
Lokális mechanikai feszültség hatása a grafén Raman-spektrumára

Tudományos Diákköri Munka



Kukucska Gergő

az ELTE TTK Fizikus MSc hallgatója

Témavezetők:

Koltai János

Nemes-Incze Péter

Egyetemi adjunktus

Tudományos munkatárs

ELTE TTK Fizikai Intézet

RWTH Aachen University

Biológiai Fizika Tsz.

Institute of Physics 2B

Budapest, 2014. november 15.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Kísérleti módszerek	5
2.1. A Raman-spektroszkóp működési elve	5
2.2. Az AFM működési elve	6
3. Elméleti módszerek	7
3.1. Energia diszperziós reláció számolása	7
3.1.1. Az LCAO alkalmazása grafénre	8
3.2. Fonon diszperziós reláció számolása	9
3.2.1. Fonon diszperzió származtatása harmónikus közelítésből	11
3.3. Raman-spektrum számolásának elmélete	12
3.3.1. Egyfononos rezonancia folyamatok leírása	13
3.3.2. Intenzitások számolása	16
3.4. Mátrixelemek számolása	17
3.4.1. Foton-elektron mátrixelem	17
3.4.2. Elektron-fonon mátrixelem	20
3.4.3. Hibán való szóródás mátrixeleme	21
3.5. Lokális mechanikai feszültség, mint hibán való szóródás	22
3.5.1. Pszeudopotenciálok és a lokális feszültség kapcsolata	22
3.5.2. Lassan változó vektor- és skalárpotenciálon való szóródás	22
3.5.3. Első el nem tűnő korrekciók a szórási mátrixelemhez	24
3.5.4. Benyomódás okozta potenciál	26
4. A feszültségmentes grafén Raman-spektruma	29
4.1. Hibamentes grafén Raman-spektruma	29
4.2. Hibából eredő Raman-spektrum	30
5. Lokális feszültség hatása a grafén Raman-spektrumára	33
5.1. Kísérleti eredmények	33

5.2. Számolt eredmények	34
6. Összefoglalás, kitekintés	36
7. Függelék	38
7.1. Hallgató feladata	38
7.2. Hallgató diplomamunkájának témája	39

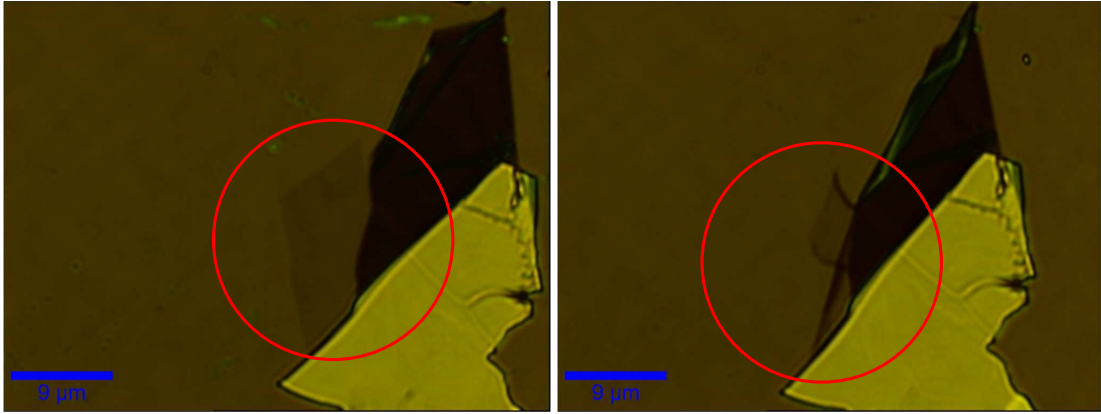
1. fejezet

Bevezetés

A grafén kutatása napjainkban az egyik leggyorsabban fejlődő és legérdekeltebb kutatási terület, fontosságát mutatja az is, hogy a grafén felfedezéséért [1] Nobel-díjat adtak. A grafént 2004-es felfedezése óta nagy figyelem kíséri a kivételes a mechanikai és elektromos tulajdonságai miatt, akár az úgynevezett Klein-paradoxonra [2], vagy a tört kvantum Hall-effektusra [3] gondolunk. Azonban a grafént már a felfedezése előtt is használták elméleti fizikusok, mivel a szén nanocsövek elektronszerkezete származtatható a grafén elektronszerkezetéből.

A gyakorlati alkalmazások szempontjából azonban fontos, hogy ismerjük ennek az ígéretes anyagnak a különböző tulajdonságait. Erre jó lehetőség egy roncsolásmentes technika a Raman-spektroszkópia. A Raman-spektrum ugyanis sok információt adhat az anyagról, a lehetséges szennyezésekről [4], vagy akár a rétegek számáról [5].

A Raman-spektroszkópia során a mintából kijövő fény frekvenciájának és a bemenő fény frekvenciájának különbségének függvényében mérjük a kijövő fény intenzitását. Amennyiben adott frekvenciájú (energiájú) fénnyel sugározunk be a mintát, akkor az adott kezdőállapotból végbemenő átmenetek valószínűsége fogja meghatározni a mért spektrumot, azaz elég meghatározni az átmenetek valószínűségét ahhoz, hogy a spektrumot megkapjuk. Az átmenetek valószínűségének kiszámításához meg kellene oldani az időfüggő Schrödinger-egyenletet az összes rácspontban lévő atomok magjaira és elektronjaira, egy időtől periodikusan függő elektromágneses térben. Mivel ez rengeteg időt és közel végtelen nagy memóriát igényelne, ezért ehelyett közelíteni kell a spektrumot. A közelítés első lépése, hogy a bejövő elektromágneses hullámot, illetve az elektronok és fononok közötti kölcsönhatást kis perturbációként kezeljük, amelyet így időfüggő perturbációként vizsgálhatunk. A perturbációszámítás első számunkra fontos rendjében csak $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ ($\mathbf{G}$ reciprok-rácsvektor) kvázi-impulzusú fononok keletkeznek a kvázi-impulzus megmaradás miatt, ilyenkor az irodalomban elterjedt Placzek-közelítéssel szokás a spektrumot számolni. Ugyanakkor a kísérleti tapasztalatok az mutatják, hogy a spektrum ennél gazdagabb szerkezetet mutat, ezért el kell végezni a rezgési gerjesztéseket másodrendben figyelembevevő perturbációszámítást (azaz negyedrendű perturbációszámítást végezve), ebben az esetben adott kezdőállapotból induló rendszer



1.1. ábra. Gyűrtött grafén hőkezelés előtt és után

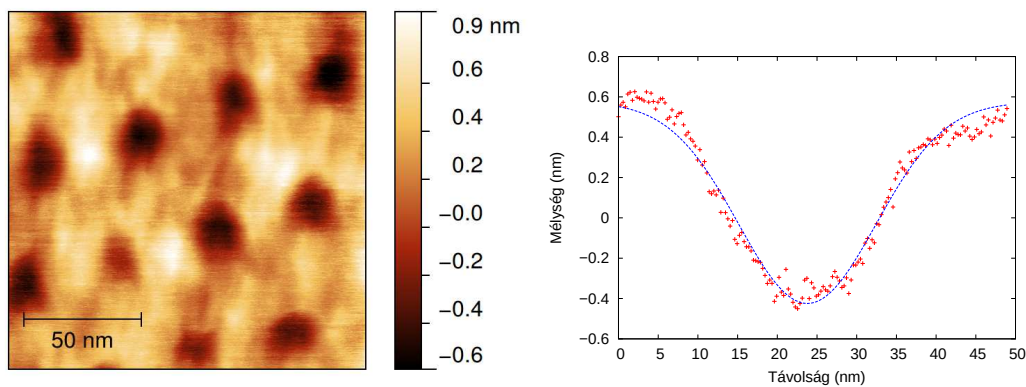
bármely más végállapotba való jutásának a valószínűsége:

$$I \propto \sum_f \left| \sum_{A,B,C} \frac{\mathcal{M}_{fC} \mathcal{M}_{CB} \mathcal{M}_{BA} \mathcal{M}_{Ai}}{(\varepsilon_i - \varepsilon_C - i\frac{\gamma^C}{2})(\varepsilon_i - \varepsilon_B - i\frac{\gamma^B}{2})(\varepsilon_i - \varepsilon_A - i\frac{\gamma^A}{2})} \right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i),$$

ahol ε_f a végállapot, ε_i a kezdőállapot, $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \varepsilon_C$ pedig a közbenső állapotok energiája. Az $\mathcal{M}_{AB}$ pedig a két megfelelő állapot közötti átmenet mátrixeleme, δ pedig a Dirac-delta függvény. Mivel a közbenső állapotok élettartalma véges, ezért be kell a γ faktorokat helyezni az energiákat tartalmazó nevezőkbe (továbbiakban energianevezőkbe), hogy így biztosítsuk a szinguláris integrálok elkerülését, ezzel beépítve a rendszerbe a természetes sávszélességet.

A Raman-spektrumban akkor jönnek létre csúcsok, ha az egyik energianevező közel 0 lesz, de előfordulhat olyan eset is amikor két nevező egyszerre lesz közel 0, ezeket nevezzük double-resonant folyamatoknak, ekkor a csúcs intenzitása nagyobb lesz annál, amikor csak egy nevező válik nullává. Ezen felül előfordulhat bizonyos folyamatoknál, hogy mind a három nevező közel 0 lesz, ezeket nevezzük triple-resonant folyamatoknak, ám ez csak olyan esetben lehetséges, amikor egy fonont kibocsátunk és egy fonont elnyelünk [6]. A D csúcs számolások és kísérletek alapján csak akkor jön létre, ha hiba van a grafén rácsban, ezek az úgynevezett "phonon-defect" folyamatok, innen kapta az angol szakirodalomban a "Disorder-induced" nevet. A 2D csúcs ellenben olyan folyamat eredménye melyekben két fonon is szerepet játszik, azaz úgynevezett kétfononos folyamatok szükségesek, hogy létrejöjjön a csúcs. A fentiek alapján a D', D és 2D csúcsokat létrehozó folyamatok összességét másodrendű folyamatoknak, míg a G csúcsot létrehozó folyamatot elsőrendű folyamatnak nevezzük. A grafén teljes Raman-spektrumát mutatja a 4.1 ábra egy Ar ionokkal besugárzott minta esetén.

Ezen munka célja a hibák karakterizálása a Raman-spektrumban létrejövő csúcsok vizsgálatával. Az irodalomban gyakran vizsgálták ponthibák – atomi szinten gyorsan változó potenciálok – hatását és jó egyezést találtak a mért és számolt spektrumokban. A munka során kísérletileg két alapjaiban különböző előkészítéssel állítottunk elő, ugyanakkor a kimért effektus mindkét esetben



1.2. ábra. Benyomódások AFM felvétele és egy benyomódás vonalprofilja

hasonló volt. Az egyik típusú minta esetében a grafén felgyűrődött, vagy felhajlott, egy ilyen mintát mutat az 1.1 ábra, ahol jól látszik, hogy a minta készítésekor még sima grafén felület hőkezelés hatására felgyűrődik, így benne atomi szinten lassan lecsengő mechanikai feszültség alakul ki. Az ilyen típusú hiba jól kimutathatóan egy pszeudo.vektor és skalárpotenciált hoz létre grafén esetében, amellyel elméleti számolásokat lehet végezni [7][8]. Az ilyen pszeudo-vektorpotenciálból származó pszeudo-mágneses teret már sikerült kimutatni egy zérus mágneses térbe helyezett mechanikai feszültségnek kitett mintán észlelt pszeudo kvantum Hall-effektuson keresztül [9].

A másik típusú mintán szabályozottan hoztunk létre közel Gauss-görbe alakú benyomódásokat AFM-tűvel meghatározott távolságban egymástól, ilyen mintát mutat az 1.2 ábra. A bal oldalon egy ilyen benyomódásokkal teli minta AFM felvétele látható, míg a jobb oldalon egy bemélyedést tekintve a felület topográfiáját vizsgálva vettünk egy vonalmetszetet, amely áthaladt az egyik benyomódáson és erre vonalmetszetre illesztett Gauss-görbe látható. Jól látható, hogy a Gauss-görbe jól illeszkedik a benyomódás magasság profiljára, így a későbbi elméleti számolásokban közelíthetjük a benyomódásokat különálló Gauss-görbéként. Az is leolvasható az ábrákról, hogy a Gauss-görbe félértékszélessége nagyjából 6-7 nm körüli, így az elméleti számolásainkban ilyen, vagy ehhez közeli félérték-szélességű Gauss-görbékkel fogunk dolgozni.

Ebben a munkában azért vizsgálunk ilyen hibákon való szórást, mivel D és D' csúcsok intenzitásának arányát nagyban befolyásolhatja a hiba eredete [10], mivel más típusú hibához más típusú mátrixelem tartozik, ugyanakkor azt jól ismerjük, hogy a kísérletekben a D csúcs intenzitása általában nagyobb mint a D' csúcs intenzitása, arányuk kísérletileg nagyjából 10. Azonban atomi szinten lassan változó potenciálok esetén a D' csúcs intenzitása meghaladja a D intenzitását. Emellett gyűrt minta esetén a D' csúcsnak a gerjesztő lézer energiájától való függésére is a megszokottól eltérő viselkedést kaptunk, ugyanis a D és D' csúcs intenzitásának aránya kevesebb mint 1 lett (tehát a D' csúcs intenzívebb a D-nél) ahogyan az 5.1 ábra bal oldalán is látszik, ilyen mérési eredmény pedig nem található a szakirodalomban. A munka célja ennek az effektusnak a vizsgálata a grafén Raman-spektrumán keresztül, mind kísérleti, mind elméleti oldalról.

2. fejezet

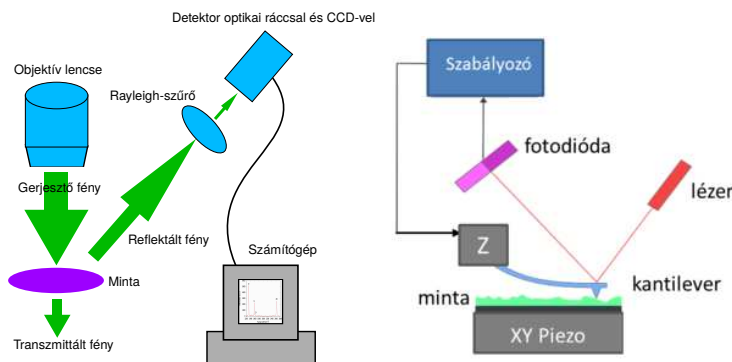
Kísérleti módszerek

A továbbiakban azokat a kísérleti módszereket, illetve azon kísérleti eszközöket a működési elvét vesszük végig, amelyeket felhasználtunk a bevezetésben említett effektus kimérésére.

2.1. A Raman-spektroszkóp működési elve

Ahhoz, hogy felvehessük a Raman-spektrumot szükséges olyan fény amelynek az energiája jól definiált, ezt a mi kísérleti elrendezésünkben három különböző energiájú lézer állt rendelkezésünkre, melyeknek hullámhosszai 633 nm 532 nm 488 nm voltak. A lézerek által kibocsátott fényt optikai kábelekkel vezettük rá a mintára, azonban még a minta előtt a fényt átvezettük egy polárszűrőn, amelynek a szögét változtatni lehetett, így mérhető volt a különböző polarizációjú fény által keltett Raman-spektrum. Ezután a minta által kibocsátott fényt egy Rayleigh-szűrőn átvezetjük, amivel kiszűrjük a gerjesztő lézerhez energiában közel levő fényt. Ez azért szükséges, mert jelen esetben a Rayleigh-szórásból származó fény intenzitása jóval nagyobb mint a Raman-szórásból származó fény intenzitása és az utóbbi így detektálhatatlan lenne. Ezután a fényt egy diffrakciós rácson átvezetjük, amellyel könnyen szétválaszthatók a különböző energiájú fotonok. A fotonok detektálását végül egy CCD végzi el, amelyet az ideális működés érdekében le kell hűteni. A detektálás úgy történik, hogy a diffrakciós rácsból különböző irányba szóródó fénynek az egyenes iránytól való eltérése arányos a fény energiájától, így egy hosszú CCD-re vetítve a beérkezett fény helyzete (vagyis annak a csatornának a száma ahova beérkezett) arányos lesz a foton energiájával, így elegendő csak a fény intenzitását mérni, emellett ahhoz, hogy megváltoztassuk a vizsgált tartományt csak a diffrakciós rácsot kell elforgatni. Az általunk használt elrendezésben a vizsgálható tartomány lézertől függően körülbelül 3000 cm^{-1} volt, így egyszerre lehetett vizsgálni a grafén teljes Raman-spektrumát.

A Raman-spektroszkópon kívül a mérésekhez, illetve a minták előkészítéséhez használtunk atomi erő mikroszkópot, amelynek a működési elvét a következőben tárgyaljuk.



2.1. ábra. A Raman-spektroszkóp és az AFM (forrás: fizipedia.bme.hu) működésének vázlata

2.2. Az AFM működési elve

Az atomi erő mikroszkóp, vagyis az AFM alapelve az, hogy egy nagyon hegyes, tipikusan 15 nm-es görbületi sugarú helyezünk nagyon közel a vizsgálandó tárgyhoz, így a tű és a minta között fellépő erőt mérve kaphatunk információt a minta felületéről. A mérés során pedig a tűt mozgatjuk a minta felett, piezoelektromos kristályok segítségével, amelyekre feszültséget adva néhány Å-s elmozdulást lehet elérni. A fellépő taszító erőt pedig úgy mérjük, hogy a tű egy laprugó (kantilever) végére erősítjük és így a tűre ható erőt tudjuk mérni a rugó függőleges elmozdulásával. Az elmozdulás mérése pedig úgy történik, hogy lézerrel megvilágítjuk a laprugót, és a visszavert fényfolt helyzetét mérjük egy négy részre osztott detektorral, amely egyben visszajelzés is a vezérlő elektronikának. Az ilyen mérési elrendezésben nem csak a tű függőleges elmozdulását, hanem az elcsavarodását is lehetséges mérni, ezen keresztül pedig a minta és a tű közötti súrlódási erőt tudjuk mérni. Ez azért lényeges, mert tipikusan az AFM függőleges felbontóképessége nem teszi lehetővé az atomi felbontás lehetőségét, azonban a súrlódási erő mérésevel lehetséges az atomi felbontás elérése. Az AFM-nek több különböző módja is van, az atomi felbontásra is képes kontakt üzemmód, ahol a mintával folyamatosan érintkezésben van a tű. Ennél a módnál csak olyan mintákat lehet vizsgálni amelyek nagyon simák, mivel egy pár mikronos kiemelkedés azt okozhatja, hogy a tű beleütközik és mind a minta mind a tű károsodik. A másik üzemmód a tapping üzemmód, ahol nincs folyamatos kontaktus a minta és a tű között, hanem a tű folyamatosan "koppintgatja" a minta felületét és így készíti el a felületi topográfiát, jól láthatóan ez a mód alkalmas a néhány mikronos kiemelkedéssel rendelkező mintát is tapogatni, azonban ezzel az üzemmóddal nem készíthetők atomi felbontású képek. A mi méréseink során mindig kontakt üzemmódban használtuk a berendezést és a bemélyedéseket a tűre ható nyomóerő növelésével hoztuk létre a mintákon.

A jelen munkában bemutatott kísérleti eredmények az MTA-TTK MFA-ban készültek, a méréseket Nemes Incze Péter végezte, de saját magam is mértem a fenti eszközökkel olyan effektusokat amelyek nem képzik ezen dolgozat tárgyát.

3. fejezet

Elméleti módszerek

A következő fejezetben végigvesszük azokat az elméleti módszereket amelyek szükségesek a Raman-spektrum kiszámításához hasonlóan a [11]-ben leírtakhoz kiegészítve a nem konstans vektor és skalárpotenciálokra való szórás mátrixelemével.

3.1. Energia diszperziós reláció számolása

Az energia diszperziós reláció pontos ismerete nélkül lehetetlen pontos eredményeket kapni a Raman-spektrumra, mivel a vonalak helyzete nagyban függ az energia diszperziótól. Ennek a kiszámításához a kristályos anyagok esetén széles körben elterjedt módszert, az atomi pályák lineáris kombinációjának módszerét használjuk, melyet a szakirodalomban röviden LCAO módszerként ismernek. A módszer lényegében úgy építi fel a kristályrács hullámfüggvényét, hogy az atomi hullámfüggvények egy lineárkombinációját jelenti:

$$\psi_i(\mathbf{k}) = \sum_{l,s} c_{l,s} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s)} \phi_i(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s - \mathbf{R}_l), \quad (3.1.1)$$

ahol ϕ_i az i -edik atomi hullámfüggvény, erre felírjuk az alábbi sajátértékegyenletet:

$$H\psi_i(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k})\psi_i(\mathbf{k}). \quad (3.1.2)$$

Ezt balról megszorozva $\phi_{i'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'} - \boldsymbol{\tau}_{s'}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{l'} + \boldsymbol{\tau}_{s'})}$ -val és integrálva a következő mátrixegyenletet kapjuk:

$$\sum_{i'} H_{i,i'}(\mathbf{k}) c_{i'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) \sum_{i'} S_{i,i'}(\mathbf{k}) c_{i'}(\mathbf{k}), \quad (3.1.3)$$

ahol

$$H_{i,i'}(\mathbf{k}) = \sum_{l,l',s,s'} \int d^3\mathbf{r} \phi_{i'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'} - \boldsymbol{\tau}_{s'}) H \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \boldsymbol{\tau}_s) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s - \mathbf{R}_{l'} - \boldsymbol{\tau}_{s'})}, \quad (3.1.4)$$

illetve

$$S_{i,i'}(\mathbf{k}) = \sum_{l,l',s,s'} \int d^3\mathbf{r} \phi_{i'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'} - \boldsymbol{\tau}_{s'}) \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \boldsymbol{\tau}_s) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s - \mathbf{R}_{l'} - \boldsymbol{\tau}_{s'})}. \quad (3.1.5)$$

Ezeket felhasználva felírhatunk egy mátrix-egyenletet, amiből megkaphatjuk a megfelelő energiaszinteket, illetve a $c_i(\mathbf{k})$ lineárkombinációk együtthatókat.

3.1.1. Az LCAO alkalmazása grafénre

Az LCAO módszer általában csak numerikusan végezhető el, mivel a megoldandó mátrix-egyenlet dimenziója megegyezik az elemi cellában levő atomok számával. Ugyanakkor a grafén elemi cellájában csak 2 atom van, amelyeknek csak 1-1 elektronját vesszük, aminek köszönhetően a megoldandó mátrixegyenletben szereplő mátrixok 2×2 -ek, az egyenlet a következő alakot veszi fel:

$$\underline{\underline{H}}\underline{\underline{c}} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB}^* & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{AB}^* & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \underline{\underline{S}}\underline{\underline{c}}. \quad (3.1.6)$$

Itt a jelölések a grafén elemi cellájában a két nem ekvivalens atomot különböztetik meg, a továbbiakban az egyszerűség kedvéért az A jelű atomot a origóban, a B jelű atomot pedig a $a(1,0,0)$ pontban vesszük, ahol a a szén-szén kötéshossz, megközelítőleg $1.42\text{\AA}$. Az egyenletet 0-ra rendezve:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB}^* - ES_{AB}^* & H_{BB} - ES_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0. \quad (3.1.7)$$

Ennek az egyenletnek csak akkor van nem triviális megoldása c_A -ra és c_B -re, ha a mátrix determinánsa 0, amiből megkapjuk a rendszer energiáját:

$$E_{\pm} = \frac{-\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4 \det(\underline{\underline{H}}) \det(\underline{\underline{S}})}}{2 \det(\underline{\underline{S}})}, \quad (3.1.8)$$

ahol $\pm$ a vezetési (+), illetve a valencia (-) sávot jelölik, emellett bevezettük az alábbi jelölést:

$$\alpha = S_{AB}^* H_{AB} + S_{AB} H_{AB}^* - S_{AA} H_{BB} - S_{BB} H_{AA}. \quad (3.1.9)$$

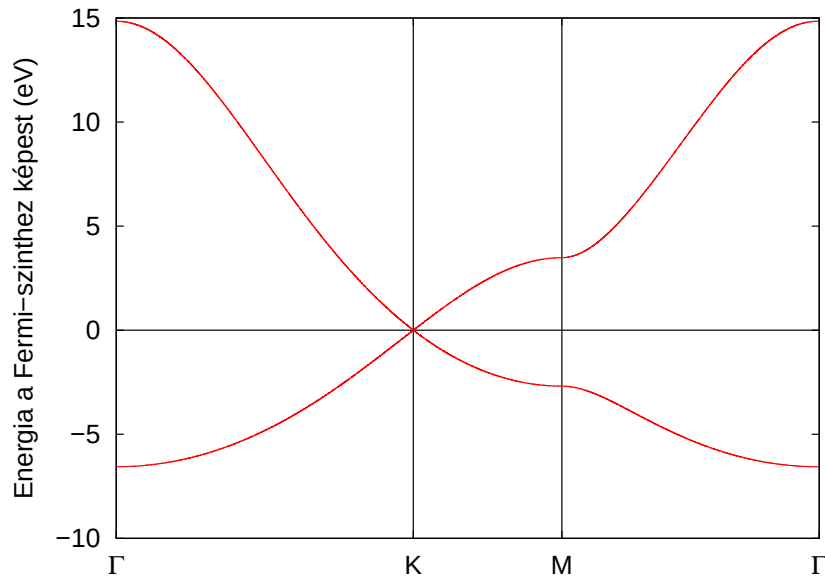
Ezt visszahelyettesítve könnyen megkaphatjuk a c_A -t és c_B -t:

$$c_A^{c,v} = E_{\pm} S_{AB} - H_{AB}, \quad (3.1.10)$$

$$c_B^{c,v} = H_{AA} - E_{\pm} S_{AA}, \quad (3.1.11)$$

ahol c a vezetési sávot, v pedig a valencia sávot jelöli. Természetesen, mivel a mátrixelemek függenek $\mathbf{k}$ -től, így az energia, illetve c_A és c_B is függ $\mathbf{k}$ -től, emiatt a numerikus számolásnál minden olyan $\mathbf{k}$ -ra kiszámítottuk ezeket a számokat, amire később a Raman-spektrum számolásakor szükséges lesz.

Kiszámolva az energia-diszperziót kapjuk a 3.1 ábrát, amelyen jól látható, hogy a vezetési és a vegyérték sáv nem szimmetrikusak a Fermi-energiára, ennek oka, hogy nem 0 az átfedés a két szomszédos elektronpálya között, zérus átfedés esetén a sávok szimmetrikusak lennének. Ezen felül látható, hogy a Fermi-pont körül a grafén energia diszperziója közel lineárisan indul, ezt nevezzük Dirac-kúpoknak, mivel ennek környékén az elektronok kezelhetők úgy, mint 0 tömegű relativisztikus fermionok (Dirac-elektronok).



3.1. ábra. A grafén energia-diszperziója a magas szimmetriájú pontok között

3.2. Fonon diszperziós reláció számolása

Mivel a Raman-spektrumban az anyag rezgési spektrumáról kapunk információt, ezért lényeges, hogy jól ismerjük az anyag fonon-spektrumát, a továbbiakban ennek kiszámolásának módszerét írjuk le.

A rácsrezgések leírására először vonatkoztassunk el a kvantummechanikától és vegyük a klasszikus fizikai határesetet. Ekkor tekintsük úgy a rácsot, mintha tömegpontok lennének és ezeket a tömegpontokat a kötéseknek megfelelő rugók kötik össze. Ebben az esetben az n -edik tömegpontra vonatkozó mozgásegyenlet:

$$m_n \ddot{\mathbf{u}}_n(t) = - \sum_m \underline{\underline{H}}_{nm} \mathbf{u}_m, \quad (3.2.1)$$

ahol $\underline{\underline{H}}$ -t Hesse-mátrixnak nevezzük, ez tartalmazza a különböző tömegpontok között kifeszített rugók rugóállandóit és hoz létre csatolást a különböző tömegpontok mozgása között, míg $\mathbf{u}_n$ az n -edik tömegpont elmozdulása az egyensúlyi helyzethez képest. Ezután feltéve, hogy a megoldás időben periodikus, azaz $\mathbf{u}_n(t) = e^{i\omega t} \mathbf{u}_n$ a következő formába írhatjuk:

$$-\omega^2 \underline{\underline{M}} \mathbf{u} = \underline{\underline{H}} \mathbf{u}, \quad (3.2.2)$$

ahol $\underline{\underline{M}}$ a tömegmátrix, amely tartalmazza a tömegpontok tömegét. Ez a jelen esetben, amikor a rács minden tagja egyforma konstansszor egységmátrix alakba írható, ekkor a fenti egyenlet sajátértékegyenlet. Azonban az itt szereplő mátrixok nem hermitikusak, ezért vezessük be a következő jelöléseket:

$$\mathbf{v}_n = \sqrt{m_n} \mathbf{u}_n \quad \underline{\underline{D}}_{nm} = \frac{\underline{\underline{H}}_{nm}}{\sqrt{m_n m_m}}. \quad (3.2.3)$$

Ezekkel felírva az egyenletet, már látható, hogy a mátrix önadjungált és a következő sajátértékegyenletet kapjuk:

$$-\omega^2 \mathbf{v} = \underline{\underline{D}} \mathbf{v}. \quad (3.2.4)$$

Ugyanakkor ez az egyenlet $3N \times 3N$ -s mátrixokat tartalmaz, ahol N az atomok száma. Ennek a megoldása hosszú számítási időt venne igénybe és még nem használtuk ki a rácsok eltolásszimmetriáját. Az eltolásszimmetria következtében ha eltoljuk a rácsot, akkor a sajátértékeknek nem szabad változnia és belátható, hogy ekkor a fenti egyenletet a következő alakban tudjuk felírni:

$$-\omega^2 \mathbf{v}_n = \sum_m \underline{\underline{D}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \mathbf{v}_m, \quad (3.2.5)$$

ahol $\mathbf{v}_n$ dimenziója már csak az elemi cellában levő atomok számának (továbbiakban s) háromszorososa, amely jelen esetben 6. Erről a vektorról feltéve, hogy a következő alakban írható $\mathbf{v}_n = \mathbf{S} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}$ a következő egyenletet kapjuk:

$$-\omega^2 \mathbf{S} = \sum_n \underline{\underline{D}}(\mathbf{R}_n) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \mathbf{S}. \quad (3.2.6)$$

Itt bevezetve a $\underline{\underline{D}}(\mathbf{k}) = \sum_n \underline{\underline{D}}(\mathbf{R}_n) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}$ jelölést megkapjuk az immáron $3s \times 3s$ nagyságú vektorokra vonatkozó sajátértékegyenletet:

$$-\omega(\mathbf{k})^2 \mathbf{S}(\mathbf{k}) = \underline{\underline{D}}(\mathbf{k}) \mathbf{S}(\mathbf{k}). \quad (3.2.7)$$

Itt jól látható, hogy a rezgési frekvencia is $\mathbf{k}$ -től függeni fog, ezt nevezzük fonon diszperziós relációnak, vagy fonon-spektrumnak, $\mathbf{S}$ -t pedig a hozzá tartozó sajátmódusnak.

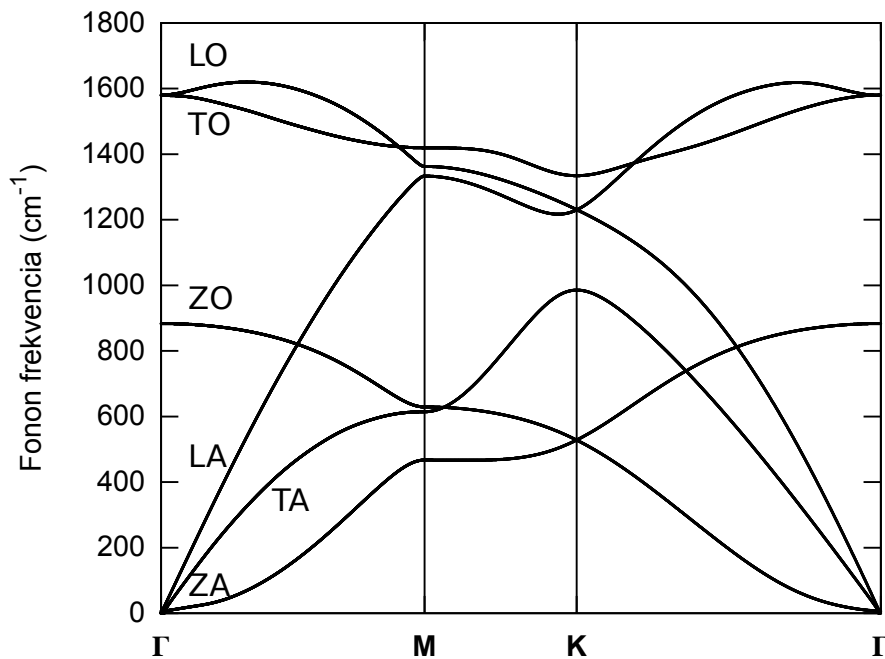
Azonban a fononokat érdemes kvantummechanikai megközelítésből is vizsgálni, ebből a szempontból a fononok, azaz a rácsrezgések elemi kvantumjai bozonok, azaz egy állapotban végtelen sok fonon tartózkodhat. A bozonok számának is fontos adott hőmérsékleten, hiszen ettől nagymértékben fog függeni az anyag Raman-spektruma, amint ezt a későbbiekben be is látjuk, ezt a Bose-Einstein statisztika írja le, mely szerint adott energiájú állapotban levő bozonok számának várhatóértéke:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right) - 1}, \quad (3.2.8)$$

ahol k_B a Boltzmann-állandó, E_i az adott energiaszint, T pedig a hőmérséklet. Mivel az atomok mozgását kis rezgési amplitúdók esetén jól közelíthetjük kvadrátikus potenciállal, ezért a fononok kvantummechanikai tárgyaláshoz elég feltételeznünk, hogy az atomok harmonikus oszcillátorok összessége, ekkor a rendszer teljes energiája:

$$E = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q}) (\langle n_{\nu}(\mathbf{q}) \rangle + 1/2) = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q})}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right). \quad (3.2.9)$$

Ezzel megismerkedtünk a fononokkal, mint kvázirészecskékkal és megoldottnak tekinthetjük azt a problémát, hogy hogyan számoljunk fonon-spektrumot, de a pontos számoláshoz tudnunk kell a tömegpontokat összekötő rugók erősségét, amelyet az energia diszperziókból kapunk, a következő részben ennek rövid leírását adjuk meg.



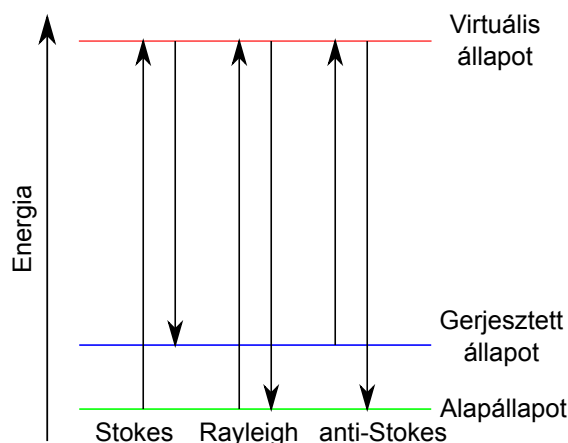
3.2. ábra. Grafén számolt fonon-spektruma és a sávok jelölése a magas szimmetriájú pontok között cm^{-1} -ben, jó egyezésben [12]-el

3.2.1. Fonon diszperzió származtatása harmónikus közelítésből

Egy rugós mechanikai rendszer energiáját a következő alakban tudjuk felírni:

$$H = T(\{\mathbf{p}_i\}) + V(\{\mathbf{r}_i\}). \quad (3.2.10)$$

Ez természetesen nem az energia diszperziószámításnál tárgyalt energia, ahhoz, hogy ezt az energiát megkaphassuk fel kell összegezni az összes betöltött állapot energiáját, azaz jelen esetben minden $\mathbf{k}$ -ra fel kell integrálni a valencia sáv energiáját. Ezzel megkapjuk a teljes rendszer potenciális energiáját, mivel nem mozgatjuk a rendszert. Egyensúlyban ez az energia minimális, de ha kitérítjük az egyik atomot, akkor ez megváltozik és a két energia különbségéből, illetve a kitérés nagyságából tudunk következtetni az atomra ható visszahúzó erő nagyságára. Az általunk használt módszer a fonon-spektrum kiszámolására a DFT-n (Density Functional Theory-sűrűségfunktional elmélet)[13] alapul, amelyet felhasználva egy algoritmus először kiszámolja az energia diszperziót, majd a Feynmann–Hellmann tétel segítségével kiszámolja az első deriváltat. Ezt többször megismételve ezekből az értékekből numerikusan számolja a második derivált mátrixot, azaz a fent leírt $\underline{\underline{H}}$ mátrixot. Ezután ezt egy általam írt program ebből előállítja a $\underline{\underline{H}}(\mathbf{k})$ 6×6 -os mátrixot, amelynek sajátértékproblémáját megoldjuk. A számolás során a második deriváltak meghatározásához szükséges a cellában lévő atomok kitérése. Annak érdekében, hogy jó eredményeket kapjunk a számolást nem egy, hanem több elemi cellára érdemes futtatni, amely jelen számolás esetében 288 atomos rácsot jelent, azaz 144 elemi cellát. A pontos számolások



3.3. ábra. Stokes- és anti-Stokes-folyamatok vázlata

érdekében emellett szükséges figyelembe venni a rács szélét, mivel az itt kiszabott határfeltétel nagyban befolyásolhatja a számolás végeredményét. Nagyon nagy rács esetén választhatjuk úgy, hogy a határon levő atomok elmozdulása 0, ám mivel a DFT számolás nagyon időigényes, az ilyen számolásokat közepesen sok atomra szokás elvégezni, ekkor célszerűbb periodikus határfeltételt választani, azaz a szélen levő atomok úgy viselkednek, mintha a cella másik szélén levő atomok a szomszédjaik lennének. Természetesen lehet másképpen meghatározott második derivált mátrixszal számolni, ám a tapasztalat azt mutatja, hogy viszonylag pontos értékeket csak a DFT számolást alapul vevő kódokkal lehet elérni.

3.3. Raman-spektrum számolásának elmélete

Az elektron és fononszerkezet kiszámítása után a következő fejezetben a Raman-spektrum számolásának elméletét mutatom be.

A számoláshoz a bevezetésben leírtaknak megfelelően negyedrendű időfüggő perturbációszámítást kell elvégeznünk és ebből kapjuk a spektrumot. Azonban ezek részletezése előtt érdemes tisztázni a Raman-effektus lényegét: egy szilárd testet megvilágítva adott hullámhosszú (energiájú) fénnel az szóródik rajta és az eredetitől eltérő hullámhosszú fényt detektálunk. A szóródás során a fény az anyagon belül elektron-lyuk párokat kelt, majd azok rácsrezgéseket indukálnak, vagy egyéb módon szóródnak, így energiát vesztenek, vagy nyernek, így a rekombinálódás során keletkező fény hullámhossza (energiája) eltérő lesz a bemenő fény hullámhosszától.

A Raman-folyamatok között két alapvetően különböző típusú folyamatot különböztetünk meg: az úgynevezett Stokes és anti-Stokes folyamatokat. Stokes folyamat esetén a rendszer alapállapotban van, ezt egy foton gerjeszti egy magasabb energiájú virtuális állapotba, ahol a rendszeren belül egy folyamat játszódik le és ezután egy foton emittálásával kerül alapállapotba. Ekkor az abszorbeált és az emittált foton közötti energiakülönbség hordoz információt a rendszeren belül lezajlott

folyamatról, ennek függvényében vesszük fel a spektrumot. Az anti-Stokes folyamat esetén a rendszer egy gerjesztett állapotában van, vagy a termikus fluktuációk miatt, vagy mert egy másik folyamat eredményeképp kerül ilyen állapotba. Ekkor a beérkező foton a Stokes-folyamathoz hasonlóan egy virtuális állapotba löki a rendszert, amelyben valamilyen folyamat játszódik le és ezután egy fotont kibocsátva a kezdőállapothoz alacsonyabb energiaszintre kerül. Ekkor a beérkező és a kimenő foton energiája közötti különbség negatív, míg Stokes folyamatoknál pozitív. A továbbiakban csak a Stokes-folyamatokat vizsgáljuk, ugyanakkor érdemes megemlíteni, hogy mivel a Stokes és anti-Stokes folyamatok valószínűségének aránya erősen függ a hőmérséklettől, ezért ez a módszer akár a hőmérséklet meghatározására is használható[14]. A mi esetünkben azonban nem erre koncentrálnunk, hanem azokra a folyamatokra, amelyek a két virtuális állapot között játszódnak le.

3.3.1. Egyfononos rezonancia folyamatok leírása

A bevezetésben beláttuk, hogy ha az általános egyfononos rezgési tulajdonságokat akarunk vizsgálni, akkor nem elég első, másod, vagy harmadrendű perturbációs számítást csinálni, mivel ezekben vagy nem teljesül az impulzusmegmaradás, vagy nem jön létre eredményeképp fonon. Ezért negyedrendű perturbációs számítást végzünk, ami megengedi, hogy ne csak egy, hanem két folyamat is lejátszódhasson a virtuális állapotok között. Ez azonban felveti azt a kérdést, hogy milyen folyamatok játszódhatnak le. Erre kézenfekvő az a válasz, hogy nem egy, hanem két fonon keletkezik egy ilyen gerjesztéskor, melyek impulzusa ellentétes irányú, ugyanakkor a tapasztalat azt mutatja, hogy ezen kívül keletkeznek fononok egyesével is. Ennek az az oka, hogy a rács általában nem tiszta, hanem valamilyen szinten szennyezett és ezek a szennyeződések is nagy szerepet játszanak a spektrum kialakulásában. Ezt igazolták többször kísérletileg is a grafén esetében az úgynevezett D sáv a hibákról kapta a disorder elnevezést, mivel a rácshibákkal arányosan nőtt a csúcs intenzitása. Jól látható, hogy a spektrum számolása itt kétfelé szakad, az úgynevezett egyfononos és a kétfononos folyamatok számolására, a továbbiakban ezeknek a folyamatoknak a részletes leírását ismertetjük. Azonban, hogy a leírás jól áttekinthető legyen bevezetjük az alábbi jelöléseket:

A valencia sáv hullámfüggvényére:

$$|\mathbf{k}, \pi\rangle = \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}). \quad (3.3.1)$$

A vezetési sáv hullámfüggvényére:

$$|\mathbf{k}, \pi^*\rangle = \psi_{\mathbf{k},c}(\mathbf{r}). \quad (3.3.2)$$

Az elektron-foton csatolás operátorára, keltés (in) és rekombinálódás (out) esetén:

$$D_{in,out}. \quad (3.3.3)$$

A hibán való szóródás operátorára:

$$H_D. \quad (3.3.4)$$

Az elektron-fonon csatolás operátorra $\mathbf{q}$ kváziimpulzusú fonon gerjesztése estén a v sávban:

$$H_{\mathbf{q},v}. \quad (3.3.5)$$

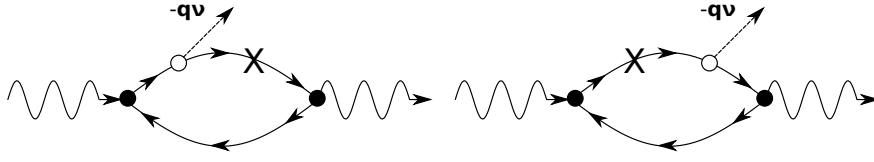
A lézere energiára, illetve a $\mathbf{k}$ kváziimpulzusú elektron és lyuk energiájára:

$$\varepsilon_l, \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi}. \quad (3.3.6)$$

Az úgynevezett egyfononos folyamatok, mivel szükséges az elektronok és lyukak rekombinálódásához, hogy ugyanolyan kváziimpulzus-vektorral rendelkezzenek, szükséges, hogy a rács ne legyen hibamentes, ugyanis ellenkező esetben ez nem lehetne lehetséges. Ennek oka, hogy ha az elektron, vagy a lyuk emittál, vagy abszorbeál egy fonont, akkor a fonon kváziimpulzusa emisszió esetén levonódik, míg abszorpció esetén hozzáadódik az eredeti kváziimpulzushoz. Az elektron-foton mátrixelem számolásakor ugyanakkor megmutatjuk, hogy végtelen rács esetén csak akkor van 0-tól különböző mátrixelem, ha az elektronnak és a lyuknak a kváziimpulzusa megegyezik. Mivel ugyanilyen módon történik az elektron-lyuk párkeltés is, azaz kezdetben az elektron és a lyuk kváziimpulzusa megegyezik, azonban, hogyha egy $\mathbf{q}$ kváziimpulzusú fonon keltése valamelyik lehetséges fonon sávról, amelyet jelöljünk v sávindexszel, vagy elnyelés játszódik le, akkor vagy az elektron vagy a lyuk kváziimpulzusa megváltozik. Azonban, hogyha a rács nem hibamentes, akkor lejátszódhat olyan idealizált esetben tökéletesen rugalmas szórás, mely során az elektron, vagy a lyuk kváziimpulzusa eltolódik $\mathbf{q}$ -val, ami azt eredményezi, hogy az elektron-lyuk pár rekombinálódhat. Az ilyen folyamatokra alkalmazhatjuk a negyedrendű perturbációs számítást, ugyanakkor figyelembe kell venni, hogy nem csak egy ilyen folyamat lehetséges. Minden folyamat esetén az első lépés a foton elnyelésével egy elektron-lyuk pár létrehozása, azaz egy elektron valencia sávból a vezetési sávba való gerjesztése. Ezután lehetséges, hogy az elektron, vagy a lyuk szóródik egy rácshibán, ezután valamelyikük elnyel, vagy kibocsát egy fonont. Előfordulhat, hogy csak a lyuk, vagy csak az elektron szóródik, illetve lép kapcsolatba fononnal, abban az esetben, ha ez az elektronnal történik meg, akkor még figyelembe kell vennünk, hogy a közbelső állapotok nem egyeznek meg, emiatt függ attól, hogy előbb szóródott-e az elektron, vagy előbb bocsátott ki fonont. Ennek a két esetnek a kvantummechanikai amplitúdója és a folyamatok Feynman-diagramja [15] alapján:

$$K_{ee1}^{pd} = \frac{\langle \mathbf{k}, \pi | D_{out} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | H_D | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* | \Delta H_{\mathbf{q},v} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in} | \mathbf{k}, \pi \rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^C}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^B}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^A}{2} \right)},$$

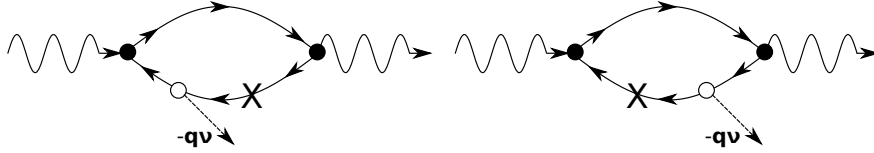
$$K_{ee2}^{pd} = \frac{\langle \mathbf{k}, \pi | D_{out} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | \Delta H_{\mathbf{q},v} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi^* | \Delta H_D | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in} | \mathbf{k}, \pi \rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^C}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^B}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^A}{2} \right)}.$$

3.4. ábra. Az $ee1$ és az $ee2$ folyamat Feynman-diagramja

Ezt hasonlóan fel lehet írni azokra az esetekre is, amikor nem az elektron, hanem csak a lyuk vesz részt különböző folyamatokban:

$$K_{hh1}^{pd} = \frac{\langle \mathbf{k}, \pi | D_{out} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi | H_D | \mathbf{k}, \pi \rangle \langle \mathbf{k}, \pi | \Delta H_{q,v} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in} | \mathbf{k}, \pi \rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^C}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^B}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^A}{2} \right)},$$

$$K_{hh2}^{pd} = \frac{\langle \mathbf{k}, \pi | D_{out} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi | \Delta H_{q,v} | \mathbf{k}, \pi \rangle \langle \mathbf{k}, \pi | H_D | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in} | \mathbf{k}, \pi \rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^C}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^B}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^A}{2} \right)}.$$

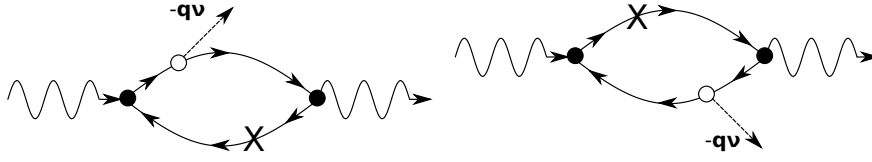
3.5. ábra. Az $hh1$ és az $hh2$ folyamat Feynman-diagramja

Ezek az esetek lefedik azokat a folyamatokat, amikor egy $\mathbf{k}$ kváziimpulzusú elektron-lyuk párkeltése után ugyanilyen kváziimpulzussal rekombinálnak. Ugyanakkor olyan folyamatok is lehetségesek, amikor az eredetitől eltérő kváziimpulzusú elektron-lyuk pár rekombinálódik. Ez úgy valósulhat meg, ha például az elektron először szóródik egy hibán, majd a lyuk egy fononnal való kölcsönhatással az elektron után szóródik és ezáltal az ugyanolyan kváziimpulzusú pár rekombinálódik egy fotont kibocsátva. Figyelembevéve, hogy az utánszóródás mind elektronnal, mind lyukkal előfordulhat, illetve észrevéve, hogy itt is külön folyamatnak tekintendő a felcserélése a folyamatok sorrendjének, így 4 folyamatról beszélünk, ezeknek az amplitúdói [15] alapján:

$$K_{eh1}^{pd} = - \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi | D_{out} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi | H_D | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* | \Delta H_{q,v} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in} | \mathbf{k}, \pi \rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^C}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^B}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^A}{2} \right)},$$

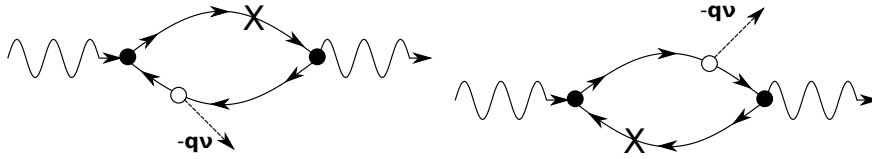
$$K_{eh2}^{pd} = - \frac{\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi | D_{out} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi | \Delta H_{q,v} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi^* | H_D | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in} | \mathbf{k}, \pi \rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^C}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^B}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^A}{2} \right)}.$$

$$K_{he1}^{pd} = - \frac{\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi | D_{out} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi^* | H_D | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi | \Delta H_{q,v} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in} | \mathbf{k}, \pi \rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^C}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^B}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^A}{2} \right)},$$



3.6. ábra. Az eh1 és az eh2 folyamat Feynman-diagramja

$$K_{he2}^{pd} = - \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi | D_{out} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* | \Delta H_{q,v} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi | H_D | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in} | \mathbf{k}, \pi \rangle}{\left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^C}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}^v - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^B}{2} \right) \left(\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi} - i\frac{\gamma_{\mathbf{k}}^A}{2} \right)}.$$



3.7. ábra. A he1 és a he2 folyamat Feynman-diagramja

Ezen 8 folyamat alkotja az egyfononos folyamatok összességét, azonban most csak ezek amplitúdóit adtuk meg, ezeket összegezni kell az összes lehetséges kváziimpulzusra, hogy az összes lehetséges közbenső állapotra összegezzünk, ezzel a későbbiekben foglalkozunk.

Jól láthatóan megjelentek az energianevezőkben a szakirodalomban elektronikus sáv szélességnek nevezett $\gamma_{\mathbf{k}}$ értékek. Ezek azért kerülnek ide, mivel az állapotok élettartalma véges. Emellett jól látható, hogy ez az érték függ $\mathbf{k}$ -tól is, ám ezt a továbbiakban elhanyagoljuk és helyette [15] alapján a megvilágító lézer energiájával paraméterezzük:

$$\gamma_{\mathbf{k}}^A = \gamma_{\mathbf{k}}^B = \gamma_{\mathbf{k}}^C = (18.88\varepsilon_l + 6.802\varepsilon_l^2)\text{meV} \quad (3.3.7)$$

3.3.2. Intenzitások számolása

Az intenzitások kiszámításához el kell különíteni a virtuális, azaz az egymástól megkülönböztethetetlen állapotok, illetve a valódi állapotokat az összegzéskor, mivel ezeket nem ugyanolyan módon kell összegezni. A kvantummechanikából tudjuk, hogy virtuális állapotok esetén az amplitúdókat kell összegezni és az így kapott érték abszolútértéke a valószínűség, míg a valódi állapotok esetén a valószínűségeket kell összegezni. Jól megkülönböztethetők a különböző sávindexű és frekvenciájú fononok, azaz a különböző sávindexhez és $\mathbf{q}$ -hoz tartozó fononokra is elég a valószínűségeket összegezni. Ugyanakkor azt, hogy a gerjesztett elektron-lyuk pár milyen $\mathbf{k}$ kváziimpulzussal rendelkezett a folyamat végén nem tudjuk meghatározni, az információ elvesz a rekombinálódás során, azaz ezek az állapotok virtuális állapotok, azaz ezekre az állapotokra az amplitúdók összegét kell venni. Ekkor felléphet olyan destruktív jellegű interferencia a különböző $\mathbf{k}$ -val való folyamatok esetén, ami egyes csúcsok eltűnését, vagy konstruktív interferencia esetén

csúcsok felerősödését eredményezheti. A fentiek alapján definiálhatunk egy a $\mathbf{k}$ -tól már nem függő mennyiséget [15] alapján:

$$I_{\nu, \mathbf{q}}^{pd} = N_D \left| \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} K_i^{pd}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu) \right|^2. \quad (3.3.8)$$

Ahol N_k a $\mathbf{k}$ pontok száma, N_D a hibák száma, az i index pedig a fentebb tárgyalt lehetséges folyamatokra való összegzést jelenti. Ezután már csak ezeknek a valószínűségeknek az összegét kell kiszámolni, amit egyszerűen megtehetünk, ugyanakkor nekünk a bemenő és a kijövő fény frekvenciájának különbségének függvényében van szükségünk az átmenetek valószínűségére, ezért felhasználva a Fermi-féle arany szabályt a következőt kapjuk a spektrumra az $\omega = \omega_{be} - \omega_{ki}$ függvényében [15] alapján:

$$I(\omega) = \frac{1}{N_q} \sum_{\mu, \mathbf{q}} I_{\mathbf{q}, \mu, \nu}^{pd} \delta(\varepsilon_l - \hbar \omega_{-q}^{\mu} - \omega) (n(\omega_{-q}^{\mu}) + 1), \quad (3.3.9)$$

ahol N_q a $\mathbf{q}$ pontok száma, $n(\omega_{-q}^{\mu})$ a Bose-Einstein statisztika a megfelelő fonon frekvenciára és $\delta(x)$ ideális esetben Dirac-féle deltafüggvény, ugyanakkor mivel nem tökéletes a rendszer, például a lézer sem lehet teljesen monokromatikus, vagy a beérkező szórt fotonok energiáját sem lehet pontosan meghatározni, ezért ezt egy állandó félértékszélességű (sem $\mathbf{q}$ -tól, sem a sávindextől nem függő) Lorentz-görbének vettük. Most, hogy már ismerjük a Raman-spektrum számolásának alapjait könnyen megérthetőek azok a számolások, melyekben a hiba mátrixelemeket különböző hibákra jellemző értékekkel helyettesítjük. Ugyanakkor a pontos számolásokhoz még szükségesek az elektron-foton és az elektron-fonon mátrixelemek ismerete.

3.4. Mátrixelemek számolása

A következő részben a Raman-spektrum pontos számolásához és ezáltal a kvantuminterferencia megfigyeléséhez nélkülözhetetlen mátrixelemek kiszámításának elméleti alapjait vezetjük be és adunk módszert azoknak a kiszámításához.

3.4.1. Foton-elektron mátrixelem

A Raman folyamatok első lépése mindig egy elektron-lyuk pár keltése egy fotonnal, a következőkben ezt a mátrixelemet számítjuk ki egyszerű kvantummechanikai alapokra építve. A konkrét mátrixelem kiszámolásához ismernünk kell az úgynevezett dipól közelítést, amelyet a következőben röviden tárgyalunk.

Dipól közelítés

Tekintsük az alábbi töltött részecskére vonatkozó Schrödinger egyenletet:

$$\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 \psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi, \quad (3.4.1)$$

ahol $\hat{\mathbf{p}}$ az impulzus-operátor, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ pedig a mágneses vektorpotenciál. Mivel a vektorpotenciál és az impulzus-operátor nem felcserélhető, ezért a négyzetre emelésnél körültekintően eljárva a következőt kapjuk:

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\psi + \frac{e}{2m}\{\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\}\psi + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A}^2\psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi, \quad (3.4.2)$$

ahol az antikommutátor értéke:

$$\{\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\}\psi = -2\frac{\hbar}{i}\mathbf{A}\nabla\psi + [\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]\psi = -2\frac{\hbar}{i}\mathbf{A}\nabla\psi + \frac{\hbar}{i}(\nabla\mathbf{A})\psi. \quad (3.4.3)$$

Ugyanakkor, ha Coulomb mértéket használunk, azaz megköveteljük, hogy $\nabla\mathbf{A} = 0$ és elhanyagoljuk 3.4.2-ben az $\mathbf{A}^2$ -es tagot, akkor a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\psi + \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\nabla\psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi. \quad (3.4.4)$$

Jól látható, hogy ez a töltetlen részecskére vonatkozó Schrödinger-egyenlet egy időtől függő taggal kiegészítve. Amennyiben elektronról beszélünk, akkor az időfüggő tag sokkal kisebb a többi taghoz képest, ezáltal kezelhető perturbációként. A perturbációszámítás elvégzéséhez azonban szükséges $\mathbf{A}$ konkrét alakja. Amennyiben fénnyel való gerjesztést vizsgálunk, akkor érdemes egy időtől és tértől periodikusan függő síkhullámot választani, ezt [16] alapján a térfüggő komponenszt leválasztva következőnek választjuk:

$$\mathbf{A}(t) = \frac{-i}{\omega} \sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}} e^{\pm i\omega t} \mathbf{P}, \quad (3.4.5)$$

ahol $\mathbf{P}$ a fény polarizációs vektora, ω a fény frekvenciája, I a fény intenzitása, ϵ_0 a vákuum dielektromos állandója, c pedig a fénysebesség.

Ez alapján a kezdő és végállapot közötti mátrixelem általánosan, bevezetve a hullámfüggvények $\mathbf{k}$ függését:

$$\mathcal{M}_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \langle \psi_f(\mathbf{k}_f) | \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \nabla | \psi_i(\mathbf{k}_i) \rangle. \quad (3.4.6)$$

Ide behelyettesítve az általunk választott vektorpotenciált [16] alapján könnyen belátható, hogy az átmenet mátrixeleme:

$$\mathcal{M}_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \frac{e\hbar}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}} e^{i(\omega_f - \omega_i \pm \omega)t} \langle \psi_f(\mathbf{k}_f) | \nabla | \psi_i(\mathbf{k}_i) \rangle \mathbf{P}. \quad (3.4.7)$$

Itt bevezethetjük az úgynevezett átmeneti dipólvektort, melynek definíciója:

$$\mathbf{D}_{fi} = \langle \psi_f(\mathbf{k}_f) | \nabla | \psi_i(\mathbf{k}_i) \rangle. \quad (3.4.8)$$

A továbbiakban ennek a vektornak a kiszámításával foglalkozunk, mivel ezen kívül gyakorlatilag a problémát megoldottuk és ennek ismeretében a mátrixelem a fentieket ismerve könnyen számolható.

Gerjesztés grafénben

A továbbiakban elhanyagoljuk ennek a vektornak a z irányú komponensét, mivel a megvilágítást általában felülről alkalmazzák, illetve a szakirodalomban is olvasható [16], hogy a z komponens értéke 0, amelyet mi is ellenőriztünk. A grafénben való gerjesztéshez ki kell számolni a fentebb definiált dipólvektort, amihez be kell illeszteni a (3.4.8) egyenletbe grafén hullámfüggvényére kapott képletet:

$$\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} (c_A^n \phi_A + c_B^n \phi_B), \quad (3.4.9)$$

ahol A és B jelöli a két atomot az elemi cellában. Ezt beillesztve a következő képletet kapjuk a dipólvektorra adott $\mathbf{k}_i$ kezdő és $\mathbf{k}_f$ kváziimpulzusvektorú végállapot között:

$$\mathbf{D}_{fi} = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} e^{i\mathbf{k}_i\mathbf{R}_j} e^{-i\mathbf{k}_f\mathbf{R}_{j'}} (c_A^i c_B^{f*} \langle \phi_B | \nabla | \phi_A \rangle + c_B^i c_A^{f*} \langle \phi_A | \nabla | \phi_B \rangle). \quad (3.4.10)$$

Itt jól látható, hogy hiányzik az azonos atomok pályái közötti tag, ennek oka, hogy egyszerű deriválással megkapható, hogy a p_z pályák deriváltja függ ϕ polárszög egy szögfüggvényétől, amelyet egy teljes periódusra integrálva 0-t kapunk. A továbblépéshez vegyük figyelembe, hogy bármely rácsvektor felírható két másik rácsvektor összegeként, azaz: $\mathbf{R}_{j'} = \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_n$, ezt behelyettesítve az előző egyenletbe a j -re való összegzést a következőre lehet visszavezetni végtelen nagy rács esetén:

$$\frac{1}{N} \sum_j e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)\mathbf{R}_j} = \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f). \quad (3.4.11)$$

Ez azt jelenti, hogy gerjesztés és kibocsátás is csak azonos $\mathbf{k}$ vektorú állapotok között lehetséges, ezért elég numerikusan kiszámolni minden olyan $\mathbf{k}$ -ra, amelyre a későbbiekben integrálni szeretnénk, ami nagyban lerövidíti a számolási időt. Ezt behelyettesítve a (3.4.10) egyenletbe a dipólvektorra a következőt kapjuk:

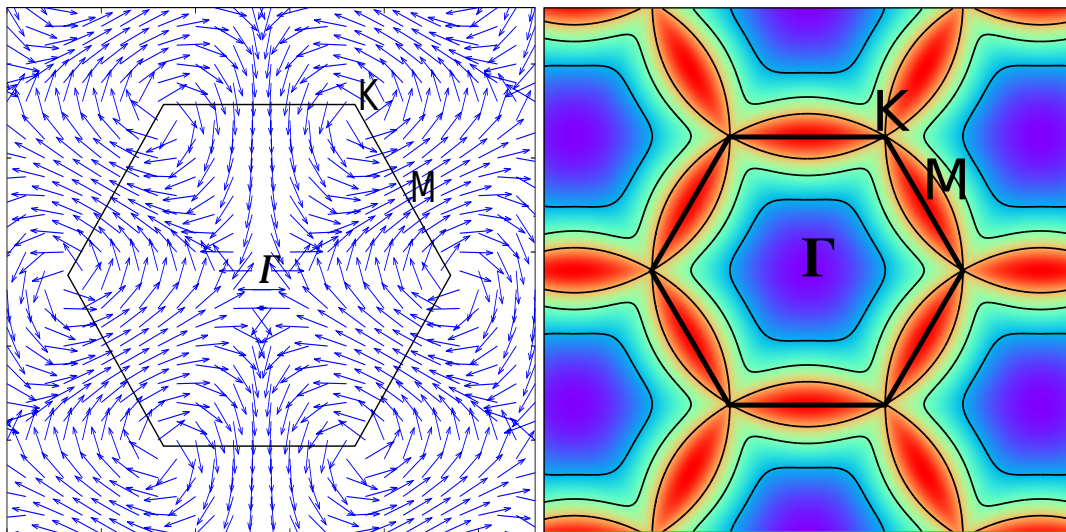
$$\mathbf{D}_{fi} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} (c_A^i(\mathbf{k}) c_B^{f*}(\mathbf{k}) \langle \phi_B | \nabla | \phi_A \rangle + c_B^i(\mathbf{k}) c_A^{f*}(\mathbf{k}) \langle \phi_A | \nabla | \phi_B \rangle). \quad (3.4.12)$$

Az utolsó feladat a számolás elvégzéséhez, hogy kiszámoljuk a $\langle \phi_A | \nabla | \phi_B \rangle$ vektort. Erről könnyen belátható, hogy arányos lesz a két atomot összekötő $\mathbf{r}'$ vektorral, hossza pedig csak a két atom távolságától függ, illetve valós. Az integrált kiszámítva és a fenti összegzést elvégezve pedig megkapjuk a gerjesztést azaz egy elektron valencia sávból a vezetési sávba való gerjesztés és a kibocsátás, azaz a vezetési sávba a valencia sávba érkezés dipólvektorát, amelyet felhasználva megkapjuk a szükséges mátrixelemeket:

$$\mathcal{M}_{fi} \propto \frac{\mathbf{PD}}{\varepsilon_l}. \quad (3.4.13)$$

Ugyanakkor ahhoz, hogy a számolás eredménye jól szemléltethető és ezáltal könnyen ellenőrizhető legyen definiáljuk a következő, a szakirodalomban oszcillátor erősségnek nevezett mennyiséget:

$$O(\mathbf{k}) = \sqrt{D_{cv} D_{cv}^*}, \quad (3.4.14)$$



3.8. ábra. Normált dipólvektorok és az oszcillátorerősség grafénben

ahol D_{cv} a gerjesztéskor használatos dipólvektort jelöli, emellett ábrázolható a normált dipólvektorok iránya is, ezeket az ábrákat tartalmazza a 3.8 ábra.

3.4.2. Elektron-fonon mátrixelem

A Raman-spektrumban minden esetben legalább egy fonon keletkezik, vagy nyelődik el, ezért fontos meghatározni az elektronok és a fononok közötti csatolás (szaknyelvben electron-phonon coupling) operátorát és kiszámítani annak mátrixelemeit a megfelelő kezdő és végállapot között. A következőben ennek a levezetését mutatjuk be, amely során nagyban támaszkodtunk [16] és [17]-ra.

A számolás során felhasználjuk a jól ismert Born–Oppenheimer-közelítést, miszerint az atommagok sokkal lassabban mozognak az elektronoknál, emiatt elég megoldani álló magok esetén a Schrödinger egyenletet az elektronokra, majd a magok mozgását az elektronok hullámfüggvényének ismeretében egy effektív potenciálban oldjuk meg, ennek részletes leírása megtalálható [18]-ben. Rezgések esetén azonban a magok mozgását is figyelembe kell venni a megoldásnál, ezt kis amplitúdók esetén [17] alapján az alábbi potenciállal tudjuk figyelembe venni:

$$V_D(\mathbf{r}, t) = - \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{\sigma=A,B} \sum_{v=1}^6 \sum_{\mathbf{q}} A_{\rho}^v(\mathbf{q}) \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\sigma}^j) \mathbf{S}_{\sigma}^v(\mathbf{R}_{\sigma}^j, \mathbf{q}) e^{\pm i\omega_v(\mathbf{q})t}. \quad (3.4.15)$$

Itt j a rácsban található atomokra, σ az elemi cellában levő két nem ekvivalens atomra, míg v a fonon sávindexekre való összegzést jelenti, illetve ρ az abszorpció (+), illetve emisszió (−) között tesz különbséget. Emellett bevezetjük A_{ρ}^v -t a rezgés amplitúdójára, v az úgynevezett atomi deformációs potenciál, ω_v a rezgés frekvenciája, $\mathbf{S}$ pedig a fentebb már bevezetett fonon sajátmódus.

Mielőtt továbblépünk foglalkozzunk a rezgés amplitúdójával, ugyanis a szélső helyzetben a teljes energia potenciális energia lesz, azaz $k(A_\rho^v)^2/2 = \hbar\omega_v$, ahol $k = m\omega_v^2$ rugóállandó, ebből megkapható az amplitúdó [16] alapján:

$$A_\rho^v = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_v(\mathbf{q})N}}, \quad (3.4.16)$$

ahol m a szénatom tömege, ezután könnyen felírhatjuk az adott kezdő és végállapot közötti mátrixelemet egy $\mathbf{q}$ kváziimpulzusú fonon abszorpciójára, illetve emissziójára:

$$\mathcal{M}_\rho^{fi,v}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = - \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{\sigma=A,B} \sum_{v=1}^6 \langle \psi_{\mathbf{k}_f,f} | A_\rho^v(\mathbf{q}) \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\sigma^j) \mathbf{S}_\sigma^v(\mathbf{R}_\sigma^j, \mathbf{q}) | \psi_{\mathbf{k}_i,i} \rangle. \quad (3.4.17)$$

Ide behelyettesítve a grafén elektronjára vonatkozó hullámfüggvény 3.4.9-ben szereplő alakját, akkor [16] alapján belátható, hogy az átmenet mátrixeleme:

$$\mathcal{M}_\rho^{fi,v}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = - \sum_{l,l',s,s',\sigma} A_\rho^v(\mathbf{q}) c_{s'}^{f*}(\mathbf{k}_f) c_s^i(\mathbf{k}_i) \exp(i\mathbf{r}_{ls}^\sigma \mathbf{k}_i) \exp(-i\mathbf{r}_{l's'}^\sigma \mathbf{k}_f) \mathbf{S}_\sigma^v(\mathbf{q}) \mathbf{m}_D(\mathbf{r}_{l's'}^\sigma, \mathbf{r}_{ls}^\sigma), \quad (3.4.18)$$

ahol s, s', σ a két nem ekvivalens atomra való összegzést jelenti egy elemi cellán belül, míg l, l' az elemi cellákra való összegzést jelenti, illetve $\mathbf{r}_{ls}^\sigma$ jelöli a σ atomot az l -ik elemi cellában található s atommal összekötő vektort emellett bevezettük az úgynevezett atomi deformációs vektort:

$$\mathbf{m}_D(\mathbf{r}_{l's'}^\sigma, \mathbf{r}_{ls}^\sigma) = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l's'}^\sigma) \nabla v(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ls}^\sigma) d\mathbf{r}. \quad (3.4.19)$$

3.4.3. Hibán való szóródás mátrixeleme

Láttuk, hogy több olyan folyamat is lehetséges, ahol az elektron, vagy a lyuk szóródik egy hibán és így egy fononnal való kölcsönhatás után rekombinálódhatnak. Három különböző típusú hibát veszünk figyelembe [15] alapján: on-site-hibát és a hopping-hibát.

Az on-site hiba esetén az egyik atomnak a rácsban megváltozik az energiasávszerkezet számolásakor fellépő egyik paraméter δV_0 -al, amellyel például egy szén atomhoz kötött hidrogénatomot tudunk modellezni, ennek a mátrixeleme [15] alapján:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}'} | V_{on} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\delta V_0}{2}. \quad (3.4.20)$$

A hopping-hiba esetén két első szomszéd atom közötti hopping-paraméter változik meg δt_1 -el, ezzel bármilyen olyan változást tudunk figyelembe venni, amely megváltoztatja a szén-szén kötést a grafénben, ennek mátrixeleme:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}'} | V_{hopp} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\delta t}{2} (\Phi^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + \Phi(\mathbf{k}') e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{R}_1}), \quad (3.4.21)$$

ahol $\Phi(\mathbf{k}) = c_B^c/c_A^c$, ahol c_A^c , c_B^c a vezetési sávban levő hullámfüggvény együtthatói.

3.5. Lokális mechanikai feszültség, mint hibán való szóródás

A következőkben átvesszük, hogy a lokális benyomódás miatt milyen szórópotenciál alakul ki a grafén felületén, illetve ennek milyen következményei lesznek a Raman-spektrumra.

3.5.1. Pszeudopotenciálok és a lokális feszültség kapcsolata

Az irodalomban ismert, hogy a grafén felületén keletkezett lokális mechanikai feszültség olyan hatással van az anyagra, mintha a benne levő elektronokra egy vektor és egy skalárpotenciál hatna. Az effektus onnan származik, hogy a lokális feszültség hatására megváltozik az elektron-fonon kölcsönhatás, aminek eredményeképpen jön létre ez az effektív hatás. Azonban ennek a levezetése nem képezi szerves részét ennek a munkának, ezért hosszúsága miatt itt nem szerepel, de megtalálható az irodalomban [7][8], illetve akár szimmetria megfontolásokból is levezethető [19]. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy [19] alapján ez nem általánosítható akármilyen szilárd testre, csak akkor működik ez a közelítés, ha a Fermi-szint közelében az elektronok diszperziós relációja lineáris.

A potenciálokat ezek után könnyedén származtathatjuk a lokális elmozdulásokból:

$$A_x = \beta \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) = \beta(u_{xx} - u_{yy}), \quad (3.5.1)$$

$$A_y = -2\beta \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) = -2\beta u_{xy}, \quad (3.5.2)$$

$$V = \beta' \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) = \beta'(u_{xx} + u_{yy}), \quad (3.5.3)$$

ahol $u_{x,y}$ az x, y irányú elmozdulás a nyújtatlan helyzethez képest, β és β' pedig elméletileg becsülhető [20].

3.5.2. Lassan változó vektor- és skalárpotenciálon való szóródás

A 2.4.1-es részben megvizsgáltuk egy térben állandó vektorpotenciál hatását a grafénre és megállapítottuk azt a tényt, miszerint csak olyan átmenet mehet végbe, ahol a gerjesztett elektron és lyuk $\mathbf{k}$ vektora megegyezik. Azonban ha egy térben az atomi távolságokhoz képest lassan változó potenciált veszek, akkor lehetséges, hogy egy elektron, vagy lyuk egy adott $\mathbf{k}$ állapotból átszóródjon egy másik $\mathbf{k} \pm \mathbf{q}$ állapotba. Ehhez hasonlóan ha egy szintén térben lassan változó skalárpotenciált veszek, akkor ott is előfordulhat hasonló eset. Mivel egy benyomódás által keltett feszültség létrehoz egy pseudo-vektorpotenciált, és egy skalárpotenciált, ezért ennek a kettőnek az együttes hatását veszem most figyelembe, azaz a perturbáló Hamilton-operátor a következő lesz:

$$H_{int,def} = g\nabla\mathbf{A}(\mathbf{r}) + g'V(\mathbf{r}), \quad (3.5.4)$$

ahol g és g' egy kísérletileg mérhető szám, amelyet úgy veszek, hogy $\mathbf{A}$ és V dimenziótlanak legyenek. Ennek az operátornak a mátrixelemét véve két különböző $\mathbf{k}$ és $\mathbf{k}'$ vektorú elektron, vagy lyuk állapot között:

$$\langle \mathbf{k}' f | H_{int,def} | \mathbf{k} f \rangle = \sum_{l,l',s,s'} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l - \mathbf{k}'\mathbf{R}_{l'})} c_{s',f}^*(\mathbf{k}') c_{s,f}(\mathbf{k}) \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'} - \mathbf{r}_{s'}) H_{int,def}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_s). \quad (3.5.5)$$

Itt először elvégeztem a kijelölt integrált feltéve, hogy a potenciálok lassan változnak atomi szinten, így nem változnak azon az integrálási tartományon, ahol az atomi hullámfüggvények értékei nagyok, ezért kivihetők az integrálás alól, mivel közelíthetők a két atom közötti felezőponton felvett értékükkel:

$$g\mathbf{A} \left(\frac{\mathbf{R} + \mathbf{R}'}{2} \right) \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \nabla \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}') + g'V \left(\frac{\mathbf{R} + \mathbf{R}'}{2} \right) \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'). \quad (3.5.6)$$

Ezután kihasználtam, hogy az vektorpotenciált szorzó tag a ∇ mátrixeleme a hullámfüggvény szimmetriája miatt megegyezik az x és y irányú deriválásra, illetve azonos helyen levő állapotok között zérus, míg az első szomszédok között véges $m_{opt}\Delta\mathbf{r}$ értéket vesz fel (ahol $\Delta\mathbf{r}$ a két atomot összekötő vektor), viszont a második, és távolabbi szomszédok között már jó közelítéssel zérus [16] alapján. Ehhez hasonlóan a skalárpotenciált szorzó tag jól láthatóan a hullámfüggvények közötti átfedési integrál, amelyről ismert, hogy azonos helyen levő hullámfüggvények között 1, első szomszédok között s , míg a távolabbi szomszédok között jó közelítéssel zérus, amelyet az irodalomban több helyen is ismertetnek [16][21][22]. Mivel hasonló tagok lépnek fel az összegzés során a skalár, és vektorpotenciál számításánál, de a skalárpotenciálban fellép az azonos atomi hullámfüggvények közötti egységnyi átfedés, ezért először a skalárpotenciált tartalmazó tagot vizsgálom:

$$s \sum_{l,l',s,s',i} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l - \mathbf{k}'\mathbf{R}_{l'})} c_{s',f}^*(\mathbf{k}') c_{s,f}(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{R}_{l'} + \mathbf{r}_{s'} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_s - \mathbf{c}_i) V \left(\frac{\mathbf{R} + \mathbf{R}'}{2} \right) \quad (3.5.7)$$

$$+ \sum_{l,l',s,s'} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l - \mathbf{k}'\mathbf{R}_{l'})} c_{s',f}^*(\mathbf{k}') c_{s,f}(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{R}_{l'} + \mathbf{r}_{s'} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_s) V \left(\frac{\mathbf{R} + \mathbf{R}'}{2} \right),$$

ahol $\mathbf{c}_i$ az első szomszédokat összekötő 3 vektor. Ezután elvégezve az összegzést l' -re és s,s' -re, illetve alkalmazva a $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \pm\mathbf{q}$:

$$s \sum_{l,i} e^{\pm i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k}\mathbf{c}_i} (c_{A,f}^*(\mathbf{k}') c_{B,f}(\mathbf{k}) + c_{B,f}^*(\mathbf{k}') c_{A,f}(\mathbf{k})) V(\mathbf{R}) \quad (3.5.8)$$

$$+ \sum_l e^{\pm i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} (c_{A,f}^*(\mathbf{k}') c_{A,f}(\mathbf{k}) + c_{B,f}^*(\mathbf{k}') c_{B,f}(\mathbf{k})) (\mathbf{k}) V(\mathbf{R}).$$

Ezután definiálom $V(\mathbf{q})$ -t, $u(\mathbf{k})$ és $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ -t:

$$V(\pm\mathbf{q}) = \sum_l e^{\pm i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} V(\mathbf{R}) \quad (3.5.9)$$

$$u(\mathbf{k}) = \sum_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{c}_i}, \quad (3.5.10)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \sum_i \mathbf{c}_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{c}_i}, \quad (3.5.11)$$

amivel a teljes átmeneti mátrixelem, $V(\pm\mathbf{q})$ -hoz hasonlóan definiálva $\mathbf{A}(\pm\mathbf{q})$ -t:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' f | H_{int, def} | \mathbf{k} f \rangle = & \quad (3.5.12) \\ = g' V(\pm\mathbf{q}) & [c_{A,f}^*(\mathbf{k}') c_{A,f}(\mathbf{k}) + c_{B,f}^*(\mathbf{k}') c_{B,f}(\mathbf{k}) + su(\mathbf{k}) (c_{A,f}^*(\mathbf{k}') c_{B,f}(\mathbf{k}) + c_{B,f}^*(\mathbf{k}') c_{A,f}(\mathbf{k}))] + \\ + g \mathbf{A}(\pm\mathbf{q}) m_{opt} \mathbf{v}(\mathbf{k}) & (c_{A,f}^*(\mathbf{k}') c_{B,f}(\mathbf{k}) + c_{B,f}^*(\mathbf{k}') c_{A,f}(\mathbf{k})). \end{aligned}$$

3.5.3. Első el nem tűnő korrekciók a szórási mátrixelemhez

Az előző részben feltételeztem, hogy a vektor, illetve skalárpotenciálok állandónak tekinthetők atomi szinten. Azonban nagyon keskeny benyomódások esetén ez már nem tekinthető így, mivel már atomi szinten is változhat a potenciál, ezért most megvizsgálom azt az esetet, hogyha nem konstansnak tekintjük ezeket a potenciálokat. Kézenfekvő, hogy ekkor vegyük a két potenciál Taylor-sorát az egyik atom körül, amiről most feltesszük, hogy az origóban van:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(0) + r_i \partial_i \mathbf{A}(0) + \frac{r_i r_j}{2} \partial_i \partial_j \mathbf{A}(0) + \dots, \quad (3.5.13)$$

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + r_i \partial_i V(0) + \frac{r_i r_j}{2} \partial_i \partial_j V(0) + \dots, \quad (3.5.14)$$

ahol i, j -re összegezzük. A Taylor sorban viszont megálltam a második tagnál, mivel ahogyan azt be is látom a későbbiekben, elégséges eddig elmenni, hogy az első el nem tűnő korrekciót belevegyük a számolásba.

Skalárpotenciál korrekciója

Először a skalárpotenciál sorfejtéséből származó korrekciókat tekintem, amihez szükség van két hullámfüggvény közötti mátrixelemre:

$$\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | V(\mathbf{r}) | \phi(\mathbf{r}) \rangle, \quad (3.5.15)$$

amibe beírva az előbbi sorfejtést:

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) V(0) \phi(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) r_i \partial_i V(0) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) r_i r_j \partial_i \partial_j V(0) \phi(\mathbf{r}). \quad (3.5.16)$$

Ebből az összegből az első tagot már figyelembe vettem az előző részben, mivel ez felel meg a konstans potenciál közelítésnek. A második tagból pedig kihozható a $\partial_i V(0)$ tag és észrevehető, hogy $V(\mathbf{r})$ nem függ z -től, így áttérhetünk polárkoordinátákba, amiből könnyen belátható, hogy az integrál értéke zérus, mivel az ilyenkor fellépő polárszög szerinti integrálban attól függően, hogy r_i x , vagy y koordináta csak $\cos(\varphi)$, vagy $\sin(\varphi)$ szerepel és a hullámfüggvényben nincs polárszög függés, mivel a hidrogénatom $2p_z$ pályáit vettük, így ezt teljes periódusra integrálva az integrál

értéke zérus lesz.

Azonban a Taylor sorból a második tagot véve már nem lesz zérus az integrál értéke, mivel ilyenkor az $r_i r_j$ -ben lévő polárszög szerinti integrálban már lehet $\sin^2(\varphi)$, vagy $\cos^2(\varphi)$, amelyeket teljes periódusra integrálva az integrál értéke π lesz. A fennmaradó integrál a következő lesz:

$$J(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi a^5} = \int d\mathbf{r} d\theta r^2 \sin(\theta) \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) r^2 \sin^2(\theta) \phi(\mathbf{r}), \quad (3.5.17)$$

ahol a a Bohr sugár $Z=4$ -re, ennek az integrálnak az értékét numerikusan számoltam ki. Ezt elvégezve pedig azt kaptam, hogy azonos atomokra ($|\mathbf{R}| = 0$) az integrál értéke 0, illetve a következő eredményeket kaptuk az első szomszédokra ($|\mathbf{R}| = 1,42\text{\AA}$), és a másodsomszédokra ($|\mathbf{R}| = 1,42\sqrt{3}\text{\AA}$):

$$J(\text{első szomszéd}) = 0,0247\text{\AA}^2 \quad J(\text{másodsomszéd}) = 0,0007\text{\AA}^2 \quad (3.5.18)$$

Ezt a kettőt összehasonlítva látható, hogy a másodsomszédok járuléka kevesebb mint 3%-a az első szomszédok járulékának. Ugyanakkor összevetve a konstans skalárpotenciális esetben az első szomszédok közötti kölcsönhatást meghatározó átfedési integrál értékével az itt kapott első szomszédok közötti értéket azt kaptam, hogy ez az átfedési integrálnak a 20%-a. Ebből jól látható, hogy ezt a korrekciót figyelembe kell venni, így a következő feladat az, hogy meghatározzam $\partial_i \partial_j V(\mathbf{r})$ Fourier transzformáltját. Ugyanakkor ismerve a Fourier-transzformáció tulajdonságait, könnyen belátható a következő:

$$\mathcal{F}[(\partial_x^2 + \partial_y^2)V(x,y)] = -(q_x^2 + q_y^2)V(\mathbf{q}) \quad (3.5.19)$$

ahol $\mathcal{F}[\]$ jelöli a Fourier-transzformációt és $V(\mathbf{q})$ a $V(\mathbf{r})$ Fourier transzformáltja.

Vektorpotenciál korrekciója

A nem konstans vektorpotenciál által adott korrekció kiszámolásához a következő integrált vettem:

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \left[r_i \partial_i \mathbf{A}(0) + \frac{r_i r_j}{2} \partial_i \partial_j \mathbf{A}(0) \right] \nabla \phi(\mathbf{r}). \quad (3.5.20)$$

Itt jól látszik, hogy mindenféleképpen szükséges kiszámolni a hullámfüggvény deriváltját, amelyet könnyen el lehet végezni az x és y irányok esetén:

$$\partial_j \phi(\mathbf{r}) = r_j \psi(r, \theta). \quad (3.5.21)$$

Ebben látható, hogy expliciten függ r_j -től, amit ki is emeltünk, ezt beírva az integrál a következő lesz:

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \left[r_i r_k \partial_i A_k(0) + \frac{r_i r_j r_k}{2} \partial_i \partial_j A_k(0) \right] \nabla \psi(\mathbf{r}). \quad (3.5.22)$$

Hasonlóan a skalárpotenciál korrekciójánál leírt esetben itt is belátható, hogy az első tag csak akkor fog járulékot adni, amikor $i = j$, ekkor az integrál:

$$K(\mathbf{R}) = \frac{1}{32a^5} \int d\mathbf{r} d\theta r^2 \sin(\theta) \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) r^2 \sin^2(\theta) \psi(\mathbf{r}). \quad (3.5.23)$$

Ezt szintén ki lehet integrálni numerikusan, amelyet elvégezve a következő eredményeket kaptuk:

$$K(\text{első szomszéd}) = 0,0013 \quad K(\text{másodszomszéd}) = -0,000077 \quad (3.5.24)$$

Ezeket összehasonlítva látható, hogy az első és másodszomszédok közötti csatolások aránya kisebb mint 6% így itt szintén lehet csak az első szomszédokat figyelembe venni, míg a másodszomszédokat ebben az esetben is el lehet hanyagolni. Ugyanakkor összevetve a konstans vektorpotenciál közelítés erősségére kapott m_{opt} értékével az arány kisebb mint 0,2%, azaz ez a korrekció a mi esetünkben már elhanyagolható.

A sorfejtésben a második tagról pedig könnyen belátható, hogy értéke zérus, mivel ezt a tagot meghatározó integrálban három koordináta szorzata van, amelyek csak x,y koordináták lehetnek, mivel $A_z = 0$ és $\mathbf{A}(x,y)$. Ezekből belátható, hogy áttérve polárkoordinátákra, csak olyan szorzat hozható ki belőle, amit a polárszög szerint integrálva az eredmény zérus lesz.

Konklúzióként azt mondható el, hogy a skalárpotenciálon való szóródás számolásához nem elég a konstans értékkel való közelítés, hanem kell a Taylor sorból az első tag. Ezzel ellentétben a vektorpotenciálon való szóródáshoz elegendő a konstans potenciál közelítés és a korrekciók kicsik ehhez képest az általunk vizsgált tartományban.

3.5.4. Benyomódás okozta potenciál

A továbbiakban az előző részben kiszámolt mátrixelemben fellépő $V(\pm\mathbf{q})$ -t és $\mathbf{A}(\pm\mathbf{q})$ -t számolom ki egy egyszerű benyomódásra. Feltéve, hogy a benyomódások jól közelíthetők Gauss-görbékkel, a benyomódás miatt létrejövő z irányú elmozdulás:

$$u_z(x,y) = h e^{-\frac{x^2+y^2}{a^2}}, \quad (3.5.25)$$

ahol $\sqrt{2}a$ a benyomódás félértékszélessége, h -t pedig 1 nm-nek vettük. Mivel a benyomódás feltelezésünk szerint hengersizmetrikus, ezért használhatjuk a következő közelítő képletet:

$$u_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j}{r^2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} \right)^2, \quad (3.5.26)$$

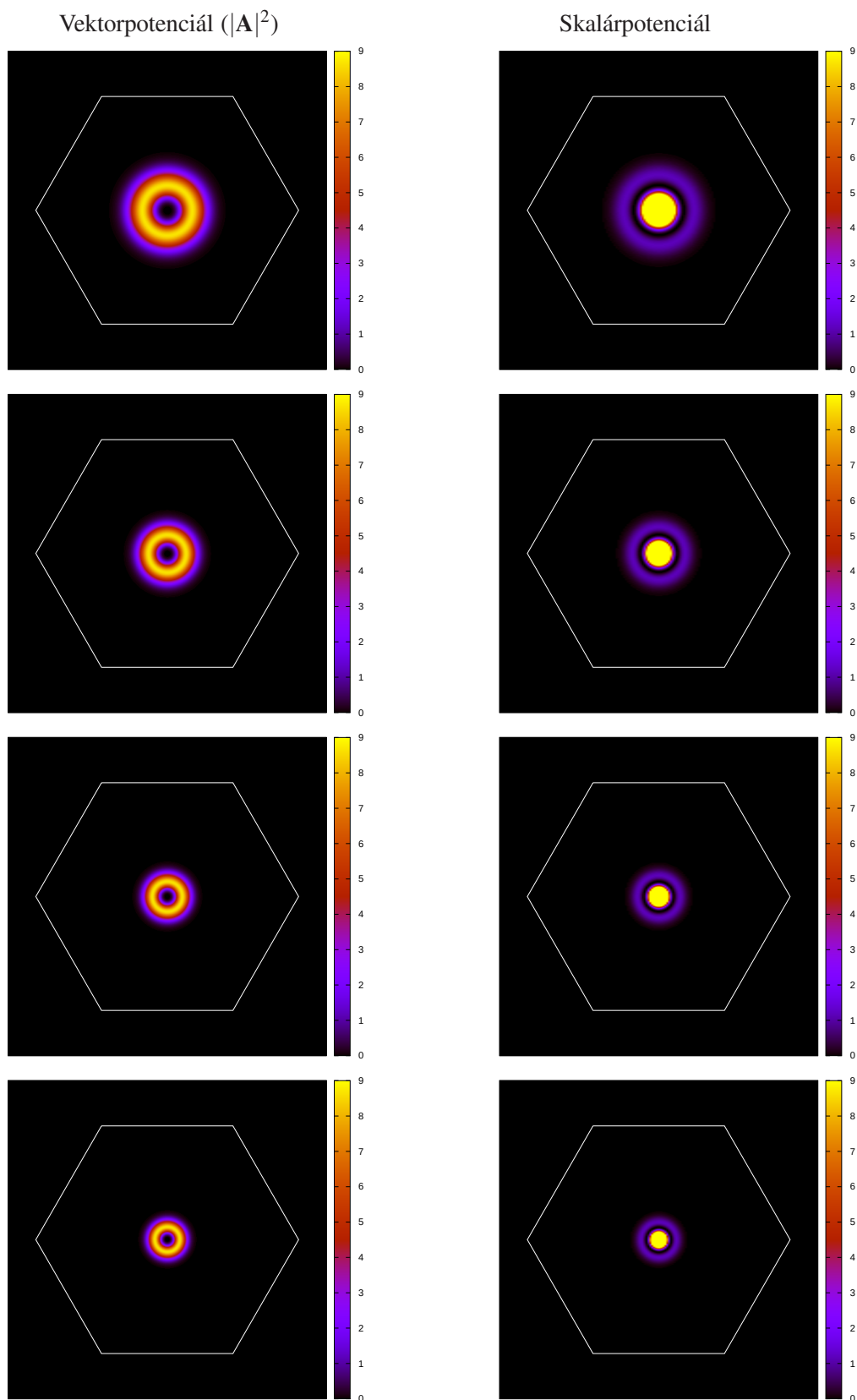
ahol $r = x^2 + y^2$ és $\mathbf{r}_i$ a megfelelő komponensek. Ezzel könnyen kiszámolhatók a vektor és skalárpotenciálok értékei:

$$A_x(\mathbf{r}) = \beta \frac{2}{a^4} h^2 e^{-2\frac{x^2+y^2}{a^2}} (x^2 - y^2) \quad (3.5.27)$$

$$A_y(\mathbf{r}) = -\beta \frac{4}{a^4} h^2 e^{-2\frac{x^2+y^2}{a^2}} xy \quad (3.5.28)$$

$$V(\mathbf{r}) = \beta' \frac{2}{a^4} h^2 e^{-2\frac{x^2+y^2}{a^2}} (x^2 + y^2) \quad (3.5.29)$$

Ezután, hogy kiszámíthassuk $V(\pm\mathbf{q})$ -t és $\mathbf{A}(\pm\mathbf{q})$ -t, elhagytam a diszkrét összegzést és folytonos integrálra tértem át, amellyel könnyebben tudunk számolni, bár elveszítjük ezeknek a reciprok-térbeli periodicitását, ugyanakkor csak az első Brillouin-zónára integrálunk, így ez nem okoz túl



3.9. ábra. Vektor és skalárpotenciál benyomódás félértékszélességétől való függése felülről lefelé 6 nm-12 nm-es tartományban 2 nm-ként lépve $h=1$ nm-re

nagy hibát.

Az így kapott Fourier-transzformációt már könnyen el lehet végezni, ezért részletes számolást mellőzve az eredmény:

$$V(\mathbf{q}) = -\frac{\beta' h^2}{32} e^{-\frac{a^2 q^2}{8}} (a^2 q^2 - 8) \quad (3.5.30)$$

$$A_x(\mathbf{q}) = \frac{\beta a^2 h^2}{32} e^{-\frac{a^2 q^2}{8}} (q_y^2 - q_x^2) \quad (3.5.31)$$

$$A_y(\mathbf{q}) = \frac{\beta a^2 h^2}{16} e^{-\frac{a^2 q^2}{8}} q_x q_y \quad (3.5.32)$$

Ezt behelyettesítve a 3.5.12 egyenletbe megkaptuk a hibaszórási mátrixelemet. Megjegyzendő az a tény, hogy a pontos elméleti számolásokból bebizonyítható, hogy csak akkor jelennek meg ilyen jellegű potenciálok, ha az elmozdulás függ mind az x mind az y koordinátától, ha ez nem teljesül, akkor nem a potenciálok értéke 0 lesz.

Jól látható, hogy ez a potenciál nagyban függ a benyomódás félértékszélességétől, azonban 6 nm körüli félérték-szélességű csúcsoknál benyomódások esetében az átadott kváziimpulzus, vagyis a $\mathbf{q}$ függvényében Γ pont környékén lesz nagy értéke, amíg a K pont környékén kis értéket fog felvenni, ahogyan azt a 3.9 mutatja. Emellett az is jól látható, hogy minél szélesebb a benyomódás, annál kisebb $\mathbf{q}$ vektoroknál lesz nagy valószínűséggel szórás.

4. fejezet

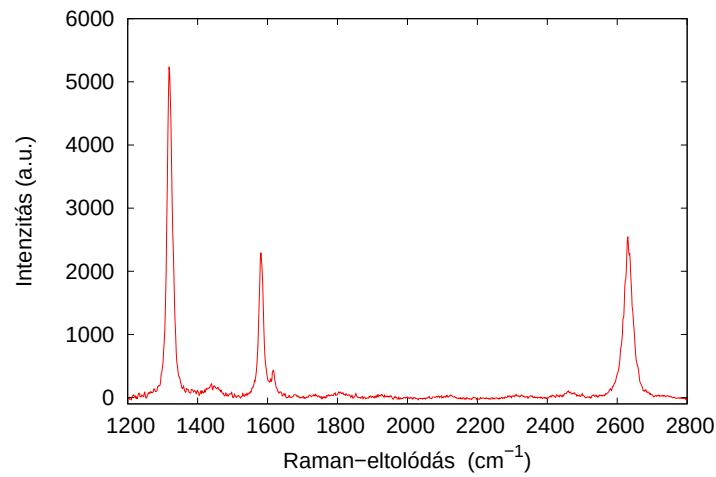
A feszültségmentes grafén Raman-spektruma

A feszültségmentes grafén Raman-spektrumában négy jellegzetes csúcs található, amelyeken felül természetesen vannak még alacsonyabb intenzitású csúcsok, amelyekkel jelen munkában nem foglalkozunk, mivel a mérési pontosságunkon kívül esnek ezeknek az észlelése. A számolásokban a négy jelentős csúcs közül egy csúcsot elhanyagolunk, mivel az úgynevezett 2D csúcs, a D csúcs felharmonikusa kiesik a vizsgált tartományból, mivel kétfononos folyamatok eredménye és ebben a munkában ezekkel a folyamatokkal nem foglalkozunk, így mostantól a maradék három csúcs tulajdonságait vesszük végig.

4.1. Hibamentes grafén Raman-spektruma

A három egyfononos folyamatból származó csúcs közül egy csúcs a grafénra, illetve az összes széntartalmú sp^2 , vagy sp^3 hibridre jellemző úgynevezett G csúcs. Ez olyan folyamat eredménye, ahol Γ ponti fonon keletkezik, így ez a csúcs nem érzékeny a gerjesztő lézer energiájára. Ugyanakkor a kísérletek azt mutatják, hogy grafén esetén jól jelzi a globális mechanikai feszültséget, azaz azt az esetet, amikor az egész rács meg van nyújtva. Fontos kihangsúlyozni, hogy jelen munkában nem ilyen feszültségeket vizsgálunk, hanem azt az esetet, amikor a feszültség csak a rács egy kis részére hat és viszonylag gyorsan lecseng. Globális feszültség hatására ismert, hogy a G csúcs felhasad két csúcsra, a felhasadás mértéke pedig arányban áll a feszítés, vagy a relatív hosszváltozással. Azonban ehhez a fonon-spektrum számolását kell módosítani úgy, hogy hozzáadunk egy külső feszültséget tartalmazó tagot, de mivel ez nem tartozik az ebben a munkában vizsgált jelenségekhez, ezért ezeket a számolásokat elhanyagoljuk.

Ugyanakkor ahhoz, hogy össze tudjuk hasonlítani a kísérletekben mért értékekkel az általunk számolt értékeket szükséges a G csúcs számítása, mivel ez az irodalomban használatos szokásos normálási faktor, ezt azonban a többi számolástól eltérően végezzük el, melyet a következőkben



4.1. ábra. A grafén mért Raman-spektruma

tárgyalunk. A Raman-folyamatok között megkülönböztetünk úgynevezett rezonáns és nem rezonáns folyamatokat. A nem rezonáns folyamatokat az úgynevezett Placzek-közelítésben tárgyaljuk, melynek eredménye [23][24] alapján:

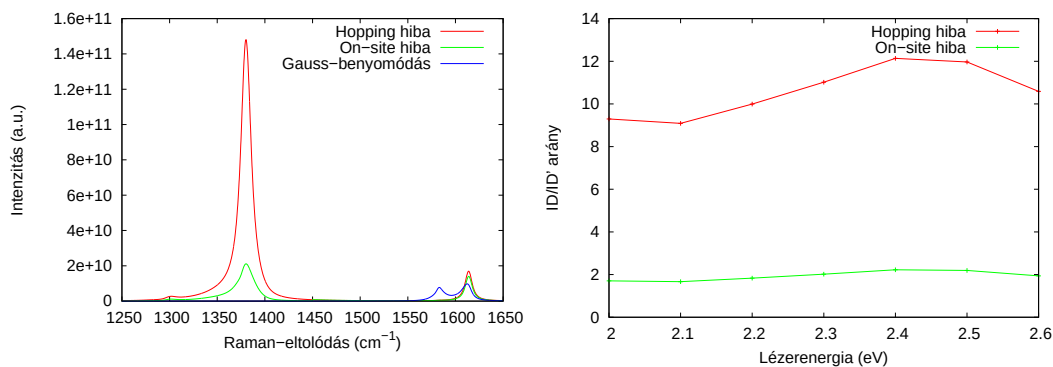
$$I_{\text{Stokes}} \propto \frac{(\omega_l - \omega_v)^4}{\omega_v} \left| \frac{\partial \chi_{ab}}{\partial \mathbf{u}(\mathbf{v})} \right|^2, \quad (4.1.1)$$

ahol ω_l a gerjesztő lézerenergia, ω_v a gerjesztett fonon frekvenciája, $\chi_{ab}(\mathbf{v})$ az elektron-polarizációs tenzor, $\mathbf{u}$ pedig a kiválasztott fonon normálmódus. A csúcsok alakját pedig tökéletes Lorentz-görbékkel közelítjük, amely a kísérletek alapján jó közelítés.

4.2. Hibából eredő Raman-spektrum

A fentebb említett négy fő csúcsból kettőt okoz a rácshibákon való szóródásból származó Raman-szórás, ezeket nevezzük D és D' sávnak. Ezeknek a sávoknak az intenzitásának az aránya jellemző az adott hibára, mivel más $\mathbf{q}$ -val rendelkező fononokból származnak. A D sávba azok a fononok adnak járulékot, melyek a K pont környékéről jönnek, (természetesen az energiamegmaradás lesz az ami megszabja, hogy pontosan milyen $\mathbf{q}$ -val gerjeszthetők fononok a rendszerben) azaz ebben az esetben a Dirac-kúpon keletkező elektron-lyuk pár egyike átugrik a szomszédos Dirac-kúpra a fonon kibocsátás következtében, ezután vagy ez visszaugrik, vagy a pár másik tagja utánaugrik egy hibán való szóródás következtében, majd ezután rekombinálódnak. Ehhez jól láthatóan olyan potenciál kell, amely képes nagy $\mathbf{q}$ -val való szórásra.

Az utolsó csúcs a D' az D-vel ellentétben nem nagy $\mathbf{q}$ -val való szórást igényel, mivel ebbe olyan fononok adnak járulékot, melyek a Γ körül származnak. Erről könnyen belátható, hogy olyan potenciál okozhatja, amely lassan változik, mint például egy töltés tere amelyet nem messze helyezzünk el a grafén síktól, vagy a korábban említett benyomódások okozta vektor és skalárpotenciál



4.2. ábra. Különböző hibák okozta Raman-spektrum (bal) és a két hiba okozta csúcs arányának lézerenergiától való függése on-site és hopping hibákra (jobb)

való szóródás. Ebből is jól látható, hogy a hiba jellege (pontosabban az általa létrehozott potenciál jellege) határozza meg a két hiba által létrejövő csúcs intenzitásának arányát, mivel a D és a D' csúcs teljesen más jellegű hibára érzékeny, a továbbiakban ezeknek a szokásos hibaarányát vizsgáljuk a 2.4.3 részben leírt hibákra.

Először tekintsük az úgynevezett on-site hibát, azaz azt az esetet amikor a potenciálon való szóródás nem függ az átadott rácsimpulzustól. Ebben az esetben a két csúcshoz tartozó folyamatok ugyanakkora súllyal szerepelnek az amplitúdókban, azaz a Raman-spektrumban is. Kiszámolva a spektrumot azt lehet észrevenni, hogy a D és D' csúcsok intenzitása majdnem azonos, bár a pontos arány $ID/ID' \sim 1,5$ körül mozog, ahogy a 4.2 ábra is mutatja. Ez azonban nem felel meg a pont-hibákra kísérletekben tapasztalt $ID/ID' \sim 10$ értéknek, tehát nem ez a szokásos hiba ami okozza a D és D' csúcsokat.

A másik jellemző hiba az úgynevezett hopping hiba, ami az on-site hibához hasonlóan annak felel meg, hogy ponthibákat helyezünk el a grafén síkon, azonban ezzel nem a síkhoz kötött atomokat, hanem a vakanciákat, vagy a rácsszéleket lehet figyelembe venni. Ennek a hibának a mátrixeleme különbséget mutat az előző esettel, hiszen itt függ az átadott $\mathbf{q}$ -tól. Kiszámítva a Raman-spektrumot erre a hibára a kísérletekkel jól egyező arányt kapunk a D és D' intenzitásának arányára, amint azt a 4.2 ábra mutatja, azaz jól láthatóan a kísérleti tapasztalatok és az elméleti jóslat is jóval nagyobb D intenzitást adnak mint a D' csúcs intenzitást.

Az általam végzett számolások eredményeképpen kapott Raman-spektrumot és $\mathbf{q}$ eloszlást mutatja a 4.2 ábra, a számolások során minden esetben $1000 \times 1000 \mathbf{k}$ pontra és $500 \times 500 \mathbf{q}$ pontra végeztük el az összegzést a Brillouin-zónában 2-2.6 eV-os gerjesztő lézerenergiákra a lézerenergiában 0.1 eV-ként lépve.

A 4.2 ábrán a kísérletekben mért spektrumokhoz illesztettem a számolt spektrumot a hopping-hiba esetén, ezután kiszámoltam a benyomódások esetén 6 nm-es félérték szélességű benyomódásra a hibasűrűséget és ezzel súlyozva ábrázoltuk a másik két hibatípus mellett. Az ábrán látható, hogy

az így számolt benyomódások okozta Raman-spektrumból származó járulék a D' csúcshoz jelentős, így mérhető. Emellett az a korábbi számolásaim során látható volt, hogy a skalárpotenciál Fourier-transzformáltjának nem 0 értéke van a Γ pontban, ahogy azt a 3.9 ábra is mutatja, így a benyomódásokból származó Raman-spektrumban megjelenik egy a G csúccsal azonos helyen lévő, ám annál sokkal kevésbé intenzívebb csúcs, ahogy a 4.2 ábra bal oldali képe is mutatja. A 4.2 jobb oldali ábráján pedig azt mutatjuk be, hogy hogyan változik a D és a D' csúcsok aránya a lézereenergia függvényében a szokásos on-site és hopping hibákra, ezeken látható, hogy a két csúcs aránya bár ingadozik de megközelítőleg konstans mind az on-site mind a hopping esetet nézve. A benyomódásokból eredő D' sáv intenzitása azonban nem csak a lézere energiától függ, hanem a benyomódás félérték-szélességétől is, ezt a következő részben tárgyalom.

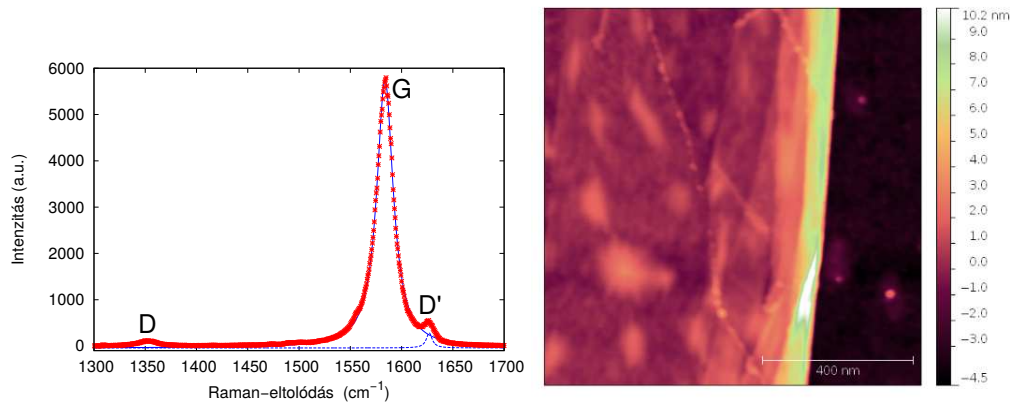
5. fejezet

Lokális feszültség hatása a grafén Raman-spektrumára

A lokális mechanikai feszültség hatása a grafén Raman-spektrumára eléggé szembeötlő, mivel ahogyan a kísérletek is megmutatták az előző részben tárgyalt D és D' csúcs intenzitásának aránya megfordul, azaz a D' intenzívebb lesz a D csúcsnál. A továbbiakban ennek a jelenségnek az elméleti és kísérleti oldalát vizsgálom meg.

5.1. Kísérleti eredmények

A mérési eredményeinkből kitűnik, hogy nem szokványos hibáról van szó, mivel volt olyan minta is amelyen a D' csúcs intenzitása nagyobb mint a D csúcs intenzitása. Ez tudomásunk szerint egy teljesen új jelenség, ami eddig figyelembe nem vett szórási folyamatok jelenlétére utal, mint az általam tanulmányozott feszültségtéren való szórás. Ez a jelenség megfigyelhető mind a gyűrt grafén, mind a mesterséges benyomódások esetén. Ez azért fontos, mivel így több mintából több mért adatból pontosabb következtetéseket tudunk levonni. A méréseink során két dolgot figyeltünk meg, egyrészt a meglepően kicsi ID/ID' arányt, másrészt az ID'/IG arány változását a lézerenergia függvényében. Ez azért különleges mivel a G csúcs nem rezonáns Raman-szórás eredménye és az intenzitása a lézerenergia negyedik hatványával arányosan nő, ezzel ellentétben a rezonancia Raman-szórásból adódó folyamatok lézerenergia függéséhez meg kell szorozni a számolt intenzitásokat a lézerenergia negyedik hatványával. Ugyanakkor azt láttuk, hogy az elektron-foton mátrixelem tartalmazza a lézerenergia reciprokát és minden intenzitásban a mátrixelemek abszolútértékének négyzete szerepel, így összességében az intenzitás expliciten nem függ a lézerenergiától. Ezzel a gondolatmenettel az ID/IG vagy ID'/IG aránya $1/\epsilon_l^4$ ad jó becslést. Ezzel ellentétben itt a méréseink alapján az ID'/IG arány erősen eltér a szokásostól, ami szintén azt mutatja, hogy nem szokásos hibán való szóródás okozza a D' csúcsot. A mérési eredményekben a mesterségesen nyomkodott mintáknál látható egy kis D csúcs is, ám ez messze elmarad mind



5.1. ábra. Kísérletileg mért Raman-spektrum gyűrt mintán (bal) és a gyűrt minta AFM magasság-profilja (jobb)

a hopping mind az on-site hibánál várható. Ez kis intenzitású D csúcs annak a következménye lehet, hogy a benyomódások közepén, ahol az AFM tű a legjobban nyomta a grafén síkot, ott keletkezettek ponthibák, amik a korábban tárgyalt folyamatok alapján okozhatták ezt a csúcsot. Hasonlót figyeltünk meg a gyűrődések esetén is, itt a nagy görbület miatt létrejövő hopping hibákból, illetve a grafén széleiből adódhat D csúcs.

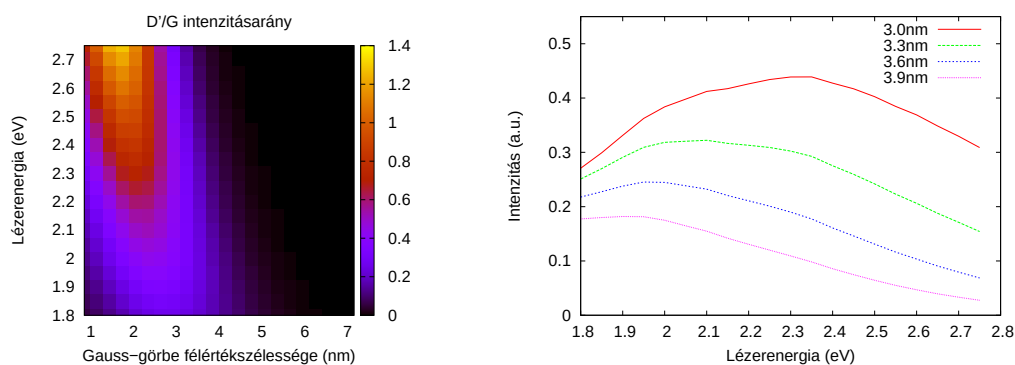
Az intenzitások lézere energiától való függését, illetve összehasonlításképpen egy Ar ionokkal besugárzott mintán lévő hiba folyamatok intenzitását mutatja a 6.1 ábra. Ezeken jól látszik, hogy amíg az Ar ionokkal besugárzott mintán a G csúcs intenzitásával normált D és D' csúcs intenzitása jól követi a fentebb megjósolt viselkedést. Azonban az is látható, hogy a gyűrődés okozta spektrumban nincs ilyen függés, hanem más függést mutat a lézere energia függvényében, illetve a spektrumon látható, hogy a D' csúcs valóban intenzívebb a D sávnál, ezeket az eredményeket mutatja az 5.1 ábra.

5.2. Számolt eredmények

A számolásaimhoz felhasználtam a benyomódásokhoz tartozó vektor és skalárpotenciálok kifejezését, illetve az első el nem tűnő korrekciókat is.

Ezen számolások során két paramétert változtattam, a benyomódás félértékszélességét és a gerjesztő lézer energiáját. A mérési tartomány alapján a szimulációkat a félértékszélességben a 3 nm-12 nm tartományban, míg lézere energiában az 1,8 eV-2,8 eV-os gerjesztési tartományban dolgoztam. A számolások során a feszültségmentes spektrumhoz hasonlóan minden esetben $1000 \times 1000 \mathbf{k}$ pontra és $500 \times 500 \mathbf{q}$ pontra végeztem el az összegzést a Brillouin-zónában.

A számítások során az összegzést elvégeztem két egymásra merőleges beeső polarizációs vektorra, illetve megvizsgáltam azokat az eseteket amikor a kimenő fény polarizációs vektora párhuzamos,



5.2. ábra. D' csúcs számolt intenzitása a gerjesztő lézerenergia és a Gauss-görbék félértékszélességének függvényében (bal), illetve a 3nm körüli félérték-szélességű benyomódások estén tapasztalt viselkedése a D' csúcs intenzitásának (jobb)

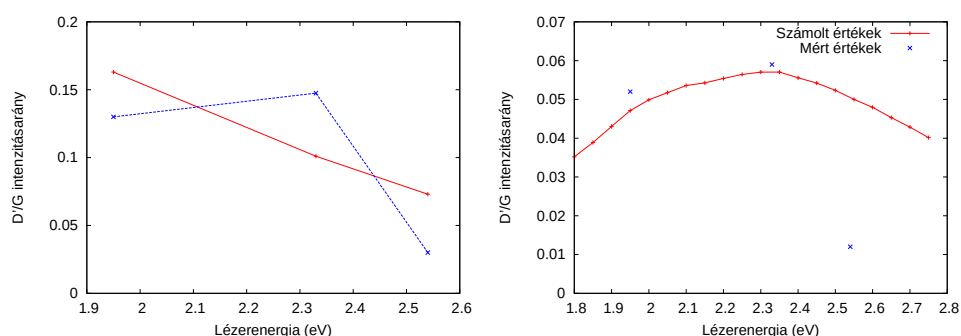
illetve merőleges a beeső fény polarizációjára. A teljes spektrumot ennek a négy spektrumnak az átlagából vettem, mivel ez jól közelíti a kísérleti eredményeket más esetben, így itt is ezt alkalmaztam. Ezekből az adatokból létrehoztam az 5.2 ábrát, ahol a D' csúcshoz mért intenzitást ábrázolom, ezen jól látható, hogy nagy félértékszélességű benyomódásokra az intenzitás a vártnak megfelelően csökken, mivel a végtelenben extrapolálva a benyomódás kisimul így azt vártuk, hogy a hiba tűnjön el, tehát az általa okozott csúcs intenzitása is legyen egyre kisebb. Azonban kis, körülbelül 3 nm-es félértékszélességre az intenzitás lézerenergia függése megváltozik, mivel megjelenik egy maximum az intenzitásnak a lézerenergia függésében, ezt mutatja a jobb oldali ábra. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy minél nagyobb lézerenergiával gerjesztünk, annál nagyobb $\mathbf{q}$ -vel kell szóródnia az elektronoknak, vagy lyukaknak ahhoz, hogy később rekombinálódhassanak, ez a grafén elektronszerkezete miatt van így, mivel a Fermi-szint környékén az energia diszperzió lineáris $\mathbf{k}$ -ban. Ez mellett azt is figyelembe kell venni, hogy a pszeudovektor és skalárpotenciál szabja meg, hogy milyen erősségű a szórás. Ezeket figyelembe véve ha olyan lézerenergiával gerjesztünk, amihez a hozzá tartozó $\mathbf{q}$ -vel való szórás erőssége pont a potenciálok maximumánál található, akkor lehetséges, hogy a lézerenergia változtatásával a potenciálok maximuma körüli viselkedését tapogathatjuk le, így az intenzitás lézerenergia függésében is maximumot fogunk látni. Az ábrán még azt is észre lehet venni, hogy 3 nm alatti félérték-szélességű benyomódásokra az intenzitás lézer energiafüggése olyan, hogy nagyobb lézer energiára nagyobb intenzitást kapunk, ennek oka pedig, hogy ebben a tartományban olyan $\mathbf{q}$ -vel tudunk csak szórni, amely közelebb van a Γ ponthoz mint a potenciálok maximuma, így a $\mathbf{q}$ -t, vagyis a lézerenergiát növelve nagyobb intenzitást fogunk kapni.

6. fejezet

Összefoglalás, kitekintés

A munka során mind kísérleti mind elméleti úton megvizsgáltuk az olyan atomi szinten lassan változó potenciálok hatását a grafén Raman-spektrumára, amelyek modellezhetők lokális mechanikai feszültséggel úgy mint a benyomódások, vagy a felgyűrődések. A mért és a számolt eredmények jól láthatóan összhangban vannak abban a tekintetben, hogy mindkét esetben a D' csúcs intenzívebb a D csúcsnál, a mérésekben azonban minden esetben megjelenik egy kis D csúcs, ami annak tudható be, hogy a benyomódások közepén, illetve a gyűrődések tetején könnyen keletkezhetnek ponthibák, amik járulékot adhatnak a D csúcsba.

A bevezetőben említettük a gyűrűt grafén esetében, hogy a D' csúcs intenzitása a lézereenergia függvényében nem a megszokott $1/\epsilon_l^4$ -es függést mutatja, hanem a 2.33eV-os lézerrel mérve intenzívebb mint az 1.96eV-os lézer esetében, ezt mutatja a 6.1 ábra bal oldala, ahol kékkel a gyűrűt grafénen mért D' intenzitást, míg pirossal egy Ar ionnyalábbal szórt mintán való intenzitásfüggést láthatunk. Ennek az lehet az elméleti magyarázata, hogy az előbbi részben tárgyalt 3 nm körüli félérték-szélességű Gauss-görbe alakú benyomódás esetén az intenzitás lézer energiafüggésében van egy maximum, ami magyarázhatja ezt a fajta viselkedést, ezt mutatja a 6.1 ábra jobb oldali képe, ahol a 3 nm-es félérték-szélességű Gauss-görbe alakú benyomódásra számolt ID'/IG arányt illesztettük a mért eredményekre. Azért ezt a félértékszélességet választottuk, mert az 5.1 ábra jobb oldalán található AFM képen látszik, hogy a felgyűrűt részen a legmagasabban elhelyezkedő pont és a grafénréteg közötti magasságbeli különbség körülbelül 6 nm, ami 3 nm-es félérték-szélességű Gauss-görbének felelne meg. Azonban az ábrán láthatóan nagy eltérés van az elméletileg számolt és a mért eredmények között, ugyanakkor az is látszik, hogy kvantitatíven jól tükrözi az elméleti számolás a mért eredményt, a különbség abból adódhat, hogy a mintán ahogy az látható is megjelenik egy kis D csúcs, ami arra utal, hogy ponthibákon való szóródás is ad járulékot a Raman-spektrumba. A mért spektrum tehát két hiba által okozott spektrumból áll össze és azt lehet tudni, hogy kis a ponthibák okozta csúcsok lézereenergia függése $1/\epsilon_l^4$ -es, azaz nagy lézereenergiára lecsökken az ebből adódó csúcsok intenzitása, ami magyarázhatja az eltérést. Ugyanakkor valószínűleg jobb egyezést lehetne kapni a gyűrűt minta esetén, ha nem körszimmetrikus Gauss-görbével



6.1. ábra. Mért és elméleti eredmények összehasonlítása: a baloldali ábrán a mért ID'/IG arány Ar ionokkal (kék) és a feszültségtéren vett szórásra, míg a jobb oldali ábra a 3 nm-es félérték szélességű benyomódásra számolt lézerenergia függést (piros) és a mért értékeket (kék) összeskálázva mutatja

modelleznénk a szórópotenciálokat indukáló feszültségtérrel, hanem az egyik irányba gyorsabban (néhány nm-es félérték-szélességű), másik irányba lassabban (több mikronos félérték-szélességű) egydimenziós Gauss-görbék szorzataként előálló feszültségtérrel vennénk figyelembe, illetve ha az szórópotenciál Fourier-transzformáltját diszkrét Fourier-transzformációval számolnánk.

Végző soron elmondható, hogy azáltal, hogy egy eddig elhanyagolt szórási mechanizmust sikerült beépíteni a grafénen való Raman-szórás elméleti számolásába közelebb kerültünk a grafénen mért Raman-spektrumok kvantitatív reprodukálásába. Így sikerült elméletileg rekonstruálni a kísérletben megfigyelt ID'/ID arányt, illetve az ID'/IG arány lézerenergia függését. Ugyanakkor ez csak lokális feszültségre igaz, amennyiben az egész mintára hatunk feszültséggel, úgy az ebben a munkában feltett közelítések nem érvényesek, teljesen más közelítések és számolások szükségesek annak tárgyalásához, tehát még több vizsgálat szükséges ezen a területen, hogy pontosabban megismerjük a grafén tulajdonságait.

7. fejezet

Függelék

7.1. Hallgató feladata

Grafén egykristályokon végzett Raman-mérések során, egy felgyűrt illetve egy AFM-tűvel benyomkodott mintán anomális D'/D arányt találtunk. A hallgató feladata ennek elméleti modellezése volt. Megismerve a témához tartozó szakirodalmat, kiszámította egy Gauss-görbe alakú benyomódás által keltett mechanikai feszültségteret, majd ennek ismeretében meghatározta a keltett pszeudovektor- és skalárpotenciált. Ezután a fő feladata az volt, hogy kiszámolja az ezeken való szóródás mátrixelemeit atomi szinten konstans potenciálok esetén illetve az ezen közelítésen túlmutató első el nem tűnő korrekciókat. A kiszámolt mátrixelemeket ezután a hallgató implementálta és integrálta a szakdolgozatához már megírt kódba. Azután több paraméter (lézereenergia és Gauss-félértékszélesség) függvényében szimulálta a grafén Raman-spektrumát. A kapott elméleti eredményeket összevetette az elérhető kísérleti adatokkal.

7.2. Hallgató diplomamunkájának témája

A diplomamunka során a hallgató feladata Raman-spektrumok mérése és számolása különböző mechanikai feszültségeknek kitett grafén egykristály mintákon. Ebbe beletartozik mind a lokális mechanikai feszültségeknek (benyomódások), mind a globális mechanikai feszültségeknek (egykristályok nyújtása) vizsgálata. A szimulációk a tight-binding és sűrűségfunkcionál elméletek keretében történnek a hallgató által létrehozott kódok segítségével. A diplomamunka túlmutat ezen a munkán több tekintetben is, egyrészt a hallgató feladata lesz az effektusok mérése és a mintakészítési eljárások elsajátítása, kifejlesztése, illetve a mérésekhez tartozó kísérleti eszközök megismerése, használata, másrészt pedig modell felállítása a globális mechanikai feszültségek hatásának vizsgálatára a hiba által indukált Raman-folyamatokra. A diplomamunka célkitűzése, hogy a grafénben egységes leírását adja a hibaszórás okozta Raman-spektrumban található vonalak eredetének kiindulásként felhasználva az ebben a munkában elért eredményeket.

Irodalomjegyzék

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**(5696), 666–669 (2004).
- [2] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Nature Physics* **2**, 620–625 (2006).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**(7065), 197–200 (2005).
- [4] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *The Journal of Chemical Physics* **53**(3), 1126–1130 (1970).
- [5] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**(Oct), 187401 (2006).
- [6] G. Kukucska, J. Koltai, and J. Kürti, *physica status solidi (b)* (2014), <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201451227>.
- [7] H. Suzuura and T. Ando, *Phys. Rev. B* **65**(May), 235412 (2002).
- [8] M. Katsnelson and M. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions* (Cambridge University Press, 2012).
- [9] F. Guinea, M. Katsnelson, and A. K. Geim, *Nat Phys* **6**(1), 30 – 33 (2010).
- [10] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, *Nano Letters* **12**(8), 3925–3930 (2012), PMID: 22764888.
- [11] G. Kukucska, A kvantuminterferencia szerepe a grafén raman-spektrumában, Szakdolgozat, ELTE Biológiai fizika tanszék, Május 2013.
- [12] L. A. Falkovsky, *The Journal of the Acoustical Society of America* **123**(5), 3453–3453 (2008).
- [13] N. Argaman and G. Makov, *American Journal of Physics* **68**(1), 69–79 (2000).

- [14] J. S. Bernier, T. L. Dao, C. Kollath, A. Georges, and P. S. Cornaglia, *Phys. Rev. A* **81**(Jun), 063618 (2010).
- [15] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri, *Phys. Rev. B* **84**(Jul), 035433 (2011).
- [16] A. Grüneis, Resonance Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes, PhD thesis, Tohoku University, September 2004.
- [17] J. Jiang, R. Saito, G. G. Samsonidze, S. G. Chou, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **72**(Dec), 235408 (2005).
- [18] J. Sólyom, *Modern szilárdtestfizika alapjai II.* (Eötvös kiadó, 2010).
- [19] J. L. Mañes, *Phys. Rev. B* **76**(Jul), 045430 (2007).
- [20] F. Guinea, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Phys. Rev. B* **81**(Jan), 035408 (2010).
- [21] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **66**(Jul), 035412 (2002).
- [22] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**(May), 12947–12957 (1995).
- [23] G. Placzek, *Z. Phys.* pp. 585–594 (1929).
- [24] G. Placzek, *Z. Phys.* pp. 84–103 (1931).

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni mindenkinek, aki bármilyen segítséget nyújtott ezen munka elkészítésében, akár a fogalmazásbeli, a helyesírási a gépelési, vagy a formai hibák észrevételében és kijavításában. Emellett külön köszönet témavezetőimnek Koltai Jánosnak és Nemes Incze Péternek, akikkel több mint egy éves közös munka eredménye ez a munka és a sok hasznos tanácsot, útmutatást és segítséget amit tőlük kaptam.