érdekesség, hogy a kutatásom megkezdése óta megjelent kísérleti eredmények[24] alapján a hBN grafén rétegek közé fektetése önmagában is növeli a benne lévő ponthibák lumineszcenciáját, azaz az optikai kiolvashatóságot. A két módszer együtt tehát még hatékonyabb kiolvasást tesz lehetővé.

A dolgozatomban először megismerkedünk az önálló grafén, illetve bórnitrid rétegek sávszerkezetével, majd szemügyre vesszük a belőlük alkotott vdW heterostrukturákat is. Végezetül elhelyezünk egy VB ponthibát (semleges, illetve egységnyi negatív töltéssel) is először hBN-ben, majd a vizsgált hete-

rostruktúrákban, és tanulmányozzuk, hogy a grafén jelenléte milyen befolyást gyakorol a ponthibára. A fent tárgyalt kiolvasási mechanizmus szempontjából különösen fontos lesz, hogy hol helyezkedik el a grafén Dirac-pontja a hBN tiltott sávjában, főleg a ponthiba állapotokhoz képest.

2. Módszertan

A kutatás első felében kétféle módszert fogok alkalmazni az anyagok tanulmányozásakor. Egyrészt elméleti számolásokat végzek a szoroskötésű közelítés (tight binding model, TB) módszerével, ami segít megérteni az egyes atomi rétegek sávszerkezetének kvalitatív jellemzőit, másrészt numerikus számításokat végzek a sűrűségfüggvény-elmélet (Density Functional Theory, DFT) kereteiben belül, ami pedig kvantitatív eredményeket ad. Ez utóbbiak ab initio számolások, azaz (a tight binding-gal ellentétben) nem tartalmazznak semmilyen empirikus paramétert. Ez arra is alkalmassá teszi őket, hogy meghatározzuk belőlük a TB paramétereket.

Később, a VB ponthiba tárgyalásánál egy, az LCAO (linear combination of atomic orbitals) módszerrel felépített elméleti modellt is fogok használni a VB lehetséges spinállapotainak a "megsejtésére".

2.1. A tight binding modell

A modell teljes levezetése megtalálható az Appendixben, McCann [19] nyomán. Itt csak a végeredményeket közlöm. A levezetés során feltételeztük, hogy elég a $2p_z$ (π) elektronpályákkal foglalkozni, ezeknek pedig az $E(\mathbf{k})$ diszperziós relációira azt kaptuk, hogy:

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_A + 2\gamma_0 s_0 |f(\mathbf{k})|^2 \pm \sqrt{\epsilon_A^2 + 4(\epsilon_A \gamma_0 s_0 + \gamma_0^2) |f(\mathbf{k})|^2}}{2(1 - s_0^2 |f(\mathbf{k})|^2)}, \quad (1)$$

ahol γ_0 és s_0 a szomszédos atomok közötti kölcsönhatást jellemző paraméterek, ϵ_A a $2p_z$ pályák energiája a primitív cella "A" atomjain (ahol az energia nullszintje $\epsilon_B = 0$), és

$$f(\mathbf{k}) = e^{ik_y a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_y a/2\sqrt{3}} \cos(k_x a/2), \quad (2)$$

ahol $\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y)$ a hullámvektor a rács síkjában, a pedig a rácsvektorok hossza.

A 3.fejezetben a grafénnek, illetve hBN-nek megfelelő paramétereket választva ebből már ki tudjuk rajzolni a $2p_z$ sávok sávszerkezetét.

2.2. DFT

Sok elektronból álló rendszerekkel való számoláskor komoly problémát jelent, hogy ha egzaktul, a Schrödinger-egyenlet segítségével szeretnénk számolni, akkor az elektronok számának növekedésével az állapot tér dimenziószáma is nő. Ennek következtében az egyenletek megoldásához szükséges számítási kapacitás exponenciálisan elszáll, és így csak nagyon kis méretű rendszereket tudunk egzaktul kezelni. Ennek a problémának a megoldására dolgozták ki az ún. sűrűségfunkcionálméletet[8].

A sűrűségfunkcionálmélet (DFT) alapját a Hohenberg-Kohn tételek adják, melyek szerint:

- HK I.: Sokelektron-rendszerekben bevezethető egy $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség, amely egyértelműen meghatározza a rendszer alapállapotának tulajdonságait. Így már csak 3 (tér)dimenzióval kell foglalkoznunk, míg a Schrödinger-egyenlettel N elektron esetén $3N$ dimenziónk volt.
- HK II.: Létezik egy

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + \int d^3r V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

energiafunkcionál, aminek a minimalizálásával (tehát variációs módszerekkel) kaphatjuk meg a rendszer alapállapotát. A képletben T a kinetikus energia, U és V pedig rendre az elektron-elektron kölcsönhatásokból, illetve az elektron-atommag kölcsönhatásokból származó potenciális energia tagok (az atommagokat itt csak egy konstans külső potenciálként vesszük figyelembe).

A sűrűségfunkcionálmélet egyik fő ága az ún. Kohn-Sham sűrűségfunkcionálmélet[13]. Ebben bevezetjük az alábbi $V_{eff}(\mathbf{r})$ Kohn-Sham potenciált:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (4)$$

ahol a középső tag az elektronok közötti Coulomb-taszításból származó potenciál, az utolsó tag pedig a kicserélődési-korrelációs potenciál. A potenciálból definiálhatóak az egyrészecske $\varphi_i(\mathbf{r})$ Kohn-Sham pályák, mint a

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (5)$$

diffegyenlet sajátfüggvényei. Az ε_i sajátértékek ezen (fiktív) pályák energiái. Levezethető, hogy ekkor egy N elektronból álló rendszer elektronsűrűsége kiszámítható a Kohn-Sham pályákból, mint

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (6)$$

Ha jól megfigyeljük az előbbi egyenleteket, akkor látjuk, hogy a változók "körkörös" függnek egymástól, azaz például a V_{eff} potenciál második két tagja függ a $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűségtől, ami függ a $\varphi_i(\mathbf{r})$ Kohn-Sham pályáktól, amik viszont ismét függnek a $V_{eff}(\mathbf{r})$ potenciáltól. Éppen ezért ezeket az egyenleteken iteratív módon lehet megoldani, azaz például választunk valamilyen kezdeti $\rho_0(\mathbf{r})$ elektronsűrűséget, amiből meghatározzuk a potenciált, a potenciálból a $\varphi_i(\mathbf{r})$ pályákat, majd ezekből számolunk egy új $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűséget. Ezeket a ciklusokat addig ismételjük, amíg az elektronsűrűség kellően be nem konvergált. Ebből aztán kiszámíthatjuk a számunkra érdekes mennyiségeket (például teljes energiát, sávszerkezetet).

Bár a Schrödinger-egyenletek egzakt megoldásához képest a Kohn-Sham DFT sokkal kevesebb számolást igényel, ennek ellenére nagyobb rendszereket ezzel a módszerrel is alapvetően szuperszámítógépekkel lehet kezelni. A továbbiakban közölnék néhány technikai információt a számolásokról.

A dolgozat számolásait a KIFÜ Komondor HPC-jén futtattam, VASP környezetben [16][14][15][17]. Minden számolás PBE funkcionállal értendő. Ahol ezt nem akadályozta a szupercella mérete, ott ISMEAR = -5, ellenkező esetben ISMEAR = 0 (SIGMA = 0.04) elkenődéssel számoltam az állapot-sűrűséget, a relaxáció minden esetben ISMEAR = 0-val ment. A síkhullám bázist ENCUT = 500 eV-nál vágtam le. A konvergencia a primitív cellák esetében EDIFF = 1E-08-ig, szupercellák esetén pedig EDIFF = 1E-06-ig ment. A vdW heterostruktúráknál Grimme-féle DFT-D3 [6] (IVDW = 11) vdW korrekciót is alkalmaztam. A szupercellák 9x9 primitív cellából álltak, a heterostruktúrák relaxációja során minden esetben a hBN rácsállandójához igazítottam a grafént, és nem fordítva. Az ábrák egy része a VASPKIT [26] segítségével készült, a VESTA [20] ábrázoló programban.

3. A grafén és a hBN elektronszerkezete

A tight binding modell és a DFT erejével felfegyverezve vegyük most szemügyre, hogy mit tudunk mondani a grafén, illetve hBN elektronszerkezetéről.

Vajon miben lesznek hasonlóak, és miben fognak különbözni?

3.1. A grafén elektronszerkezete

3.1.1. Tight binding

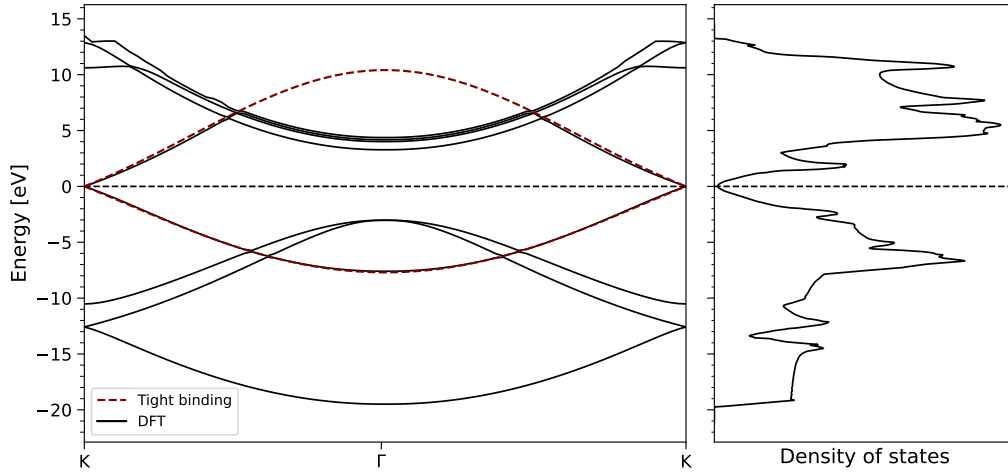
A grafén esetén az A és B atomok is éppen ugyanolyan szénatomok, tehát

$$\epsilon_A = \epsilon_B = 0. \quad (7)$$

Ekkor nagyon sokat egyszerűsödik az (1)-es egyenlet, és $E_{\pm}$ felírható, mint:

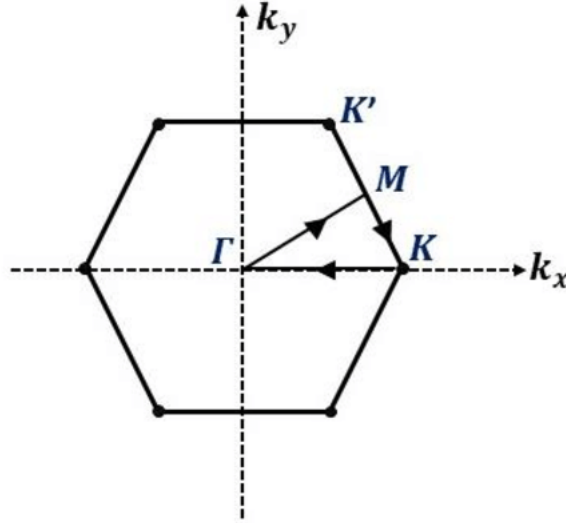
$$E_{\pm} = \frac{\pm\gamma_0|f(\mathbf{k})|}{1 \mp s_0|f(\mathbf{k})|}. \quad (8)$$

A grafén rácsállandójáról kísérleti úton tudjuk, hogy $a = 2.46 \text{ \AA}$. A többi paraméterre most a $\gamma_0 = 2.95 \text{ eV}$ és $s_0 = 0.05$ értékeket fogjuk használni, az így kapott $2p_z$ sáv szerkezetet a 3. ábra szemlélteti (a $k_y = 0$ síkban). Ezt rögtön a DFT eredményekkel együtt ábrázoljuk, de azokra csak kicsit később térünk majd ki.



3. ábra. Grafén tight binding $2p_z$ sáv szerkezete, DFT sáv szerkezete, illetve állapotssűrűsége.

Az ábrán feltüntetett K pontok a hatszög alakú Brillouin-zóna (4. ábra) csúcsai, a Γ pont pedig a "közepe" (ahol $\mathbf{k} = \mathbf{0}$). A sáv szerkezeten azt látjuk,



4. ábra. A grafén Brillouin-zónája [11]. Amikor sávszerkezetet ábrázolunk, akkor Brillouin-zóna különböző magas szimmetriájú pontjai közötti "utakon" ábrázoljuk az energiafüggést, egy ilyen (Γ -M-K- Γ) út látható az ábrán.

hogy a K pontokban a grafén sávjai összeérnek, amiből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a grafén legalábbis félfémes, esetleg fémes anyag. Utóbbit rövidesen (DFT segítségével) kizárjuk. A K pontokat a szakirodalomban Dirac-pontoknak is szokás nevezni, miután a környékükön a diszperziós reláció szemmel láthatóan közelítőleg lineáris, azaz közelítőleg egy úgynevezett kétdimenziós Dirac-féle Hamilton-operátor írja le a rendszert [4].

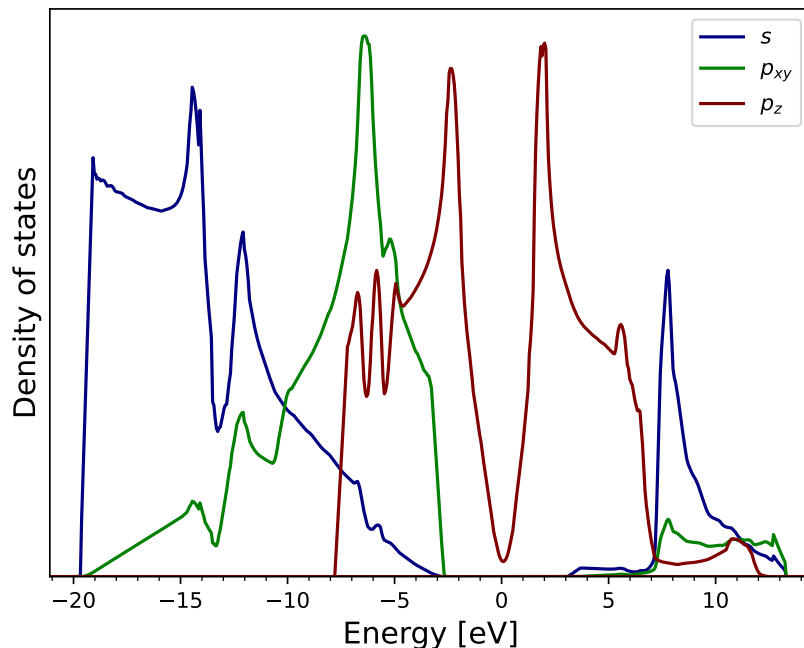
3.1.2. DFT

Először is nézzük meg, hogy mennyire ad jó képet a tight binding a DFT-hez képest! A 3. ábrán azt már láthattuk, hogy megfelelő paraméterválasztással szinte tökéletesen illeszkednek a TB-ból számolt $2p_z$ sávok a DFT számolás sávjaival. Egyedül a vezetési sávban, nagyon magas ($>5\text{eV}$) energiákon látunk jelentős különbséget, ott, ahol a felső sávunk találkozik a szabad elektronok parabolikus sávjaival. Azonban erről is kiderül, hogy csak az ábrázolás hibája. A VASP ugyanis nem a valós elektronsávok menetét követi le, hanem minden vizsgált $\mathbf{k}$ pontban az ottani NBANDS (megadható paraméter) számú, legalacsonyabb energiájú sávot számolja ki, és mi ezeket ábrázoljuk. Ennél fogva a Γ pont környékén a rengeteg szabad elektron sáv, ami ott már

a felső $2p_z$ pálya alatti energián van, az hamarabb ábrázolódik. Végso-
ron tehát azt mondhatjuk, hogy a vezetési sávban is jó egyezést kaptunk az
elmélet és a DFT között.

Mit látunk a DFT számolásokból? A 3. ábrán a sávszerkezet mellett fel-
van tüntetve az állapotsűrűség (Density of states, DOS) is, ami segítségével
nem csak a Brillouin-zóna bizonyos pontjai közötti utakra, hanem az egész
zónára jellemző tulajdonságokat is látunk. Ebből a DOS-ból tisztán le le-
het olvasni, hogy a grafén tényleg félfémes, és nem fémes anyag, ugyanis a
Fermi-energián az állapotsűrűség nullához tart. A DFT sávszerkezeten ész-
revehetjük, hogy a Fermi-energia (az ábrákon 0 eV) környékén csak a tight
bindingban vizsgált $2p_z$ sávok jelennek meg. Ezt alátámasztja az atomi pá-
lyákra bontott állapotsűrűség (5. ábra) is, ahol leolvashatjuk, hogy csak
körülbelül 3 eV-tal a Fermi-energia alatt jelennek meg a $2p_z$ -től különböző
pályák állapotai. Ez utólag igazolja azt, a tight binding modell levezetésében
használt feltevésünket, hogy elég a $2p_z$ pályákkal számolni.

Összegezve azt mondhatjuk, hogy a grafént a szoroskötésű közelítés a
Fermi-energia környékén nagyon jól leírja, ennél jelentősen (legalább néhány
eV-tal) magasabb, vagy alacsonyabb energiákon azonban óvatosan kell bánni
vele, ugyanis ott már megjelennek más, a TB modellben nem tárgyalt sávok
is. A Fermi-energia ≈ 3 eV-os környezetében azonban elég csak a $2p_z$ sávokkal
foglalkozni, és a ponthibák vizsgálatokor pont ez az energiatartomány fog
minket érdekelni.

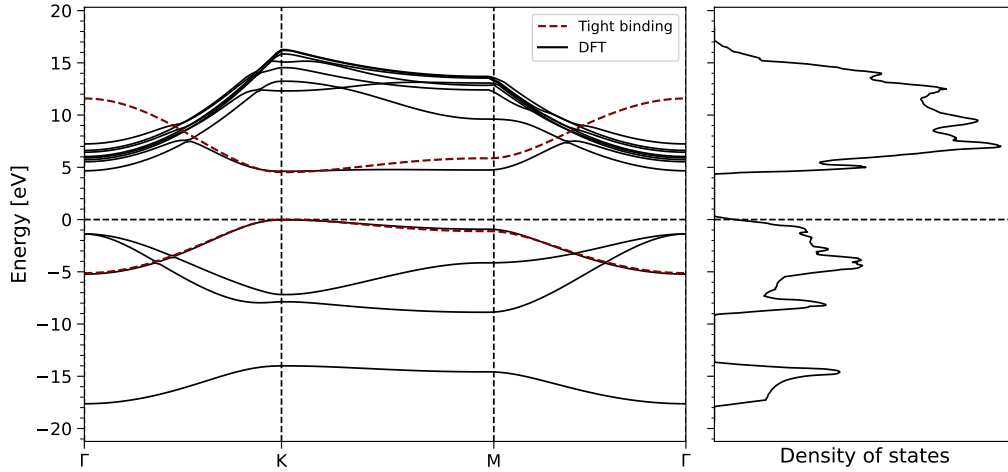


5. ábra. A grafén állapotsűrűsége atomi pályákra bontva. A p_{xy} a grafén síkjában lévő 2p pályák DOS-ának átlaga, ugyanis ezekre szimmetrikus a rendszer, és külön ábrázolva majdnem teljesen átfednek. Jól látszik, hogy a Fermi-energia 3 eV-os környezetében csak $2p_z$ állapotok vannak. (Az, hogy a Fermi-energián a DOS nem nulla, az csak az ábrázoláshoz használt csúszó-átlag következménye.)

3.2. A hBN elektronszerkezete

3.2.1. Tight binding

A hBN esetén nagyobb jelentősége van a Brillouin-zóna úgynevezett "M" pontjainak is (amik a hatszög oldalainak a felezőpontjai), így itt a G-K-M-G úton ábrázoljuk a sáv szerkezetet. A rácsállandót kísérleti eredmények [21] alapján $a = 2.50 \text{ \AA}$ -nek választottuk. A két sáv távolságát az ϵ_A paraméter határozza meg, ezért ezt a tényleges számolásoknál a tiltott sáv kísérletileg meghatározott 5.955 eV [3] távolságára célszerű beállítani, most a DFT-vel való összevetés céljából azonban a $\epsilon_A = 4.54 \text{ eV}$ választással élünk (a PBE



6. ábra. hBN tight binding $2p_z$ sávszerkezete, illetve DFT sávszerkezete és állapotsűrűsége

funkcionál köztudottan alulbecsüli az anyagok tiltott sávját). A többi paramétert nehezebb meghatározni, itt a $\gamma_0 = 2.55$ eV és $s_0 = 0.04$ választással éltem. Így, mint azt a 6. ábrán látjuk, egészen hasonló lesz a sávszerkezet, mint amit a DFT-ből kapunk.

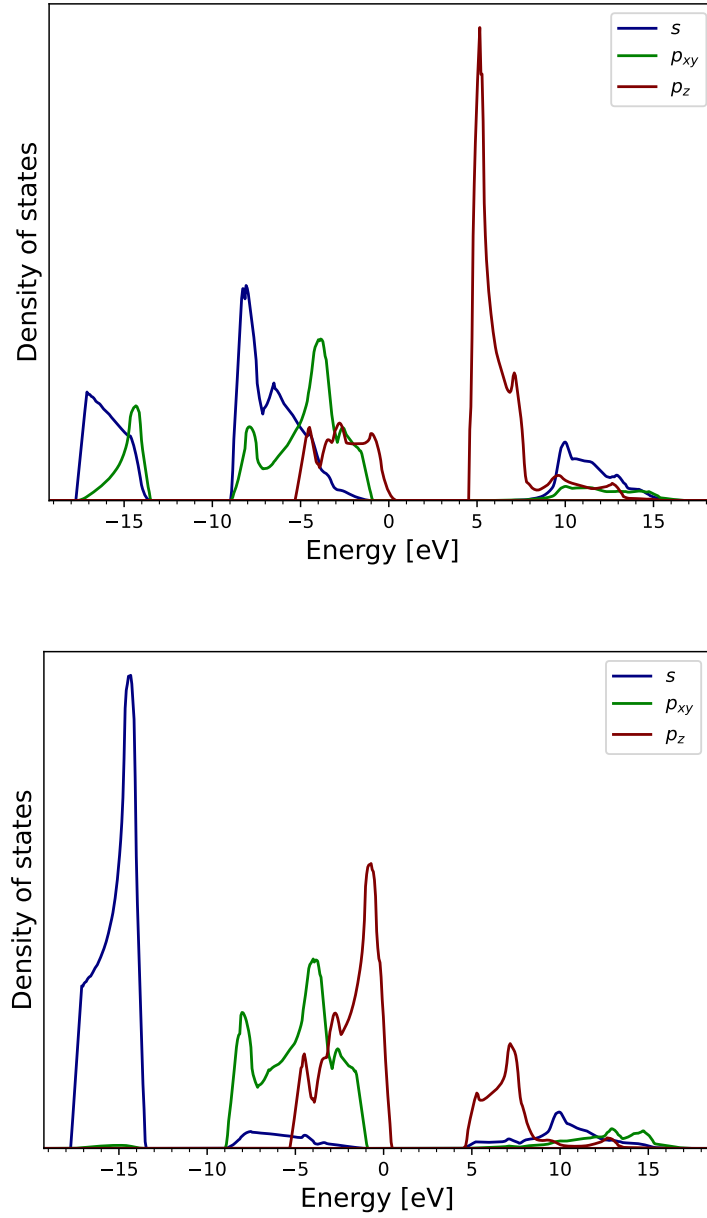
Az igazán drasztikus különbség, amit megfigyelhetünk a grafénhoz képest, az a két sáv között megnyíló, ϵ_A nagyságú tiltott sáv. Ez jó, hogy kijött, ugyanis a hBN valóban egy széles tiltott sávú félvezető.

3.2.2. DFT

Vizsgáljuk meg itt is, hogy mennyire adja vissza (megfelelő paraméterezéssel) a tight binding a DFT eredményeket! Az jól látszik a 6. ábrán, hogy a valenciasávban gyakorlatilag tökéletes egyezést mutat a két módszerből számolt $2p_z$ sáv. A vezetési sávban már vannak eltérések, főleg az M pont környékén, ahol jelentősen magasabb energiát jósol a TB, mint a DFT. Emellett itt is megjelenik a grafénál már látott "behajlása" a felső $2p_z$ sávnak a Γ pontnál, azonban itt ez szemmel láthatóan valós fizikai jelenség (sávtaszítás), és nem csak az ábrázolás hibája, ugyanis a szabad elektron sávok nem viszik tovább a $2p_z$ ívét. Összefoglalva azt mondhatjuk tehát, hogy a hBN-t nem írja le annyira jól a tight binding modell, mint a grafént, ugyanakkor még mindig

egészen "jelleghelyes" sávszerkezetet kapunk belőle.

Végül nézzük meg a hBN esetén is, hogy mi az, amivel többet mond a DFT számolás a tight bindinghoz képest! A 7. ábrán érdemes megfigyelni, hogy ennél az anyagnál is csak a $2p_z$ sáv jelenik meg a valenciasáv tetején egy ≈ 1 eV-os tartományban. Ez a hBN-re is utólag igazolja, hogy a tight bindingban csak ezekkel a sávokkal kellett foglalkoztunk.



7. ábra. hBN atomi pályákra bontott állapotssűrűsége. Felül a B, alul a N atomokra vonatkozó DOS látható. A p_{xy} jelölés itt is a hBN síkjában lévő 2p pályák átlagos állapotssűrűségét jelöli. A hBN esetében már csak a Fermi-energiától ≈ 1 eV-ig igaz, hogy csak $2p_z$ pályák vannak.

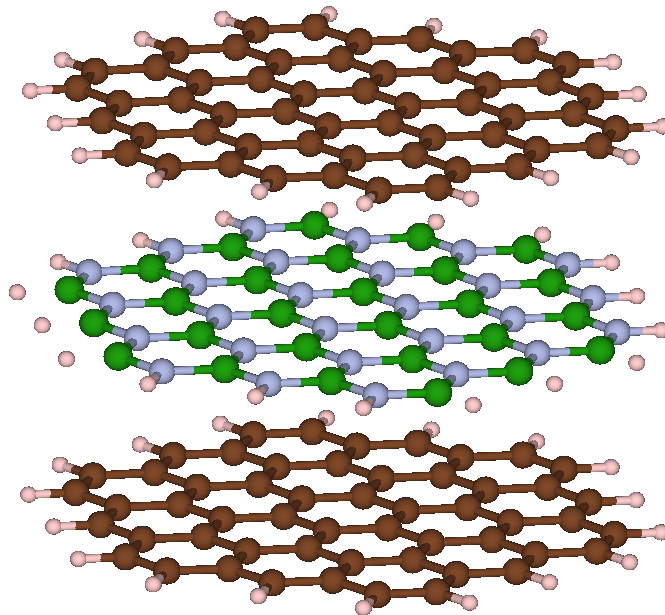
4. Különböző heterostruktúra modellek, stacking, a grafén-hBN heterostruktúra elektronszerkezete

A kutatásunk célja végső soron egy hBN ponthiba vizsgálata. Mivel a DFT számolásokat csak periodikus rendszerekkel tudjuk elvégezni (és a ponthibák az eltolási szimmetriát elrontják), ezért szigorúan véve önálló ponthibával nem tudunk számolni. Az a standard megoldás, hogy a kristály elemi cellája helyett egy valamivel nagyobb szupercellát vizsgálunk, amiben valahol kialakítjuk a ponthibát, és úgy állítjuk be a szupercella méretét, hogy a "szomszédos" ponthibák között (amik a periodicitás miatt megjelennek) elhanyagolhatóan kicsi legyen a kölcsönhatás, tehát tényleg úgy viselkedjenek, mint ha csak ők lennének ott az egyébként hibátlan kristályban. A túlzottan nagy szupercellák természetesen hatalmas számítási kapacitást igényelnek, ezért mindig meg kell találni egyfajta arany középutat.

Ha már van egy szupercellánk, benne a ponthibával, akkor felmerülhetnek más kérdések is. Például mi van akkor, ha meg szeretnénk vizsgálni, hogy milyen hatása van a ponthibára annak, ha eltoljuk, vagy elforgatjuk egymáshoz képest a heterostruktúra különböző rétegeit? Előbbit könnyen meg tudjuk valósítani a "szokványos" szupercella számolásokban is, a forgatások viszont nehezebben kivitelezhetőek. Ha nem változtatjuk meg az anyagok rácsállandóit, akkor csak véges számú, diszkrét elforgatási szög kerülhet szóba, amikkel el tudjuk forgatni a rétegeket úgy, hogy a periodikus határfeltételeknek megfelelően továbbra is egy közelítőleg hexagonális rácsot kapjunk. Kísérletileg azonban nehéz pontosan beállítani az elforgatás szögét, tehát mégis csak jó lenne, ha egy tágabb szögtartományban tudnánk vizsgálni. Erre a problémára lehetne az egyik megoldás az úgynevezett flake ("pehely") modell.

4.1. A flake modell

A flake modellben a szupercellánk egy, a teljes kristályrácsból kivágott "szuper-molekulából", és az azt körülvevő néhány ångströmnyi vákuumból áll. A flake szélén lévő atomok lógó kötéseit hidrogénatomokkal lekötjük, hogy ne legyen akkora kihatásuk a flake belsejére. A 8. ábrán látható például egy illusztráció egy lehetséges grafén-hBN-grafén flake modelltől.



8. ábra. A grafén-hBN-grafén rendszer flake modellje. Itt a középső réteg hidrogénjai közül is mindegyik kötést alakít ki a mellette lévő atommal, csak az ábrázoló program (VESTA) ezt nem mindenhol jelölte.
(szén: barna, bór: zöld, nitrogén: szürke, hidrogén: rózsaszín)

Az lenne a flake modell alapvető elképzelése, hogy kellően nagy méretű flake esetén legbelül már nagyon hasonlóak lesznek a viszonyok, mint ha egy teljes (végtelenül nagy) kristályrácsban helyezkednének el az atomok. Így tehát egy ilyen "szupermolekulával" is tudjuk modellezni az anyagot. Ez pedig azért igazán kellemes, mert a flake rétegeit az őt körülvevő vákuumban már szabadon tudjuk forgatni akármerre, akármilyen szögben, és nincs semmiféle határfeltétel, ami megnehezítené az életünket.

Azonban a továbbiakban mégsem ezt a módszert fogjuk használni. Mi lehet ennek az oka? Miután elvégeztem néhány kezdetleges rácsrelaxáció-, illetve állapotsűrűség számolást grafén, illetve grafén-hBN-grafén flake-ekkel, hamar rá kellett jönnöm, hogy egészen tisztességes méretű flake-ek (mint például ami a 8. ábrán van) esetén is rossz eredményeket kaptam az anyagok

tiltott sávjának méretére. A legsúlyosabb probléma az volt, hogy a grafén esetén megnyílt egy több, mint 2 eV nagyságú bandgap a valenciásáv és a vezetési sáv között. Ez megengedhetetlen, amikor a ponthiba vizsgálatokor éppen arra lennénk majd kíváncsiak, hogy a grafén (ebben a modellben nem is létező) Dirac-pontja hol helyezkedik el a VB(-) hibaállapotaihoz képest (lehetőleg meV pontossággal). Ráadásul nem várnánk, hogy egy ennyire jelentős tiltott sáv a flake méretének növelésével hamar bezárulna.

Végül arra jutottunk tehát, hogy bár a forgatások vizsgálatát nagyon megkönnyítené ez a modell, de feltehetőleg messze túl nagy flake-ekre (tehát egyben számítási kapacitásra) lenne szükség ahhoz, hogy megfelelően tudjuk modellezni a vizsgált rendszert.

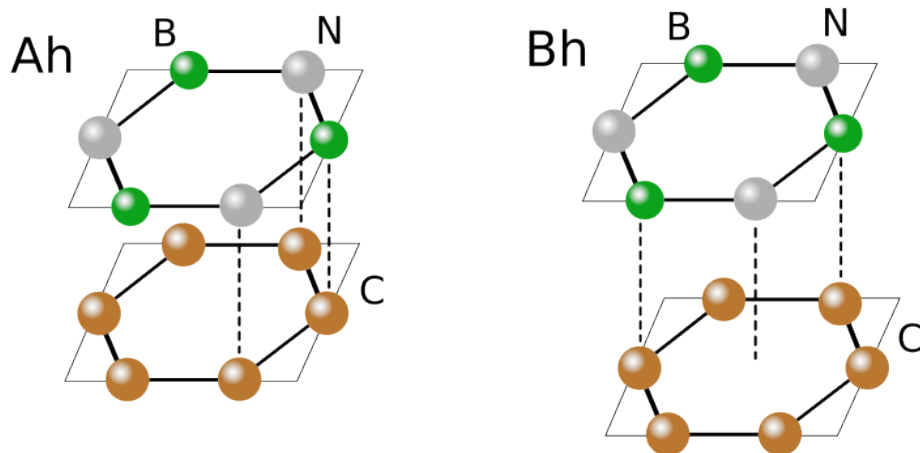
4.2. Stacking

Mint azt már említettük, érdekes kérdés lehet, hogy hogyan változnak a rendszerünk tulajdonságai, ha a heterostruktúra egyes rétegeit eltoljuk egymáshoz képest. A rétegek egymáshoz képesti helyzetét a szakirodalomban stacking-nek nevezik. Korábban más kutatások is vizsgálták már a grafén, illetve hBN rétegekből álló heterostruktúrákat, és az egyik ilyenben [1] sokat foglalkoztak azzal is, hogy az egyes stacking konfigurációk hogyan befolyásolják például a grafén-hBN rétegek távolságát, vagy a rendszer atomjainak átlagos energiáját.

A fent említett kutatásnak az volt eredménye, hogy a vizsgált grafén-hBN heterostruktúrák közül azok a legalacsonyabb energiájúak (és egyben ott a legkisebb a rétegek távolsága), ahol úgy van eltolva a két rács egymáshoz képest, hogy a bór atomok közvetlenül a szenek fölött vannak, míg a nitrogén atomok be vannak tolva a grafénrács hatszögeinek a középpontjai fölé.

Ennek ismeretében úgy döntöttünk, hogy egyelőre kétféle konfigurációt fogunk vizsgálni, egyrészt azt, ahol pontosan egymás felett vannak a rétegek atomjai, másrészt azt, ahol a fent említett módon a nitrogének be vannak tolva a hatszögek fölé (9. ábra). Ezzel rálátást kapunk a magas, és az alacsony energiájú konfigurációk viselkedésére is. A cikk[1] jelölésmódját is átvesszük, némileg módosítva. A grafén réteget náluk egy "g" jelöli, mi most ehhez hasonlóan a hBN-t fogjuk "h"-val jelölni. Az olyan szénréteget, ami teljesen átfed a hBN-nel, azt egy "A"-val fogjuk jelölni, a másik említett konfigurációt pedig "B"-vel. Egymáshoz képest elforgatott rétegekkel egyelőre nem foglalkozunk, így azokra külön jelölést sem vezetünk be.

A számolások szempontjából lényeges az is, hogy a grafén vagy a hBN



9. ábra. A dolgozatban vizsgált stacking konfigurációk. (bal: Ah, jobb: Bh)

rácsállandójából indítjuk-e a rácsrelaxációt, a periodikus határfeltételek miatt ugyanis csak különösen nagy szupercellákban "férne el", hogy mindkét anyag a szokványos rácsállandójával szerepeljen. Ennek következtében (mivel véges számítási kapacitásunk van) az egyik réteget meg kell nyújtani, vagy össze kell nyomni (valójában a relaxáció során mindkét réteg rácsállandója változni fog az eredetihez képest). A kutatás során én minden esetben a hBN rácsállandójából indítottam a számolásokat.

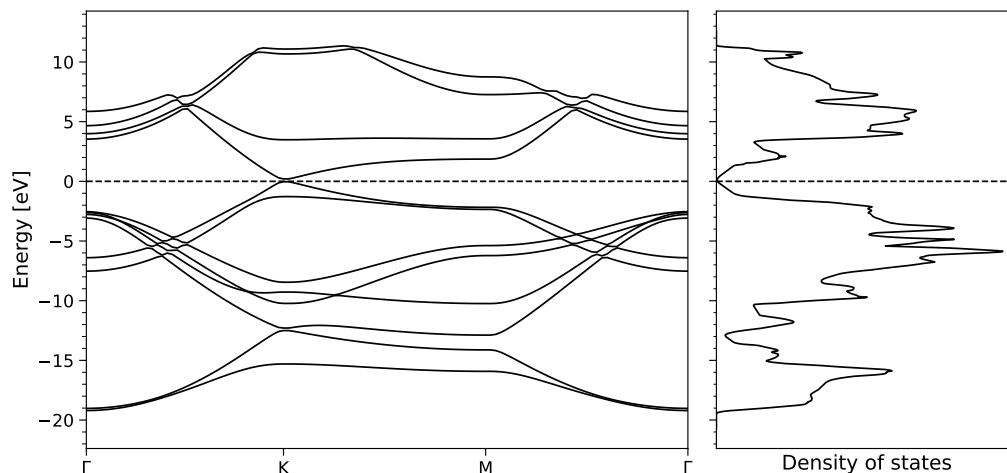
4.3. A grafén-hBN heterostruktúra elektronszerkezete

A legegyszerűbb (és leginkább átlátható) grafén-hBN heterostruktúrák azok, amelyek csak két rétegből (1-1 grafén-hBN) állnak. Célszerű tehát ezekkel kezdeni a heterostruktúrák tanulmányozását. Ebben az alfejezetben (fentebb tárgyalt okokból) az Ah és Bh konfigurációkat fogjuk megvizsgálni. Kezdjük először az Ah-val!

4.3.1. Ah konfiguráció

A 10. ábra mutatja a számolás eredményeit. Összehasonlítva a 3. fejezet eredményeivel, azt rögtön látni, hogy a Fermi-energia környékén, ahol a gra-

fénnak csak a $2p_z$ sávjai vannak jelen, a hBN-nek pedig tiltott sávja van, ott a heterostruktúra sávszerkezete megfelel a különálló rétegekhez tartozó sáv-szerkezetek szuperpozíciójának. Ebben a konfigurációban egy atom átlagos energiája -8.62 eV-nak adódott, a rétegek közötti távolság pedig $d_{Ah} = 3.60 \text{ \AA}$ -nek. PBE szinten (tehát még elég pontatlanul) azt kaptuk, hogy a hBN ebben a számolásban 4.76 eV-os bandgapjében a grafén Dirac-pontja az alsó hBN sáv felett 1.33 eV-tal helyezkedik el. Azt várjuk, hogy a pontosabb (például HSE funkcionális) számolásokban ha ezek a konkrét számértékek nem is, de az arányuk esetleg megmaradhat, ami most 0.28 -nak adódott. Érdekesség, hogy a heterostruktúrában már a grafén sem egészen félfémként viselkedik, hanem megnyílik benne egy kisebb tiltott sáv, aminek a szélessége körülbelül 100 meV lett. Ez megegyezik más kutatások eredményeivel [10] [25] [12] [22]. Kvalitatívan könnyen érthető a jelenség, hiszen a heterostruktúrában a bór, illetve nitrogén atomok feletti szénatomokon más lesz a potenciál.



10. ábra. Ah konfiguráció DFT sávszerkezet és állapotsűrűség.

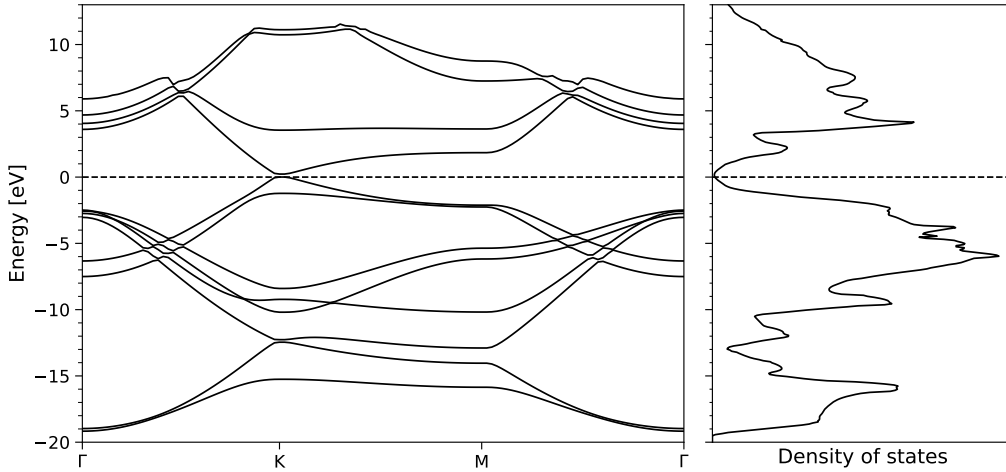
Ha kicsit kitekintünk a Fermi-energiától távolabbra, akkor azt vehetjük észre, hogy ott már az egyes rétegek sávjai bonyolult módon kölcsönhatnak egymással, és a heterostruktúra sávszerkezete csak néhol feleltethető meg az egyes elemek szuperpozíciójának. Érdekes esettanulmány lehetne megvizsgálni, hogy itt pontosan mi történik az egyes sávokkal, azonban a mostani kutatásban ennek nincs különösebb jelentősége, hiszen a minket érdeklő hi-

baállapotok a hBN tiltott sávján belül vannak.

4.3.2. Bh konfiguráció

Térjünk át a Bh konfiguráció vizsgálatára, amitől azt várjuk [1], hogy alacsonyabb energiájú lesz, és a rétegek között is kisebb lesz a távolság. Nézzük meg, hogy ez valóban így van-e!

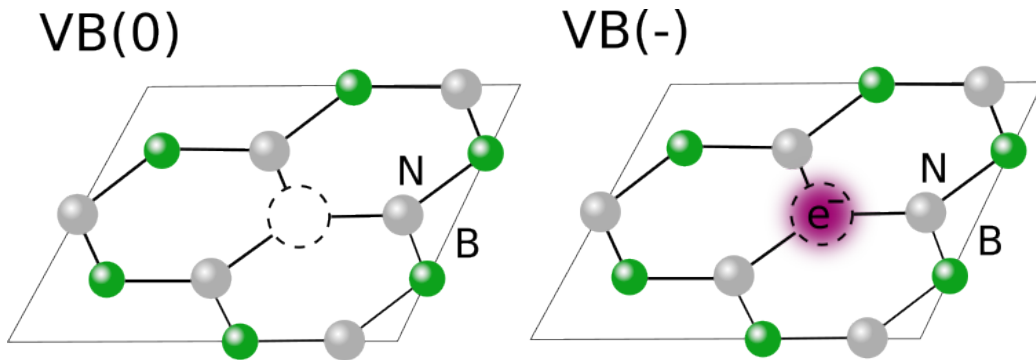
A 11. ábrát tanulmányozva ismét elmondhatjuk a sáv szerkezetéről, amit az Ah esetben is, azaz a Fermi-energia környékén egyszerű superpozíció, annál távolabb viszont valamivel komplexebb. Az atomok átlagos energiája ebben az esetben -9.05 eV lett, a rétegek távolsága pedig $d_{Bh} = 3.39$ Å. Ez már közelebb van a három rétegre vonatkozó irodalmi 3.29 Å [1] értékhez, itt talán jobban elhiszük, hogy tényleg csak a harmadik réteg húzza jobban össze az anyagot. Ebben a számolásban a hBN bandgapje 4.77 eV, és a Dirac-pont az alsó sáv felett 1.09 eV-tal található, arányában véve tehát a bandgap 0.23 -adánál. A Dirac-pontban nyílt tiltott sáv nagysága körülbelül 120 meV. Vegyük észre, hogy az előző konfigurációhoz képest "lejjebb csúszott" a Dirac-pont, és a tiltott sáv mérete is változott, tehát tényleg fontos kérdés, hogy milyen stackinget használunk! Más kutatások például azt is belátták, hogy a rétegek elforgatásával a grafénban nyílt tiltott sáv megszüntethető [12].



11. ábra. Bh konfiguráció DFT sáv szerkezet és állapotsűrűség.

5. A VB ponthiba

Ebben a fejezetben áttérünk a kutatás lényegi részére, a bór vakancia ponthibák tanulmányozására. Ehhez először felállítunk egy elméleti modellt, amiből meg tudjuk sejteni, hogy milyen hibaállapotai várhatóak a rendszernek. Ezután ennek a tudásnak a birtokában megnézzük, hogy a DFT számolások eredményei mit adnak, ha betesszük a ponthibát először egy különálló hBN rétegbe, majd végül egy grafén-hBN vdW heterostruktúrába.



12. ábra. A VB ponthiba szerkezete a két lényeges töltésállapotban

5.1. A VB elméleti (LCAO) modellje

Az elméleti modell felállításához az LCAO (linear combination of atomic orbitals) eljárást fogjuk alkalmazni, a Maze és társai [18] által kidolgozott módszer nyomán. Ők a gyémántban fellelhető NV centrum leírására használták, de mivel nagyon hasonló az NV szimmetriája, mint a VB centrumé, ezért minimális módosításokkal erre is alkalmazható lesz.

Nézzük meg, hogy milyen atomi pályák vannak jelen a bór vakancia környékén! Első közelítésben vegyük csak figyelembe a hiányzó bór helyén (és a hBN síkjában) lévő lógó σ pályákat, illetve a szomszédos nitrogén atomok feletti π pályákat. A három szomszédos atomon ez 3×2 pályát jelent. Megfigyelhetjük (12. ábra), hogy az egész rendszernek van egy 120° -os elforgatási szimmetriája a hiányzó bór körül, továbbá a hBN síkjára való tükrözésekre a σ pályák szimmetrikusak, a π pályák pedig antiszimmetrikusak. Belátható, hogy ennek a rendszernek a szimmetriacsoportja a D_{3h} .

Az LCAO eljárás szerint a ponthibán kialakuló hibridizált pályák felírhatóak, mint az "eredeti" atomi pályák lineárkombinációi, de olyan módon, hogy az így kapott pályák is invariánsak legyenek a D_{3h} szimmetriatranszformációira. Jelölje a különböző σ és π pályákat σ_i és π_i , ahol $i \in (1 \dots 3)$! A már említett tükrözési szimmetria, illetve antiszimmetria tulajdonságok alapján egyértelműen következik, hogy csak olyan hibaállapotokat engedhetünk meg, amik nem tartalmaznak egyszerre σ és π pályákat is. Belátható, hogy az alábbi hibaállapotok teljesítik a szimmetriákra vonatkozó egyéb követelményeinket is:

$$a'_1 = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3), \quad (9)$$

$$e'_1 = \frac{2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3}{4}, \quad (10)$$

$$e'_2 = \frac{1}{2}(\sigma_2 - \sigma_3), \quad (11)$$

illetve a π pályák esetén

$$a''_2 = \frac{1}{3}(\pi_1 + \pi_2 + \pi_3), \quad (12)$$

$$e''_1 = \frac{2\pi_1 - \pi_2 - \pi_3}{4}, \quad (13)$$

$$e''_2 = \frac{1}{2}(\pi_2 - \pi_3). \quad (14)$$

Valójában az e'_1 és e'_2 , illetve az e''_1 és e''_2 pályák kifeszítenek egy-egy lineáris alteret a lehetséges pályák vektorterén, azaz tetszőlegesen választhatnánk más e_i párokat is ezeken az altereken. Ez azért lényeges, mert ez azt jelenti, hogy az e_i pályák degenerált héjakat alkotnak, amiken belül a pályák energiája egyenlő. Tegyük fel, hogy a π pályákból származtatott a''_2, e''_1 és e''_2 hibaállapotok teljesen be vannak töltve elektronokkal! A Pauli-elv szerint ekkor ezeken a pályákon összesen 6 elektron tartózkodik.

A VB(0) ponthiba esetén további 3 elektron marad a többi pálya betöltésére. Akár az a'_1 pálya, akár az e' héj töltődik fel hamarabb, mindenképpen úgy tud csak elhelyezkedni ez a három elektron, hogy egy, és csak egy marad párosíthatatlanul. Ebből tehát az következik, hogy a VB(0)-t mindenképpen feles spinűnek (doubletnek) várjuk.

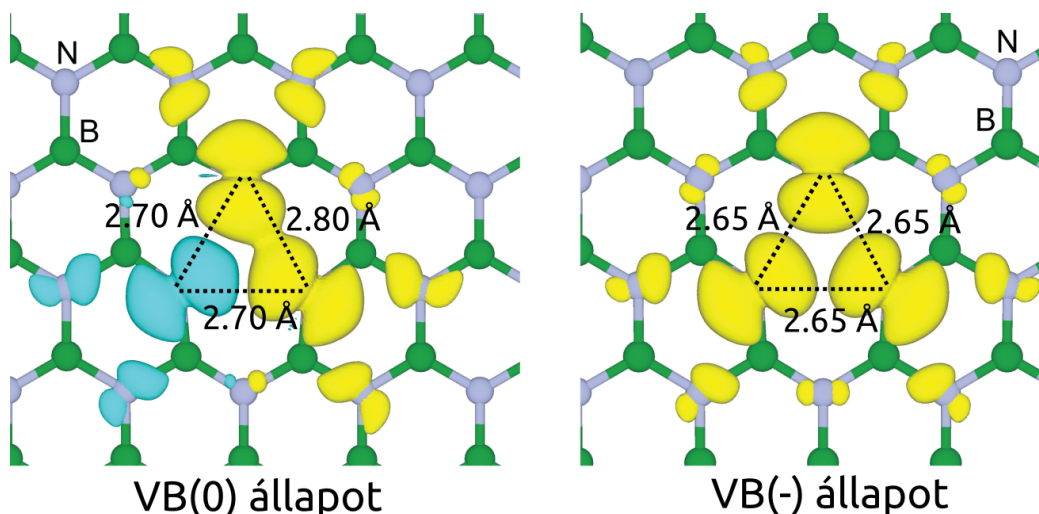
A VB(-)-nál már 4 elektront kell szétosztanunk, és itt már nem mindegy, hogy az a'_1 pálya, vagy az e' héj alacsonyabb energiájú. Az előbbi esetben a Hund-szabály értelmében az a'_1 telítődése után két párhuzamos spinű elektron kerül az e' héj két különböző pályájára, és így a ponthiba eredően 1-es spinre tesz szert (triplet állapot). Utóbbi esetben azonban a 4 elektron arra menne el, hogy teljesen betöltsék az e' héjat, és a ponthibának nem lenne eredő spinje. Kísérleti eredmények a triplet állapotot támasztják alá [5], azaz feltehetőleg az a'_1 pálya van alacsonyabb energián. Ezt a triplet alapállapotot hamarosan a DFT számolásokkal is belátjuk.

5.2. VB különálló hBN rétegben

Lássuk, hogy mit mond a DFT a VB(0)-ról, illetve VB(-)-ról hBN-ben! Első körben nézzük meg a két ponthibára jellemző spinsűrűséget (13. ábra). Azt látjuk, hogy a spinsűrűség túlnyomó része a szomszédos nitrogén atomokon, illetve a hiányzó bór helyén koncentrálódik, tehát a fentebb tárgyalt elméleti modellben nem követtünk el nagy hibát, amikor azt mondtuk, hogy elég a szomszédos σ és π pályákkal foglalkozni. A VB(-) spinsűrűségére láthatóan teljesül egy háromfogású (120 fokos forgatási) szimmetria, a VB(0)-nál viszont nem, és ez a különbség ugyanígy megjelenik a három nitrogénatom közötti távolságokban is. A VB(-)-nál ezek egy szabályos, 2.65 Å oldalú háromszöget alkotnak, a VB(0)-nál azonban van két 2.70 Å, illetve egy 2.80 Å hosszú oldal. Ez a fajta szimmetriasértés azt jelzi, hogy a VB(0) esetén nem a D_{3h} csoport adja meg a rendszer szimmetriáját, így az 5.1. alfejezet LCAO modellje sem írja le tökéletesen a ponthibát. Ennek további következményeit és esetleges kapcsolatát az ún. Jahn-Teller effektushoz[2] később tervezzük vizsgálni.

A továbbiakban a szimmetriasértés olyan szempontból hasznos lesz számunkra, hogy a kötéshosszak, illetve a spinsűrűség háromfogású szimmetriájának megléte/hiánya alapján egyértelműen el tudjuk majd dönteni egy ismeretlen töltésű VB centrumról, hogy VB(0) vagy VB(-)-e. A VB(3-) szintén könnyen azonosítható, hiszen minden pályája telített, tehát nem várható eredő spinsűrűsége sehol. A VB(2-)-ről ezek alapján még nem tudunk sokat mondani, de azt várhatjuk, hogy legalábbis felismerhetően különbözni fog a spinsűrűsége és a kötéseinek távolsága a VB(0)/VB(-) esetektől.

Nézzük meg ezen ponthibák sávszerkezetét, illetve állapotssűrűségét is! A dolgozatban itt látunk először szupercellából származó sávszerkezetet (14. ábra), és azt rögtön megfigyelhetjük, hogy szupercellák esetén ez sokkal át-

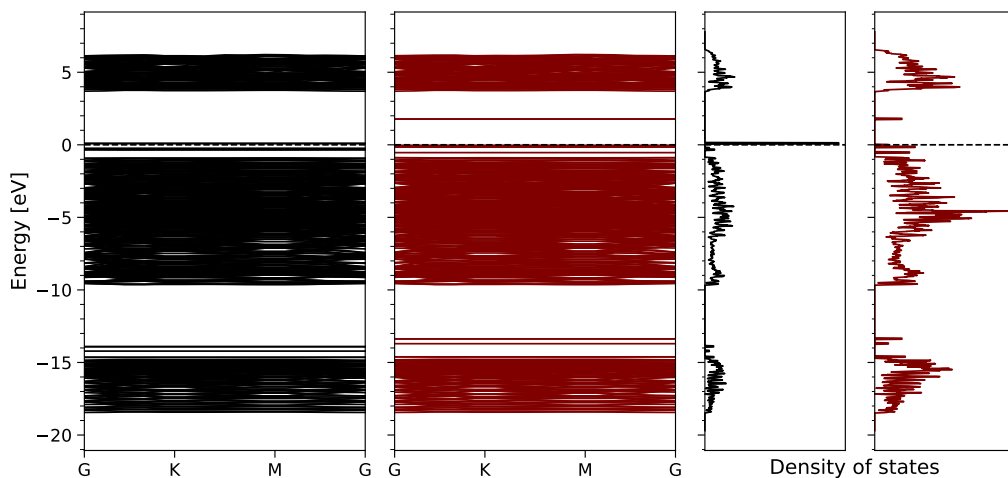


13. ábra. Spinsűrűségek izofelületei VB(0)-ban és VB(-)-ban. A különböző színek azt jelölik, hogy a "fel" vagy a "le" állapotokban nagyobb-e a töltés-sűrűség.

láthatatlanabb, mint az eddigi primitív celláknál. Ez abból következik, hogy a cella méretének növelésével a Brillouin-zóna mérete arányosan csökken, és az elektronsávok "behajtogatódnak". Egy ilyen relatíve nagy (9x9) szupercella esetén gyakorlatilag el sem lehet különíteni az egyes elektronsávokat, csak a tiltott sávok, illetve a bennük lévő hibaállapotok látszanak tisztán. A további ábrákon épp emiatt csak a hBN tiltott sávját (és a valencia/vezetési sávok legszélét) fogom ábrázolni.

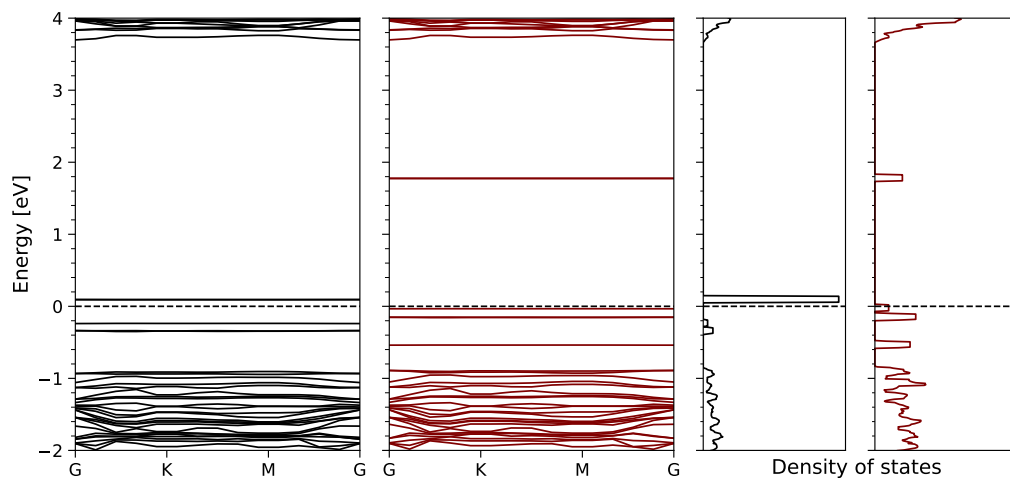
Érdemes megfigyelni, hogy a hBN tiltott sávjában megjelenő hibaállapotok nem mutatnak semmiféle diszperziót, teljesen vízszintes sávok. Ez nem csak a most vizsgált ponthibák sajátossága, hanem általában is elmondható, hogy a hibaállapotok így jelennek meg a sávszerkezetekben, amennyiben kellően nagy szupercellával dolgozunk (és ezzel elhanyagolhatóan kicsivé tettük a kölcsönhatást a szomszédos ponthibák között).

A spin polarizált DFT számolások sajátos tulajdonsága, hogy megengedik, hogy elcsússzanak egymáshoz képest energiában a különböző spinhez tartozó sávok, illetve hibaállapotok. Ahogy az a 15., illetve 16. ábrákon látható, ez a jelenség a be nem töltött állapotokat érinti a legsúlyosabban, és különösen érzékenyek erre a ponthiba állapotai. Azt is látjuk, hogy a betöl-

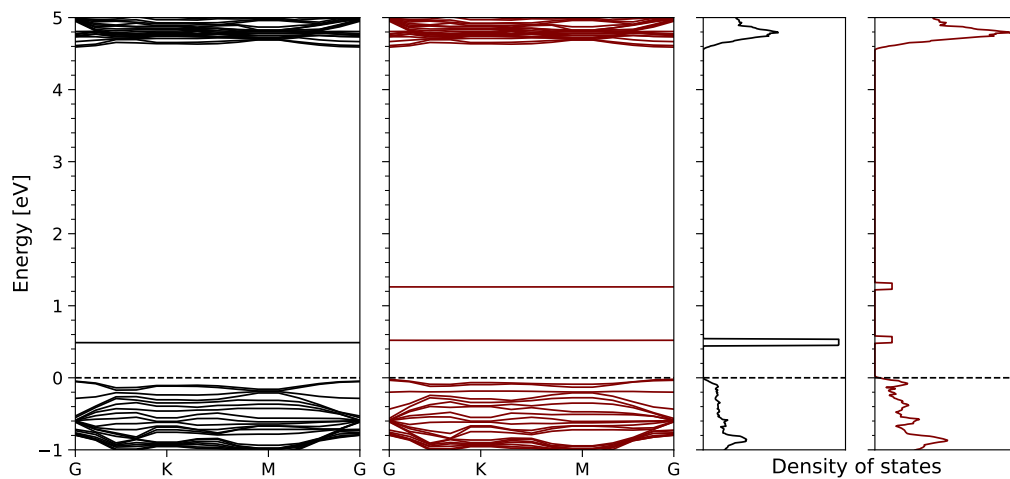


14. ábra. A VB(-) ponthiba hBN-ben. A különböző színezésű ábrák a spin-polarizált számolás különböző spincsatornáit mutatják. A nem hibaállapothoz tartozó sávok állapotsűrűsége természetesen közel megegyezik a két spincsatorna között, a két ábrán azonban más a skála, ezért tűnhetnek kicsit különbözőnek.

töltött sávoknál nem annyira jelentős az eltérés. Mivel a számolásban a teljes energiát, illetve a töltés- és spinsűrűségeket csak a betöltött sávok befolyásolják (és minket leginkább ezek érdekelnek), ezért némileg megnyugodhatunk, hogy a számolások során meghatározni kívánt fizikai mennyiségek értékébe ez elhanyagolható mértékben szól bele. Korábban más, hiperfinom számolások [9] is igazolták, hogy (főleg pontosabb funkcionálokat használva) a DFT spin polarizált számításai is nagy pontossággal vissza tudják adni a kísérleti eredményeket.



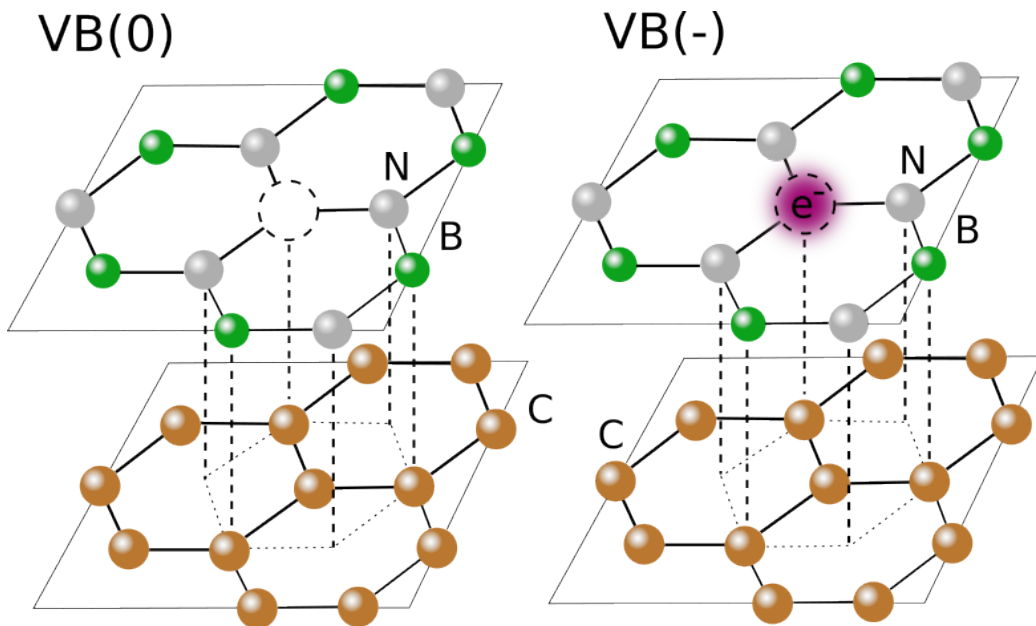
15. ábra. A VB(-) ponthiba hBN-ben (ráközelítve a $[-2,4]$ eV tartományra). A szaggatott vonal az eddigi ábrákhoz hasonlóan a Fermi-energiát jelöli, ami a betöltött sávok határa.



16. ábra. A VB(0) ponthiba hBN-ben (r  k  zel  tve a [-1,5] eV tartományra).

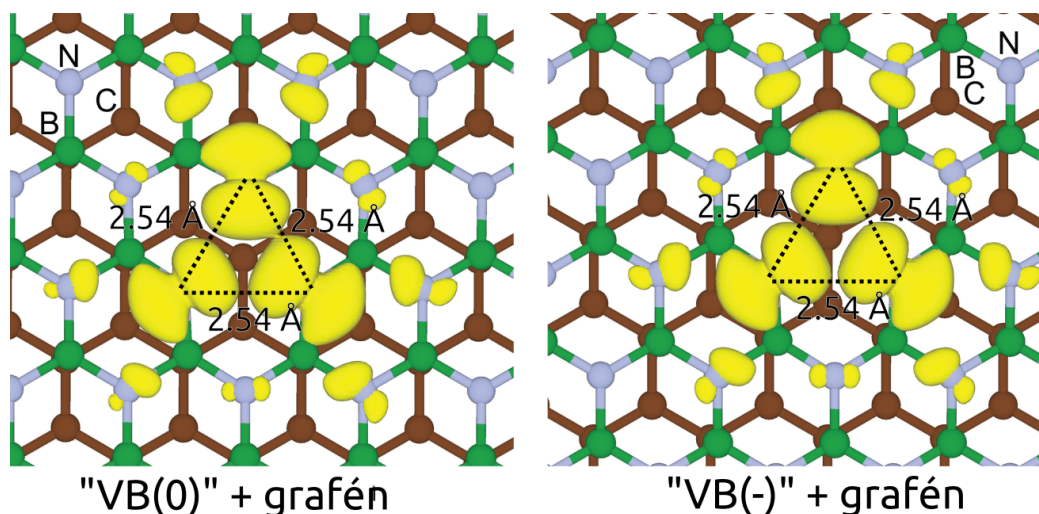
5.3. VB a Bh konfigurációban

Végezetül következék a VB ponthiba vizsgálata egy grafén-hBN heterostruktúrában. A 4. fejezetben azt találtuk, hogy a Bh struktúra az alacsonyabb energiájú. Így ha egyelőre csak egyetlen konfigurációt szeretnénk megvizsgálni a ponthiba szempontjából is, akkor logikus talán a Bh-t választani. Megjegyezzük, hogy a nemrég [1]-ben az Ah konfigurációt vizsgálták.



17. ábra. A VB ponthiba lényeges töltésállapotai a Bh heterostruktúrában

Először nézzük meg, hogy milyen töltésű VB állapotok fordulhatnak elő egy ilyen heterostruktúrában! Azt várjuk, hogy amennyiben a grafén Dirac-pontja energetikailag a VB alapállapotok felett helyezkedik el, abban az esetben spontán módon le tudnak esni elektronok a grafén sávjaíról a hBN hiabaállapotaira. A következőkben azt fogjuk elemezni, hogy ez milyen töltésállapotot indukál a VB-ben. Ennek a vizsgálatára két számolást indítottam el, az egyiknél egyszerűen elhelyeztem egy VB centrumot a Bh konfiguráció hBN-jében, a másikban számolásban pedig betettem a szupercellába egy extra elektront is. Ezek feleltek meg az önálló hBN számolásokban rendre a VB(0) és VB(-) állapotoknak.



18. ábra. Spinsűrűségek izofelületei a Bh konfigurációban. Bal oldalt az az eset látható, amikor nem tettünk extra elektront a rendszerbe, jobb oldalt pedig az, ahol igen. Mindkét esetben szimmetrikus, a VB(-)-nak megfelelő eloszlás figyelhető meg.

Ahogy azt az előző alfejezetben diszkutáltuk, az egyes töltésállapotokat a szimmetriasértés segít megkülönböztetni. A 18. ábrán azt látjuk, hogy mindkét esetben, tehát az elvileg VB(0)-nak és a VB(-)-nak megfelelőben is a spinsűrűség a tiszta hBN VB(-) esetére hasonlít (megvan a háromfogású szimmetriája). A három legközelebbi nitrogénatom mindkét számolásban egy szabályos háromszöget alkot, egyenlő 2.54 Å kötéstávolsággal. Ez valamivel kevesebb, mint amit az önálló hBN-ben láttunk (2.65 Å), de ez egyáltalán nem meglepő, hiszen a grafén hatására az egész hBN réteg rácsállandója is csökkent (lásd: 4.2 fejezet utolsó bekezdése). A spinsűrűség és a kötéstávolságok háromfogású szimmetriája erősen sejteti, hogy mindkét számolásból VB(-) töltésállapotot kaptunk. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a Dirac-pont a ponthiba alapállapotoknál magasabb energián helyezkedik el, és így valóban át tud ugrani egy elektron a grafénről a hBN-re, hogy kialakítsa a VB(0) helyett a VB(-) állapotot. Érdekes megjegyezni, hogy akár több elektron is átugorhatott volna a hBN-re, ha energetikailag kedvezőbb lenne a VB(2-) vagy a VB(3-) állapot, mint a VB(-). Mivel a számolásokban ennek

semmi jelét nem látjuk¹, ezért azt is kijelenthetjük, hogy a grafén-hBN vdW heterostruktúrákban a VB(-) a VB ponthiba stabil állapota.

A ponthiba elméleti tárgyalásánál kísérleti eredményekre hivatkoztunk, amikor azt mondtuk, hogy a VB(-) spinállapota triplet. Vajon ezt meg tudnánk-e határozni DFT-ből is? Ennek a megválaszolására kiszámoltam három különböző (Bh konfigurációjú) VB(-) rendszer teljes energiáját. Az első két esetben spin polarizált számolásokat futtattam, triplet, illetve singlet állapotokban. Ezután megnéztem egy nem spin polarizált számolás energiáját is. Ez szintén singlet (0 eredő spinű) állapotot ad, azonban az a megkötés, hogy ne lehessen spin polarizáció, az csak úgynevezett zárthéjú (closed shell) singlet állapotokat enged meg, ahol is minden egyes betöltött elektronpálya spinje eredően nulla. Ezzel szemben a spin polarizált számolás megenged nyílthéjú (open shell) singleteket is, amiknél már úgy is lehet mondjuk egy héj eredő spinje nulla, hogy ez az egyes pályákra külön-külön nem feltétlen teljesül. A kapott energia értékeket az 1. táblázat mutatja. Azt látjuk, hogy az open shell singletekre vonatkozó enyhébb követelmények következtében van egy minimális energiakülönbség a két singlet rendszer energiája között. Igazán nagy különbség azonban a singletek és a triplet között van, a triplet energiája ugyanis (így PBE szinten) nagyságrendileg 700 meV-tal alacsonyabb. Ebből pedig igazoltuk, hogy a triplet spinállapot energetikailag kedvezőbb, azaz ilyen lesz a VB(-) alapállapota.

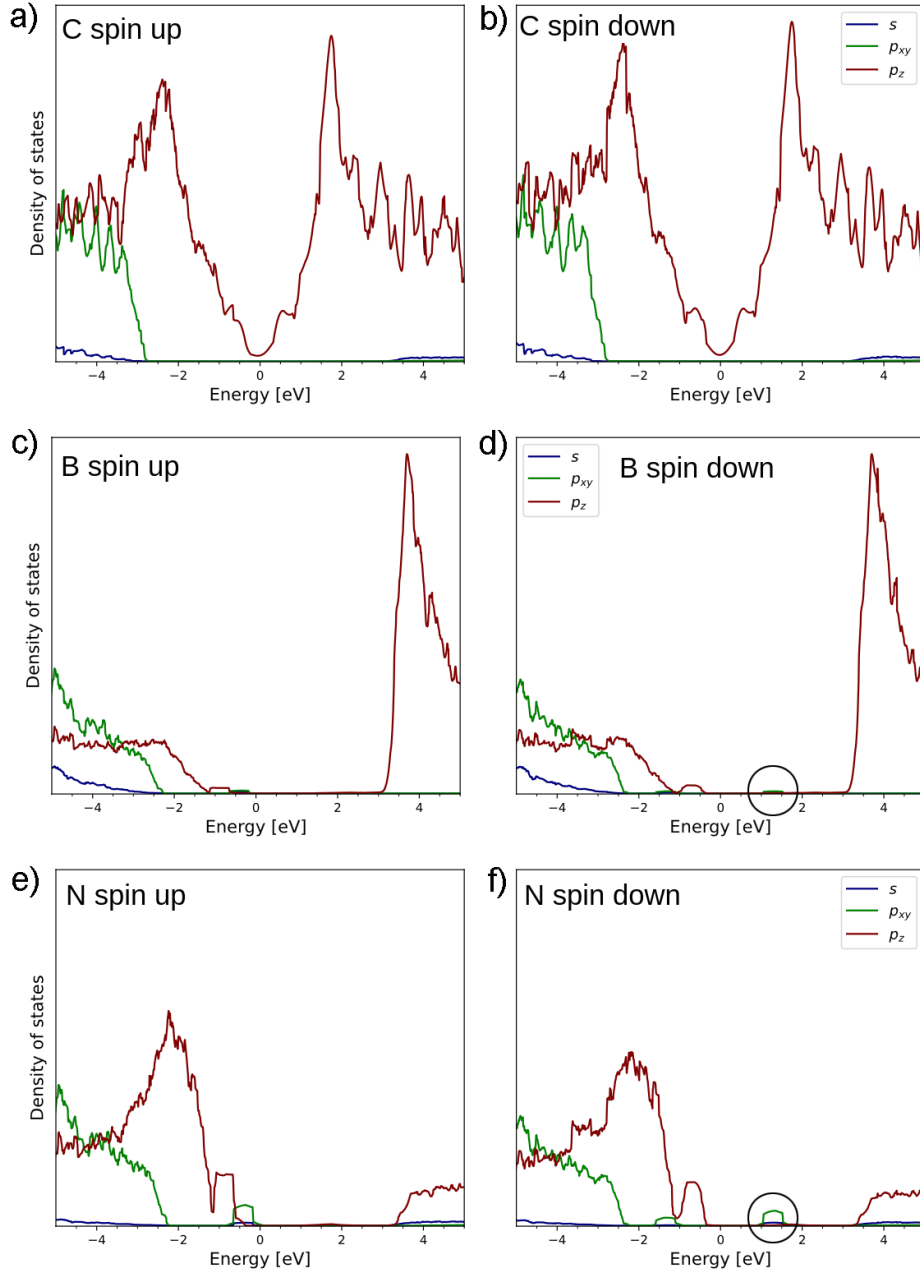
spinállapot	Teljes energia [eV]
triplet	-2921.831
singlet (spin polarizált)	-2921.140
singlet (nem spin polarizált)	-2921.131

1. táblázat. A Bh konfigurációjú VB(-) ponthiba rendszer teljes energiájának függése a hiba spinállapotától. Látni, hogy a triplet (egyes spinű) állapot energetikailag kedvezőbb, mint a singlet (nulla spinű), tehát a triplet lesz az alapállapot.

Végül érdemes szót ejteni a ponthiba rendszer állapotsűrűségéről is (19. ábra). Az jól látszik (c-f) ábrákon, hogy a betöltetlen (Fermi-energia feletti) hibaállapotokhoz a p_x , p_y és s pályák adnak járulékot, azaz ezek a

¹A VB(3-) elvből kizárható, hiszen teljesen zárt héjai vannak, nincs eredő spinsűrűsége sehol. A VB(2-) esetén pedig az extra elektron várhatóan a VB(0)-hoz hasonlóan szimmetriasértéshez vezetne (amit itt nem látni).

σ kötésekéből származó hibridizált pályák. Ezzel utólag beláttuk, hogy az LCAO módszerben jogos volt feltételezni, hogy a π -kból származó a''_2 , e'' pályák teljesen betöltöttek. Azt is leolvashatjuk, hogy a relatíve pontatlan PBE számolás szerint a grafén alacsony energiás állapotai (ahol a Dirac-pont lenne) nagyságrendileg 0.5-1.5 eV-tal a VB(-) alapállapotai felett vannak.



19. ábra. A VB(-) ponthiba pályákra bontott állapotsűrűsége Bh konfigurációban. A három sorban felülről lefelé a C, B, N atomokra vonatkozó DOS látható, a két oldalon a két különböző spincsatornával. Az energiaskála a Fermi-energiára van nullázva. Bekarikázva látjuk a p_z nélküli betöltetlen hiβαállapotokat.

6. Összefoglalás, kitekintés

A kutatásom során először kiszámoltam a különálló grafén, illetve bórnitrid rétegek sávszerkezetét és állapotsűrűségét a DFT segítségével, és ezeket a sávszerkezeteket összehasonlítottam egy egyszerű tight binding modellből kapott elméleti sávszerkezettel. Ez segített jobban megérteni például azt, hogy a hasonló kristályszerkezet ellenére a hBN miért széles tiltotsávú félvezető, míg a grafén félfém. Azt a fontos megfigyelést tettem, hogy mindkét anyagban a Fermi-energia 1-2 eV-os környezetében csak a $2p_z$ sávok jelennek meg, amiket a tight binding modell a grafén esetén tökéletesen, a hBN esetén pedig közelítőleg helyesen ír le.

Ezután megvizsgáltam két különböző stacking konfigurációban a grafén-hBN kétrétegű vdW heterostruktúrák tulajdonságait, ahol az derült ki, hogy a heterostruktúrák sávszerkezete a Fermi-energia környékén megfeleltethető az egyes rétegekhez tartozó sávszerkezetek szuperpozíciójának. Meghatároztam ezekben a konfigurációkban a rétegek távolságát, az atomok átlagos energiáját, továbbá azt, hogy a hBN tiltott sávjában hol helyezkedik el a grafén Dirac-pontja. Azt az érdekes jelenséget lehetett megfigyelni, hogy a hBN réteg hatására már a grafén sem félfémként viselkedett, hanem nyílt benne egy kisebb (≈ 100 - 120 meV-os) tiltott sáv. Az említett négy tulajdonság közül mindegyik függött az aktuális stacking konfigurációtól.

Végül tanulmányoztam a VB viselkedését először különálló hBN rétegben, majd egy grafén-hBN heteroszerkezet Bh konfigurációjában. Ezekben segített egy LCAO alapokon felállított elméleti modell is. A számolásokban a spinsűrűségek ábrázolásával és a kötéstávolságok segítségével azonosítani lehetett a VB aktuális töltésállapotát, és kiderült, hogy a grafénról át tudnak ugrani elektronok a VB-re, ahol beállítják a heterostruktúrában az energetikailag legkedvezőbb VB(-) állapotot. Az, hogy ez a folyamat végbemegy, az arra utal, hogy a grafén Dirac-pontja magasabb energián helyezkedik el, mint a VB ionizációs szintje. Végül teljes energia számolásokból beláttam, hogy a VB(-) alapállapota egy triplet spinállapot, ahogy azt az LCAO levezetésből lehetett sejteni.

Ezután a következő lépés az lenne, hogy gerjesztett állapotos számolásokat végezzünk, illetve megvizsgáljuk, hogy a kapott eredmények a Dirac pont és az egyes hibaállapotok távolságára mennyire függnak a DFT számolásokban használt kicserélődési-korrelációs funkcionáltól. Emellett még sok további kutatómunkát igényel annak a tanulmányozása, hogy a vdW hete-

rostruktúra rétegeinek egymáshoz képesti eltolása, elforgatása hogyan befolyásolja a rendszer tulajdonságait. Elméleti szempontból érdekes lenne még megérteni, hogy a VB(0) esetén végbemenő szimmetriasértés pontosan miért következik be, és milyen más pályákat hoz létre a D_{3h} csoportból számoltakhoz képest. Mindezekre várhatóan sor kerül az elkövetkezendő hónapokban.

7. Hivatkozások

- [1] Wahib Aggoune és tsai. „Structural, electronic, and optical properties of periodic graphene/h-BN van der Waals heterostructures”. *Physical Review Materials* 4 (2020. aug.). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.084001.
- [2] Isaac Bersuker. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge, England: Cambridge University Press (Virtual Publishing), 2009. dec.
- [3] Guillaume Cassabois, Pierre Valvin és Bernard Gil. „Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor”. *Nature Photonics* 10 (2015. dec.). DOI: 10.1038/nphoton.2015.277.
- [4] A. H. Castro Neto és tsai. „The electronic properties of graphene”. *Reviews of Modern Physics* 81.1 (2009. jan.), 109–162. old. ISSN: 1539-0756. DOI: 10.1103/revmodphys.81.109. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [5] Andreas Gottscholl és tsai. „Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der Waals crystal at room temperature”. *Nature Materials* 19.5 (2020. febr.), 540–545. old. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/s41563-020-0619-6. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/s41563-020-0619-6>.
- [6] Stefan Grimme és tsai. „A consistent and accurateab initioparametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”. *The Journal of Chemical Physics* 132.15 (2010. ápr.). ISSN: 1089-7690. DOI: 10.1063/1.3382344. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [7] A. J. Healey és tsai. „Quantum microscopy with van der Waals heterostructures”. *Nature Physics* 19.1 (2022. nov.), 87–91. old. ISSN: 1745-2481. DOI: 10.1038/s41567-022-01815-5. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/s41567-022-01815-5>.

- [8] P Hohenberg és W Kohn. „Inhomogeneous Electron Gas”. *Phys. Rev.* 136.3B (1964. nov.), B864–B871.
- [9] Viktor Ivády és tsai. „Ab initio theory of the negatively charged boron vacancy qubit in hexagonal boron nitride”. *npj Computational Materials* 6.1 (2020. ápr.), 41. old. ISSN: 2057-3960. DOI: 10.1038/s41524-020-0305-x. URL: <https://doi.org/10.1038/s41524-020-0305-x>.
- [10] Jeil Jung és tsai. „Origin of band gaps in graphene on hexagonal boron nitride”. *Nature Communications* 6.1 (2015. febr.). ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms7308. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7308>.
- [11] Samit Karmakar, Soumik Kundu és Dr. G. Taki. „Bandgap Study of Defect Induced Graphene Structures”. 2021. nov. DOI: 10.1109/IEMENTech53263.2021.9614768.
- [12] Neerav Kharche és Saroj K. Nayak. „Quasiparticle Band Gap Engineering of Graphene and Graphone on Hexagonal Boron Nitride Substrate”. *Nano Letters* 11.12 (2011. okt.), 5274–5278. old. ISSN: 1530-6992. DOI: 10.1021/nl202725w. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl202725w>.
- [13] W Kohn és L J Sham. „Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. *Phys. Rev.* 140.4A (1965. nov.), A1133–A1138.
- [14] G. Kresse és J. Furthmüller. „Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”. *Computational Materials Science* 6.1 (1996. júl.), 15–50. old. ISSN: 0927-0256. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [15] G. Kresse és J. Furthmüller. „Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set”. *Physical Review B* 54.16 (1996. okt.), 11169–11186. old. ISSN: 1095-3795. DOI: 10.1103/physrevb.54.11169. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [16] G. Kresse és J. Hafner. „Ab initio molecular dynamics for liquid metals”. *Physical Review B* 47.1 (1993. jan.), 558–561. old. ISSN: 1095-3795. DOI: 10.1103/physrevb.47.558. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.

- [17] G. Kresse és D. Joubert. „From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”. *Physical Review B* 59.3 (1999. jan.), 1758–1775. old. ISSN: 1095-3795. DOI: 10.1103/physrevb.59.1758. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [18] J R Maze és tsai. „Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach”. *New Journal of Physics* 13.2 (2011. febr.), 25025. old. DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025025. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/025025>.
- [19] Edward McCann. „Electronic Properties of Monolayer and Bilayer Graphene”. *Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications*. Szerk. Hassan Raza. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, 237–275. old. ISBN: 978-3-642-22984-8. DOI: 10.1007/978-3-642-22984-8_8. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-22984-8_8.
- [20] Koichi Momma és Fujio Izumi. „VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis”. *Journal of Applied Crystallography* 41.3 (2008. máj.), 653–658. old. ISSN: 0021-8898. DOI: 10.1107/s0021889808012016. URL: <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808012016>.
- [21] W. Paszkowicz és tsai. „Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10?297.5K temperature range”. *Applied Physics A: Materials Science amp; Processing* 75.3 (2002. szept.), 431–435. old. ISSN: 1432-0630. DOI: 10.1007/s003390100999. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s003390100999>.
- [22] Madhava Krishna Prasad és tsai. „Charge transfer due to defects in hexagonal boron nitride/graphene heterostructures: An ab initio study”. *Physical Review Materials* 7.9 (2023. szept.). ISSN: 2475-9953. DOI: 10.1103/physrevmaterials.7.094003. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.094003>.
- [23] Madhava Krishna Prasad és tsai. *Hexagonal boron nitride based photonic quantum technologies*. 2024. eprint: [arXiv:2407.11754](https://arxiv.org/abs/2407.11754).
- [24] Corinne Steiner és tsai. *Current-induced brightening of vacancy-related emitters in hexagonal boron nitride*. 2024. eprint: [arXiv:2411.14152](https://arxiv.org/abs/2411.14152).

- [25] Raúl M. Torres-Rojas és tsai. „Band gap variation in bi, tri and few-layered 2D graphene/hBN heterostructures”. *Solid State Communications* 341 (2022. jan.), 114553. old. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/j.ssc.2021.114553. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114553>.
- [26] Vei Wang és tsai. „VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code”. *Computer Physics Communications* 267 (2021), 108033. old. ISSN: 0010-4655. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465521001454>.

Appendices

függelék A A tight binding modell általános esetben, illetve hexagonális struktúrákban

Az itt közölt levezetés McCann-tól[19] származik, néhol némi extra magyarázattal kiegészítve. Emellett mi valamivel általánosabb esetet vizsgálunk (ahol a primitív cella atomjai nem feltétlenül ugyanolyanok), hogy majd ne csak a grafén, hanem a hBN sáv szerkezete is kijöjjön.

Általános eset

Tekintsünk egy eltolásszimmetrikus kristályszerkezetet (ahol tehát kristályhibákkal most nem foglalkozunk)! A kristályrács egy elemi cellájában legyen n darab elektronpálya, amiket jelöljön $\phi_j(\mathbf{r})$, ahol $j = 1 \dots n$. Ekkor a Bloch-tételből következik, hogy egy elektron hullámfüggvénye felírható n darab $\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ Bloch-függvény lineárkombinációjaként, ahol $\mathbf{r}$ a helyvektor, $\mathbf{k}$ pedig a hullámszám-vektor. Ezek a Bloch-függvények megadhatóak, mint:

$$\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{j,i}} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j,i}), \quad (15)$$

ahol N db elemi cellára összegzünk, és $\mathbf{R}_{j,i}$ jelöli a j -dik pálya helyvektorát az i -dik elemi cellában. Ekkor egy elektron hullámfüggvénye:

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{l=1}^n c_{j,l}(\mathbf{k}) \Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (16)$$

Egy elektronsáv energiája megadható, mint a $\mathcal{H}$ Hamilton-operátor (normált) várható értéke:

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_j | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle}. \quad (17)$$

Behelyettesítve a (16)-os egyenletet:

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{i,l} c_{ji} c_{jl}^* \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle}{\sum_{i,l} c_{ji} c_{jl}^* \langle \Phi_j | \Phi_j \rangle}. \quad (18)$$

Bevezetve a $H_{il} \equiv \langle \Phi_i | \mathcal{H} | \Phi_l \rangle$ és az $S_{il} \equiv \langle \Phi_i | \Phi_l \rangle$ jelöléseket:

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{i,l}^n H_{il} c_{ji} c_{jl}^*}{\sum_{i,l}^n S_{il} c_{ji} c_{jl}^*}. \quad (19)$$

Minimalizáljuk az energiát a c_{jm}^* együttható szerint! Ehhez kiszámoljuk a c_{jm}^* szerinti parciális deriváltat:

$$\frac{\partial E_j}{\partial c_{jm}^*} = \frac{\sum_l^n H_{ml} c_{jl}}{\sum_{i,l}^n S_{il} c_{ji}^* c_{jl}} - \frac{\sum_{i,l}^n H_{il} c_{ji}^* c_{jl} \sum_l^n S_{ml} c_{jl}}{(\sum_{i,l}^n S_{il} c_{ji}^* c_{jl})^2}. \quad (20)$$

A második tagban megjelenik az energia (15) alakja. A minimum helyén a parciális deriváltak nullának kell lennie, tehát (beszorozva a közös $\sum_{i,l}^n S_{il} c_{ji}^* c_{jl}$ faktoral) azt kapjuk, hogy:

$$\sum_{l=1}^n H_{ml} c_{jl} = E_j \sum_{l=1}^n S_{ml} c_{jl}. \quad (21)$$

Definiáljuk az alábbi mátrixokat:

$$H \equiv \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix}, \quad (22)$$

$$S \equiv \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{bmatrix}, \quad (23)$$

$$\psi_j \equiv \begin{bmatrix} c_{j1} \\ c_{j2} \\ \vdots \\ c_{jn} \end{bmatrix}. \quad (24)$$

Ekkor a (21) egyenlet átírható egy mátrixegyenletté:

$$H \psi_j = E_j S \psi_j, \quad (25)$$

$$(H - E_j S)\psi_j = 0, \quad (26)$$

$$\det(H - E_j S) = 0. \quad (27)$$

Ebből az egyenletből $H(\mathbf{k})$ és $S(\mathbf{k})$ ismeretében már meg lehet határozni az n darab Ψ_j elektronsáv energiáinak $E_j(\mathbf{k})$ diszperziós relációit.

A grafén/hBN esete

Alkalmazzuk most a fenti modellt egy kétdimenziós hexagonális kristályrácsra! Ekkor a kristály elemi cellájában 2 atom található, amiket a "A"-val és "B"-vel szokás jelölni. A grafénnál mindkettő szénatom, a hBN-nél az egyik bór, a másik nitrogén. Az elemi cella atomi pályái közül vegyük figyelembe egyedül a $2p_z$ pályákat (atomonként egyet-egyet)! Határozzuk meg, hogy hogy fognak kinézni ebben az esetben a H és az S mátrixok!

Diagonális elemek: Behelyettesítve a Bloch-függvények (14) egyenletét a H mátrix (22) definíciójába:

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{A,j} - \mathbf{R}_{A,i})} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \mathcal{H} | \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,j}) \rangle, \quad (28)$$

ahol $\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y)$ a hullámszám-vektor a rács síkjában. Tegyük fel, hogy csak az $i = j$ eset ad meghatározó járulékot! Ekkor egyszerűsödik az egyenlet:

$$H_{AA} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \mathcal{H} | \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) \rangle. \quad (29)$$

A kristály eltolási szimmetriájából triviálisan következik, hogy a $\langle \phi_A | \mathcal{H} | \phi_A \rangle$ tagok értéke független kell, hogy legyen i -től (azaz attól, hogy éppen melyik elemi cella atomjának a járulékát tekintjük). Tegyük ezt egyenlővé egy paraméterrel:

$$\epsilon_{2p,A} \equiv \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \mathcal{H} | \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) \rangle, \quad (30)$$

ahol $\epsilon_{2p,A}$ fizikai jelentése a $2p_z$ pálya energiája az A atomokon. Ekkor (25)-be behelyettesítve:

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \epsilon_{2p,A} = \epsilon_{2p,A}. \quad (31)$$

Ugyanezen lépéseket végig lehet játszani a B atomok esetén is, tehát hasonlóan:

$$H_{BB} \approx \epsilon_{2p,B}, \quad (32)$$

ahol $\epsilon_{2p,B}$ a $2p_z$ pálya energiája a B atomokon. Hasonlóan járhatunk el S diagonális elemeinek a meghatározásánál is. Mivel ϕ_A normált, tehát $\langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) \rangle = 1$, ezért csak az $i = j$ esetet figyelembe véve:

$$S_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{A,j} - \mathbf{R}_{A,i})} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,j}) \rangle, \quad (33)$$

$$S_{AA} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) \rangle, \quad (34)$$

$$S_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 1, \quad (35)$$

$$S_{AA} = 1, \quad (36)$$

Hasonlóan:

$$S_{BB} = 1. \quad (37)$$

Offdiagonális elemek: Helyettesítsük be ismét a Bloch-függvények (15) egyenletét a H mátrix (22) definíciójába:

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{B,j} - \mathbf{R}_{A,i})} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \mathcal{H} | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B,j}) \rangle. \quad (38)$$

Ez az egyenlet azt írja le, amikor egy elektron az A és B alrácson atomjai között átugrik. Tegyük fel, hogy csak a közvetlen szomszédok közötti elektron-átugrás ad jelentős járulékot! Mivel minden atomnak 3 szomszédja van a rácsban, ezért elég egy új $l = 1 \dots 3$ indexet bevezetni:

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{B,l} - \mathbf{R}_{A,i})} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \mathcal{H} | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B,l}) \rangle. \quad (39)$$

A szomszédos atomok közötti $\langle \phi_A | \mathcal{H} | \phi_B \rangle$ mátrixelem a diagonális esethez hasonlóan független az indexektől. Ez belátható, hogy mindig egy negatív szám, ezért definiáljuk egy új paraméterként az ellentettjét:

$$\gamma_0 \equiv - \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \mathcal{H} | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B,l}) \rangle. \quad (40)$$

Ekkor az offdiagonális mátrixelemek felírhatóak, mint:

$$H_{AB} = -\frac{\gamma_0}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{B,l} - \mathbf{R}_{A,i})}. \quad (41)$$

Jelölje a B_l és A_i atomok helyvektorainak különbségét $\delta_l = \mathbf{R}_{B,l} - \mathbf{R}_{A,i}$! Ha a rácsvektorok hosszát a -val jelöljük, akkor:

$$\delta_1 = \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}\right), \quad (42)$$

$$\delta_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2\sqrt{3}}\right), \quad (43)$$

$$\delta_3 = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2\sqrt{3}}\right). \quad (44)$$

Ekkor az A-B kötések hossza $|\delta_l| = \frac{a}{\sqrt{3}}$. Vezessük be az $f(\mathbf{k}) \equiv \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{k}\delta_l}$ jelölést, ahol kifejtve a tagokat:

$$f(\mathbf{k}) = e^{ik_y a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_y a/2\sqrt{3}} \cos(k_x a/2). \quad (45)$$

Ezzel felírva H_{AB} -t:

$$H_{AB} = -\gamma_0 f(\mathbf{k}). \quad (46)$$

A H_{BA} offdiagonális elem annyiban különbözik, hogy fordított sorrendben skalárszorozunk, azaz (mivel hermitikus skalárszorozattal dolgozunk):

$$H_{BA} = -\gamma_0 f^*(\mathbf{k}). \quad (47)$$

Az S mátrix offdiagonális elemeit hasonlóan meg tudjuk határozni:

$$S_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{B,j} - \mathbf{R}_{A,i})} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B,j}) \rangle. \quad (48)$$

Csak a szomszédokat figyelembe véve:

$$S_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{B,l} - \mathbf{R}_{A,i})} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B,l}) \rangle. \quad (49)$$

Bevezetve az $s_0 \equiv \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,i}) | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B,l}) \rangle$ jelölést (és az előbb is használt $f(\mathbf{k})$ -t):.

$$S_{AB} = s_0 f(\mathbf{k}). \quad (50)$$

És mivel hermitikus skalárszorzattal dolgozunk:

$$S_{BA} = s_0 f^*(\mathbf{k}). \quad (51)$$

Összefoglalva:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon_{2p,A} & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ -\gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & \epsilon_{2p,B} \end{bmatrix}, \quad (52)$$

$$S = \begin{bmatrix} 1 & s_0 f(\mathbf{k}) \\ s_0 f^*(\mathbf{k}) & 1 \end{bmatrix}. \quad (53)$$

Ezek tudatában már csak meg kell oldani a $\det(H - E_j S) = 0$ egyenletet.

$$(\epsilon_{2p,A} - E)(\epsilon_{2p,B} - E) - (\gamma_0 + E s_0)^2 |f(\mathbf{k})|^2 = 0 \quad (54)$$

Ezt kifejtve egy másodfokú egyenletet kapunk E -re. Elemi lépésekkel, bevezetve az $\epsilon_{2p,A} \equiv \epsilon_A$ és az $\epsilon_{2p,B} \equiv \epsilon_B$ könnyítő jelöléseket az eredmény az alábbi alakra hozható:

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_A + \epsilon_B + 2\gamma_0 s_0 |f(\mathbf{k})|^2 \pm \sqrt{(\epsilon_A - \epsilon_B)^2 + 4[(\epsilon_A + \epsilon_B)\gamma_0 s_0 + \gamma_0^2 + \epsilon_A \epsilon_B s_0^2] |f(\mathbf{k})|^2}}{2(1 - s_0^2 |f(\mathbf{k})|^2)}. \quad (55)$$

Sokat egyszerűsödik az egyenlet, ha az energia nullszintjét a $2p_z$ pályák energiájának állítjuk be pl. a B atomokon. Ekkor $\epsilon_B = 0$, azaz:

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_A + 2\gamma_0 s_0 |f(\mathbf{k})|^2 \pm \sqrt{\epsilon_A^2 + 4(\epsilon_A \gamma_0 s_0 + \gamma_0^2) |f(\mathbf{k})|^2}}{2(1 - s_0^2 |f(\mathbf{k})|^2)}. \quad (56)$$

függelék B Saját eredmények

A kutatás során a hexagonális bórnitridben (hBN) megtalálható bórvakancia (VB) ponthiba qubit egy új lehetséges kiolvasási mechanizmusát szeretnénk volna megvizsgálni grafén-hBN van der Waals heterostruktúrákban. A munka során

- sűrűségfukcionálméleti (DFT) számolásokat,
- és egyszerű elméleti tight binding/LCAO modelleket

használtam. A módszerek tekintetében a saját munkám az irodalomban fellelhető[19], a grafénra vonatkozó tight binding modell rövid kiterjesztéséből állt hBN-re (az A függelékben található levezetésben nem tekintettem ekvivalensnek az elemi cella két atomját). A fenti módszerek segítségével kiszámoltam

- az önálló grafén/hBN rétegek DFT, illetve tight binding sáv szerkezetét,
- kétféle grafén-hBN heterostruktúra DFT sáv szerkezetét,
- illetve a VB(0) és VB(-) ponthibák sáv szerkezetét és spinsűrűségét az egyik ilyen heterostruktúrában.

A számolások az alábbi, a bevezetésben tárgyalt kiolvasás szempontjából lényeges eredményeket adták:

- A grafén-hBN heterostruktúrákban a grafén Dirac-pontja a hBN tiltott sávjában helyezkedik el, a pontos helye függ a stacking konfigurációtól,
- ez a rendszerbe ponthibát elhelyezve, a Bh konfiguráció esetén a Dirac pont éppen a ponthiba betöltött és betöltetlen állapotai közé esik,
- és ennek következtében ebben a grafén-hBN rendszerben beáll és stabilizálódik a ponthiba VB(-) töltésállapota,
- a VB(-) ponthibának a triplet spinállapot lesz az alapállapota.