
A kvantuminterferencia szerepe a grafén Raman-spektrumában

Fizika BSc szakdolgozat



Kukucska Gergő

az ELTE TTK Fizika BSc hallgatója

Témavezető: Koltai János
Egyetemi adjunktus
ELTE TTK Fizikai Intézet
Biológiai Fizika Tsz.

Budapest, 2013. május 31.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Elméleti áttekintés	6
2.1. Energia diszperziós reláció számolása	6
2.1.1. Az LCAO módszer	6
2.1.2. Átfedési integrálok számolása	9
2.1.3. Az LCAO alkalmazása grafénre	10
2.2. Fonon diszperziós reláció számolása	11
2.2.1. Fonon diszperzió származtatása az energia diszperzióból	14
2.3. Raman-spektrum számolásának elmélete	15
2.3.1. Egyfononos folyamatok leírása	16
2.3.2. Kétfononos folyamatok leírása	19
2.3.3. Intenzitások számolása	21
2.4. Mátrixelemek számolása	22
2.4.1. Foton-elektron mátrixelem	22
2.4.2. Elektron-fonon mátrixelem	24
2.4.3. Hibán való szóródás mátrixeleme	26
3. Eredmények	29
3.1. Konstans mátrixelem közelítés	29
3.1.1. Paraméterezett relációkkal való közelítés	29
3.1.2. Valódi relációkkal való számolás	32
3.2. Mátrixelemek figyelembevétele	33
3.2.1. Elektron-foton mátrixelem figyelembevétele	34
3.2.2. Teljes számolás	35
3.2.3. Kvantuminterferencia szerepe a Raman-spektrumban	38
3.3. Összefoglalás, kitekintés	40
4. Függelék	42

Ábrák jegyzéke

1.1. A grafén Brillouin-zónája és az energia diszperziója	2
1.2. A grafén kísérleti Raman-spektruma Forrás: [5]	3
2.1. Grafén számolt fonon-spektruma és a sávok jelölése a magas szimmetriájú pontok között cm^{-1} -ben, jó egyezésben [12]-el	13
2.2. Az $ee1$ és az $ee2$ folyamat Feynman-diagramja	17
2.3. Az $hh1$ és az $hh2$ folyamat Feynman-diagramja	18
2.4. Az $eh1$ és az $eh2$ folyamat Feynman-diagramja	18
2.5. A $he1$ és a $he2$ folyamat Feynman-diagramja	19
2.6. Az $ee1$ és az $ee2$ folyamat Feynman-diagramja	19
2.7. A $hh1$ és a $hh2$ folyamat Feynman-diagramja	20
2.8. Az $eh1$ és az $eh2$ folyamat Feynman-diagramja	20
2.9. A $he1$ és a $he2$ folyamat Feynman-diagramja	20
2.10. Normált dipólvektorok és az oszcillátorerősség grafénben	25
3.1. A D (bal) és 2D (jobb) sávok eltolódása a lézereenergia függvényében konstans mátrixelem közelítésben, paraméterezett relációkkal	31
3.2. Raman-spektrum konstans mátrixelem közelítésben és a keletkezett fononok eloszlása a K pont környékén	33
3.3. Raman-spektrum és a fononok eloszlása K pont környékén elektron-foton mátrixelemmel számolva	34
3.4. A grafén Raman-spektruma, és a fononok eloszlása a teljes Brillouin-zónában . .	36
3.5. Sávok helyzetének változása a lézereenergia függvényében	37
3.6. Sávok intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében	38
3.7. A paraméterezett relációs (bal), és a minden mátrixelemet figyelembe vevő (jobb) számolás az $ee1$, $ee2$ és $eh1$ folyamatokra, illetve az összes folyamatra (teljes számolás) vett Raman-spektrum	39

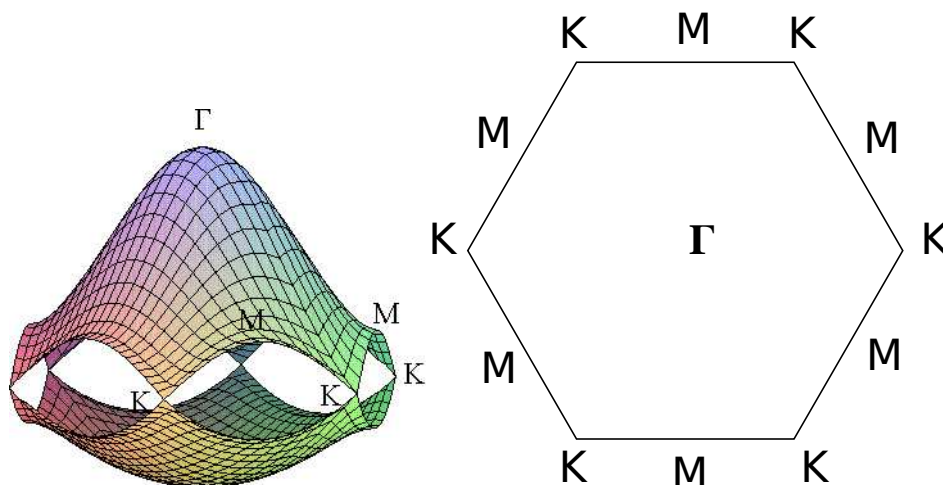
1. fejezet

Bevezetés

A szén nanoszerkezetek kutatása napjainkban az egyik leggyorsabban fejlődő és legérdekesebb kutatási terület. E terület része a különböző fullerének, nanocsövek, illetve a grafén kutatása is. A terület fontosságát mutatja az is, hogy a fulleren, illetve a grafén felfedezéséért [1] Nobel-díjat, míg a nanocsövek felfedezéséért Kavli-díjat adtak. A grafént 2004-es felfedezése óta nagy figyelem kíséri a kivételes a mechanikai és elektromos tulajdonságai miatt. Azonban a grafént már a felfedezése előtt is használták elméleti fizikusok, mivel a szén nanocsövek elektronszerkezete származtatható a grafén elektronszerkezetéből.

A grafén vizsgálatával ma is sok kutatócsoport foglalkozik az egész világon. Ennek a különleges anyagnak az egyik legelterjedtebb roncsolás mentes vizsgálati módszere a Raman-spektroszkópia melynek lényege, hogy a kristály rezgési módusait gerjesztve tudunk következtetni annak tulajdonságaira. Mivel a spektroszkópiában az anyag rezgéseit vizsgáljuk, ezért az elméleti számításokhoz szükséges az elektronok, illetve a rácsrezgések, más néven fononok ismerete.

Jól ismert, hogy az atomok és molekulák elektronjainak kötött állapotokban diszkrét energia sajátértékeik vannak, de a kristályos anyagok esetében a rácsperiodicitás következtében az elektronok energiája függeni fog a rácsvektorok reciprok vektorrendszerében levő $\mathbf{k}$ vektortól (másnéven rácsimpulzustól, vagy kváziimpulzustól), ezt az $E(\mathbf{k})$ függvényt nevezzük a rács energia diszperziós relációjának, vagy elektron sáv szerkezetének. A grafén elektron sáv szerkezete 2 sávból áll, mivel csak egy elektront veszünk figyelembe atomonként, mert a további 3 vegyérték elektronja a szénatomoknak mélyen kötött és emiatt elhanyagolhatók az úgynevezett p_z elektronhoz képest. A grafén elektronszerkezetének egyik legkülönlegesebb tulajdonsága a reciprok vektortérbeli Brillouin-zóna szélén található K pont körüli viselkedése, ugyanis ezen pont környékén a diszperzió közel lineáris, azaz nagyban hasonlít a fény diszperziós relációjára. A K pont körüli lineáris tartományt Dirac-kúpoknak nevezzük, melyet a 1.1 ábra mutat. Ennek a különleges diszperzióknak köszönhetően a grafénnek sok különleges tulajdonsága van, akár a negatív törésmutatóra [2], akár a szobahőmérsékleten megfigyelt kvantum-hall effektusra [3] gondolunk. Ugyanakkor távolodva a K ponttól már egyre kevésbé lesz lineáris a diszperziós

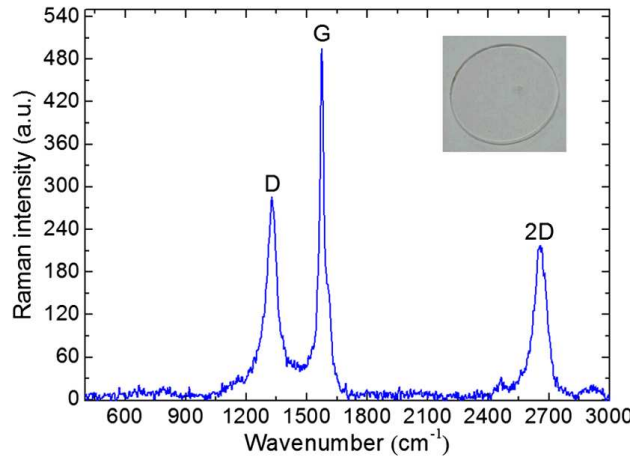


1.1. ábra. A grafén Brillouin-zónája és az energia diszperziója

reláció és egyre jobban érvényesül a reciprok rács hatszöges szerkezete. Ennek eredményeképp az egyenlő energiákhoz tartozó vonalak, melyek lineáris diszperzió esetében körök, ezek eltorzulnak és egyre jobban hasonlítanak háromszögekre, ezt a jelenséget nevezi az angol szakirodalom trigonal warping-nak [4].

A grafénnek azonban nem csak az elektronszerkezete különleges a K pont környékén, hanem a rezgési módusokra jellemző fonon-sáv szerkezete is. A fononok kvázirészecskék, melyek az adott anyag rezgési kvantumai. Mivel a rácsrezgések amplitúdója jóval kisebb az atomok közötti távolságnál (ellenkező esetben szétszakadhatna a rács), ezért jó közelítéssel mondhatjuk, hogy az atommagok egy négyzetes (kvadrátikus) potenciálban mozognak. Jól ismert, hogy ha az ilyen potenciálban mozgó részecskék között nagy a távolság, akkor egymástól függetlenül mozognak. Ugyanakkor kristályos anyagban létrejönnek kollektív rácsrezgések, amikor minden rácspont együtt mozog, ennek a kollektív rácsrezgésnek a kvantumát nevezzük fononnak és hasonlóan az energia diszperziós relációhoz, a fononok frekvenciája (ω) is diszkrét $\mathbf{k}$ -tól függő sávokba rendeződik, de a megkülönböztethetőség érdekében a fononok impulzusát a továbbiakban $\mathbf{k}$ helyett $\mathbf{q}$ -val jelöljük. Ekkor az $\omega(\mathbf{q})$ összefüggést a rács fonon diszperziós relációjának nevezzük. A grafén fonon diszperziós relációja 6 vonalból áll, mivel az elemi cella két atomból áll és mindkét atomra 3 szabadsági fok jut, azaz $f = 3 \cdot 2 = 6$. A fonon diszperzióból azonban nem mind a 6 sáv ad járulékot a grafén Raman-spektrumában az úgynevezett G, D és 2D vonalakhoz a K pont környékén, a legjelentősebb járulékot az úgynevezett LO (longitudinális optikai) sáv adja, míg az úgynevezett TO (transzverz optikai) sáv adja a járulékot a D' csúcshoz.

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 sugározzuk be a mintát, akkor az adott kezdőállapotból végbemenő átmenetek valószínűsége fogja meghatározni a mért spektrumot, azaz elég



1.2. ábra. A grafén kísérleti Raman-spektruma Forrás: [5]

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 kis perturbációként kezeljük, amelyet így időfüggő perturbációként vizsgálhatunk. Jól ismert, hogy a kvantummechanikai időfüggő perturbációszámításban több rendig is elmehetünk, ha a rezgési gerjesztéseket első rendig figyelembe vevő számolást végzünk el, akkor a kváziimpulzus-megmaradás miatt csak $\mathbf{q} = 0$ kváziimpulzusú fononok keletkezhetnek, ezek adják a legnagyobb járulékot a G sávba, ugyanakkor az 1.2 ábrán látszik, 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 bármely más végállapotba való jutásának a valószínűsége:

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

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 másodrendű közelítésben a spektrumot kiszámolva több csúcsot is meg lehet figyelni, közülük a továbbiakban a D csúcsról és annak felharmonikusairól fogunk beszélni. 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, ekkor a csúcs intenzitása nagyobb lesz annál, amikor csak egy nevező válik nullává. Az 1.2 ábrán jól látható 3 fő csúcs, köztük a D és annak felharmonikusa a 2D csúcs is. 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 másodrendű folyamatok esetében a szakirodalomból jól ismert, hogy a spektrum vonalai változtatják a helyüket amennyiben változtatjuk a gerjesztő lézer energiáját. Emellett nem túl régen fény derült a másodrendű sávok egy másik érdekes tulajdonságára [6], mely szerint a K pont körüli tartományban létrejövő háromszögesedésnél a járulékot nem az origótól távolabbi és nagyobb kiterjedésű tartomány adja, amelyet a szaknyelv "outer" folyamatoknak nevez. Ezzel ellentétben az állítás az, hogy a háromszögeknek az origóhoz közelebbi tartománya adja a fő járulékot (szaknyelvben "inner" folyamatok) és az "outer" folyamatok járulékát a fenti összegzés során egy destruktív jellegű kvantuminterferencia tünteti el [6]. A szakdolgozat célja egy megbízható numerikus modell előállítása a grafén Raman-spektrumának kiszámítására, illetve ennek az állításnak a részletes és alapos megvizsgálása.

2. fejezet

Elméleti áttekintés

A következő fejezetben végigvesszük azokat az elméleteket és módszereket amelyek nélkülözhetetlenek a Raman-spektrum kiszámításához és a fejezet végén részletesen bemutatjuk a Raman-spektrum számításának módszerét.

2.1. 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 használom, melyet a szakirodalomban röviden LCAO módszerként ismernek, a következőkben ennek a módszernek az elméletét veszem végig, [7] alapján.

2.1.1. Az LCAO módszer

A kristályos anyagok elektronjainak energia diszperziójához meg kell oldani az időfüggetlen nem relativisztikus Schrödinger-egyenletet:

$$\hat{H}\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.1.1)$$

Tudjuk, hogy egy hullámfüggvényt fel lehet bontani ortogonális függvények lineáris kombinációira, azaz

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{jn} \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.1.2)$$

Ekkor az egyenlet a következőképpen alakul:

$$\sum_j \hat{H} c_{jn} \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j E_n(\mathbf{k}) c_{jn} \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.1.3)$$

Ezt az egyenletet balról megszorozva ψ_i^* -al és a teljes kristályra kiintegrálva az alábbi mátrixegyenletet kapjuk:

$$\sum_j [\mathcal{H}_{ij}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{k})] c_{jn}(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.1.4)$$

ahol bevezetjük a Hamilton-mátrixelemeket:

$$\mathcal{H}_{ij}(\mathbf{k}) = \int \psi_i^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})(\mathbf{r}) \hat{H} \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (2.1.5)$$

illetve az átfedés-mátrixelemeket:

$$\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{k}) = \int \psi_i^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (2.1.6)$$

A (2.1.4) egyenletnek csak akkor van a triviálistól különböző megoldása, ha:

$$\det(\mathcal{H}_{ij}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{k})) = 0. \quad (2.1.7)$$

Ennek az egyenletnek a megoldásával kapjuk az energia sajátértékeket, azaz az energia diszperziót. Jól ismert, hogy a kristályos anyagok esetében egy rácsvektorral való eltolás szimmetria, azaz, hogy ugyanazt az állapotot kapjuk a hullámfüggvény legfeljebb egy fázistaggal térhet el az eredeti hullámfüggvénytől. Ezt az összefüggést pontosítja a Bloch-tétel, mely szerint minden olyan $\mathbf{R}_n$ rácsvektorral való eltoláshoz létezik egy olyan $\mathbf{k}$ Brillouin zónán belüli reciprok vektor, melyre:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.1.8)$$

Itt a Brillouin-zóna definíció szerint azon pontok halmaza a reciprok vektortérben, melyek közelebb vannak az adott reciprok rácsponthez, mint bármely más reciprok rácsponthez. Emellett belátható, hogy $\mathbf{k}$ -t elég a Brillouin-zónából venni, mert reciprok rácsvektorokkal eltolva a Brillouin-zónát lefedhető az egész reciprok tér és egy $\mathbf{K}_h$ reciprok rácsvektorral eltolva:

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{R}_n} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \cdot e^{i\mathbf{K}_h\mathbf{R}_n} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \cdot e^{i2\pi} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}. \quad (2.1.9)$$

Ez alapján belátható, hogy a következő hullámfüggvény kielégíti a Bloch-tételt:

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (2.1.10)$$

ahol az összegzés végigmegy az egész rácson, N pedig a rácspanban lévő atomok száma. A Bloch-tételt kielégítő hullámfüggvények ezen előállítását nevezzük Wannier-féle előállításnak és a $w_j(\mathbf{r})$ függvényt pedig Wannier-függvénynek, amelyet jelen esetben a szabad atom hullámfüggvényének választunk. Ezzel a hullámfüggvénnyel felírva a fenti mátrixelemeket:

$$\mathcal{H}_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int w_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \hat{H} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d^3 \mathbf{r}, \text{ és} \quad (2.1.11)$$

$$\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int w_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) w_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d^3\mathbf{r}. \quad (2.1.12)$$

Áttérhetünk az $\mathbf{R}_{n'} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ változóra, mivel az integrál csak ettől függ, így a következőket kapjuk a mátrixelemekre:

$$\mathcal{H}_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{n'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n'}} \int w_i^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n'}) \hat{H} w_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{n'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n'}} \mathcal{E}_{ij}(\mathbf{R}_{n'}), \quad (2.1.13)$$

$$\mathcal{S}_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{n'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n'}} \int w_i^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n'}) w_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{n'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n'}} \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{R}_{n'}). \quad (2.1.14)$$

Az elektronokra ható potenciál a magok vonzásából, illetve az egymás közötti taszítás miatt létrejövő Coulomb-potenciálból áll. Mivel a jelenlegi modell feltételezi, hogy az elektronok jól kötődtek az atommagokhoz és ezáltal jól lokalizáltak, ezért a különböző atomok elektronjai közötti taszítást elhanyagoljuk. Hasonlóan feltételezzük, hogy az ugyanazon atomhoz tartozó elektronok közötti taszítás is elhanyagolható a mag vonzásához képest, ezt kísérletek és mérések alapján tehetjük meg. Ezekkel az elhanyagolásokkal élve a Hamilton-operátor a következőképpen írható fel:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{atomi}} + V(\mathbf{r}) - V_{\text{atomi}}(\mathbf{r}). \quad (2.1.15)$$

A Hamilton-operátor ezen alakját beírva a (2.1.13) egyenletbe:

$$\mathcal{H}_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{n'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n'}} \int w_i^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n'}) (\hat{H}_{\text{atomi}} + V(\mathbf{r}) - V_{\text{atomi}}(\mathbf{r})) w_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.1.16)$$

Ezt szétbontva tagokra, illetve feltéve, hogy w_j a hullámfüggvény $\hat{H}_{\text{atomi}}$ -nak sajátfüggvénye ε_j sajátértékkel, akkor $\mathcal{E}(\mathbf{R}_{n'})$ elemeire a következő végső képletet kapjuk:

$$\mathcal{E}_{ij}(\mathbf{R}_{n'}) = \mathcal{S}_{ij} \varepsilon_j - \gamma_{ij}(\mathbf{R}_{n'}), \quad (2.1.17)$$

ahol bevezettük a szakirodalomban használatos úgynevezett hopping-mátrixelemeket:

$$\gamma_{ij}(\mathbf{R}_{n'}) = - \int w_i^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n'}) (V(\mathbf{r}) - V_{\text{atomi}}(\mathbf{r})) w_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.1.18)$$

Ezeket behelyettesítve a (2.1.4) energia sajátértékegyenletbe a következőt kapjuk:

$$[(\varepsilon_j - E_n(\mathbf{k})) \mathcal{S}_{ij}(\mathbf{k}) - \gamma_{ij}] c_{jn}(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.1.19)$$

A fenti levezetésben az egyszerűség érdekében feltettük, hogy csak egy vegyérték elektronja van az atomnak, ezt a grafén esetében jogosan tesszük, mivel a szén 4 vegyérték elektronjából 3 erős kötést hoz létre a szénatomok között (σ -váz), míg egy darab viszonylag szabadon mozoghat a grafén síkon (π elektron). Ugyanakkor szén nanocsövek esetében figyelembe kell venni mind a 4 elektront a $\sigma - \pi$ rehibridizáció miatt, egyébként helytelen eredményre juthatunk.

A további feladatok az energia diszperzió és a sajátállapotok kiszámításához a fenti mátrixelemek kiszámítása és a mátrixegyenlet megoldása, a továbbiakban ennek a folyamatát fogjuk részletesen megvizsgálni.

2.1.2. Átfedési integrálok számolása

Az LCAO módszer egyik leggyengébb pontja a mátrixelemek kiszámítása, mivel ez általában hosszú számolási időt igényel és nagyon lelassítja a számolást. Ugyanakkor több próbálkozás is volt az átfedéseknek és a hopping-paramétereknek a paraméterezésére, ám ezek csak rövid szén-szén távolság távolság esetén voltak pontosak, ezáltal rontva a közelítést. Emellett sokszor használják az LCAO módszeren belül az úgynevezett Nearest neighbour közelítést [8][9], amely szerint elég a legközelebbi atomok hatását figyelembe venni az energia sávszerkezet kiszámításához, amely ugyancsak nagy pontatlanságot eredményez. Ezen pontatlanságok mellett van, hogy nem veszik figyelembe már az első szomszédok közötti átfedéseket sem, azaz 0-nak tekintik őket, ezzel is növelve a numerikus pontatlanságot.

A szénatom atomi pályáit jó közelítéssel tekinthetjük a $Z=6$ töltésű hidrogénatom pályáival megegyezőnek, mivel az előző részben felsorolt indokok miatt elhanyagolhatjuk az elektronok közötti taszítást. Ekkor a hidrogénatom p_z pályájának ($n=1, l=1, m=0$) hullámegyenlete a következő:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos(\vartheta), \quad (2.1.20)$$

ahol a_0 az első Bohr-pálya sugara a szénatomnak, amely pontosan hatoda a hidrogénatomra vonatkozó $0.529\text{\AA}$ értéknek. Ekkor két egymáshoz képest $\mathbf{r}_0$ vektorral eltolt p_z pálya átfedési integrálja a következőképpen néz ki:

$$S = \frac{1}{(2a_0)^5 \pi} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\phi r |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0| e^{-\frac{r}{2a_0} - \frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}{2a_0}} r^2 \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \cos(\vartheta - \vartheta_0). \quad (2.1.21)$$

Azonban mivel a grafént jó közelítéssel tekinthetjük síknak, ezért a két szénatomot összekötő vektor is ebben a síkban kell lennie, ez jelen esetben az jelenti, hogy $\vartheta_0 = 0$, emellett az integrandus nem függ ϕ -től, így eszerint könnyen integrálhatunk. Ahhoz azonban, hogy ki tudjuk integrálni a maradék két változó szerint az integrandust, figyelembe kell venni az alábbi jól ismert összefüggést:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0| = \sqrt{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} = \sqrt{r^2 + r_0^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}_0} = \sqrt{r^2 + r_0^2 - 2rr_0 \cos(\vartheta)}. \quad (2.1.22)$$

Ezt behelyettesítve az integrál a következőképpen néz ki:

$$S = \frac{1}{8a_0^5} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\vartheta r \sqrt{r^2 + r_0^2 - 2rr_0 \cos(\vartheta)} e^{-\frac{r}{2a_0} - \frac{\sqrt{r^2 + r_0^2 - 2rr_0 \cos(\vartheta)}}{2a_0}} r^2 \sin(\vartheta) \cos^2(\vartheta). \quad (2.1.23)$$

Ezt az integrált sajnos nem tudtuk egzaktul kiszámolni, így numerikusan számoltuk ki. Ugyanakkor jól látszik, hogy az integrál csak a két szénatom közötti távolságtól függ és minden egyébtől független, ezáltal elég kiszámolni több r_0 értékre, hogy ezután paraméterezni tudjuk.

Az átfedések paraméterezésekor nem a szakirodalomban több helyen előforduló polinomokat használtam, hanem az átfedések lecsengő mivolta miatt egy exponenciális görbének és egy

polinomnak a szorzatát vettem az illesztés alapjául. A polinom 0-ik tagját rögzítettem 1-es értékre, mivel így lehet biztosítani, hogy a pálya önmagával vett skalárszorzata 1 legyen, amely a numerikus integrálás során elő is jött. A numerikus integrálást r szerint $100\text{\AA}$ távolságig 10000 pontban végeztem el, ekkor ugyanis már jól látható volt a görbe simasága és jó egyezést mutatott a várt eredményekkel, ugyanakkor megjegyzendő, hogy numerikus pontatlanság itt is előfordulhat. Az integrált r_0 -ban $5\text{\AA}$ távolságig végeztem el 500 pontban, mivel ezután a távolság után az átfedés jó közelítéssel 0 értéket vett fel. A számolt integrálokra végül az alábbi görbét illesztettem:

$$f(x) = e^{\alpha x}(1 + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + fx^5 + gx^6 + hx^7 + ix^8 + jx^9 + kx^{10}). \quad (2.1.24)$$

A görbeillesztés paraméterei megtalálhatók a függelékben.

Az energia sáv szerkezet kiszámításához azonban még szükséges a hopping-integrálok kiszámítása, erre a Hückel-elméletet használtam fel, melynek alapjait röviden a következő részben írom le.

Hückel-elmélet ♦

A Hückel-elmélet lényege, hogy a p_z pályákhoz tartozó hopping-integrálokat úgy számoljuk, mint az átfedési integrálok konstans szorosa, amelynek segítségével könnyen számolhatóvá válnak a hopping-mátrixelemek és így egyszerűsödik le a probléma. Az elmélet több szempontból is hasznos, mivel egyrészt jól adja vissza a kísérletileg számolt eredményeket, emellett kiterjeszthető a p_z pályákon kívül a többi atomi pályára is, ezt az elméletet a szakirodalom kiterjesztett Hückel-elméletnek hívja[10]. Ez az elmélet megengedi, hogy a különböző energiaszintű pályák keveredjenek, azaz létrejöjjenek a szén esetében jól ismert hibrid pályák[11]. Ekkor a diagonális hopping-mátrixelemeket a következő összefüggésekkel adhatjuk meg:

$$H_{\mu\mu} = E_{\mu\mu}, \quad (2.1.25)$$

illetve a nem diagonális elemekre:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2}K_{eht}S_{\mu\nu}(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}), \quad (2.1.26)$$

ahol K_{eht} egy illesztési paraméter, amellyel a más számolásokból származó sáv szerkezethez illesztjük a sajátunkat. Itt is látható, hogy az elmélet megengedi a különböző pályák keveredését, ami jól egyezik azzal az elfogadott ténnyel, hogy a szénatomok közötti elsődleges kötés az s és p pályák keveredéséből jön létre, úgynevezett sp_2 hibridet alkotva.

2.1.3. Az LCAO alkalmazása grafénre

A fentebb bemutatott LCAO módszer általában csak numerikusan végezhető el, mivel a megoldandó mátrixegyenlet dimenziója megegyezik az elemi cellában levő atomok számával. Ugyanakkor a grafén elemi cellájában csak 2 atom van, aminek köszönhetően a megoldandó

mátrixegyenletben szereplő mátrixok 2×2 -ek, azaz a (2.1.4) egyenlet a következő alakot veszi fel:

$$\underline{\underline{H}}c = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB}^* & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{AB}^* & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \underline{\underline{S}}c. \quad (2.1.27)$$

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:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB}^* - ES_{AB}^* & H_{BB} - ES_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0. \quad (2.1.28)$$

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

$$E_{\pm} = \frac{-\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4 \det(\underline{\underline{H}}) \det(\underline{\underline{S}})}}{2 \det(\underline{\underline{S}})}, \quad (2.1.29)$$

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

$$\alpha = S_{AB}^* H_{AB} + S_{AB} H_{AB}^* - S_{AA} H_{BB} - S_{BB} H_{AA}. \quad (2.1.30)$$

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

$$c_A^{c,v} = E_{\pm} S_{AB} - H_{AB}, \quad (2.1.31)$$

$$c_B^{c,v} = H_{AA} - E_{\pm} S_{AA}, \quad (2.1.32)$$

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.

2.2. 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:

$$m_n \ddot{\mathbf{u}}_n(t) = - \sum_m \underline{\underline{D}}_{nm} \mathbf{u}_m, \quad (2.2.1)$$

ahol $\underline{\underline{D}}$ -t dinamikai 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:

$$-\omega^2 \underline{\underline{M}} \mathbf{u} = \underline{\underline{D}} \mathbf{u}, \quad (2.2.2)$$

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:

$$\mathbf{v}_n = \sqrt{m_n} \mathbf{u}_n \quad \underline{\underline{C}}_{nm} = \frac{\underline{\underline{D}}_{nm}}{\sqrt{m_n m_m}}. \quad (2.2.3)$$

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

$$-\omega^2 \mathbf{v} = \underline{\underline{C}} \mathbf{v}. \quad (2.2.4)$$

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:

$$-\omega^2 \mathbf{v}_n = \sum_m \underline{\underline{C}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \mathbf{v}_m, \quad (2.2.5)$$

ahol $\mathbf{v}_n$ dimenziója már csak az elemi cellában levő atomok számának (továbbiakban s) háromszorosa, 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:

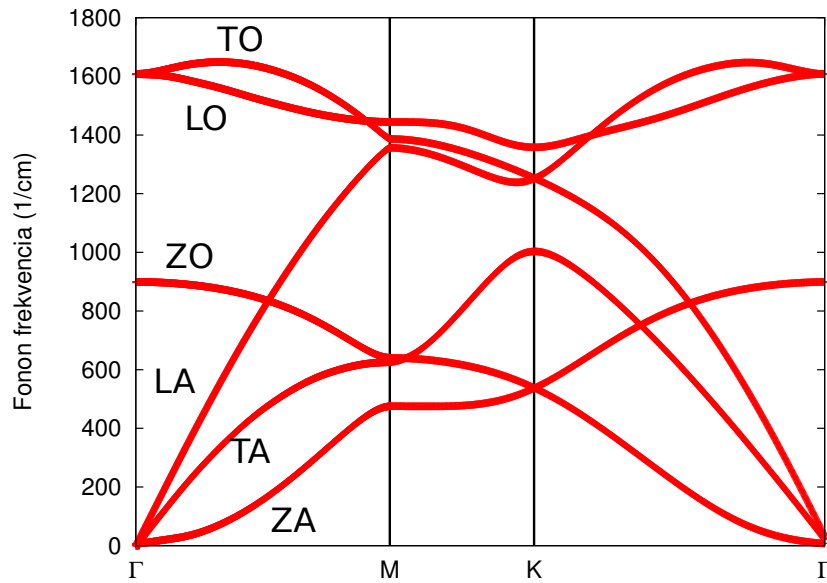
$$-\omega^2 \mathbf{S} = \sum_n \underline{\underline{C}}(\mathbf{R}_n) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \mathbf{S}. \quad (2.2.6)$$

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

$$-\omega(\mathbf{k})^2 \mathbf{S}(\mathbf{k}) = \underline{\underline{C}}(\mathbf{k}) \mathbf{S}(\mathbf{k}). \quad (2.2.7)$$

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



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

a Bose-Einstein statisztika írja le, mely szerint adott energiájú állapotban levő bozonok számának várhatóértéke:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.2.8)$$

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 kvadratikussal, ezért a fononok kvantummechanikai tárgyaláshoz elég feltételeznünk, hogy az atomok harmonikus oszcillátorok összessége, ekkor a rendszer teljes energiája:

$$E = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q}) (\langle n_{\nu}(\mathbf{q}) \rangle + 1/2) = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q})}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.2.9)$$

Illetve egy fonon energiája és impulzusa:

$$E_{\nu}(\mathbf{q}) = \hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q}), \quad (2.2.10)$$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}. \quad (2.2.11)$$

Ezzel megismerkedtünk a fononokkal, mint kvázirészecskékként 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.

2.2.1. Fonon diszperzió származtatása az energia diszperzióból

Egy rugós mechanikai rendszer energiáját a következő alakban tudjuk felírni:

$$H = T(\{\mathbf{p}_i\}) + V(\{\mathbf{r}_i\}). \quad (2.2.12)$$

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 (Density Functional Theory-sűrűségfukcionál elmélet)[13] elméleten 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 $\underline{\underline{C}}$ mátrixot. Ezután ezt egy általam írt program ebből előállítja a $\underline{\underline{C}}(\mathbf{k})$ 6×6 -os mátrixot, amelynek sajátértékproblémáját megoldjuk. A számolás során a második deriváltak meghatározásához szükséges a cellában lévő atomok kitérítése. 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 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 szélén 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.

DFT elmélet alapjai

A DFT elmélet lényege, hogy az elektronokat gáznak tekintjük és nem a teljes hullámfüggvényt tekintjük, mivel annak tárolása a sok koordináta miatt lehetetlen lenne, hanem ennek egy integrált alakját:

$$n(\mathbf{r}) = \int \prod_{i=2}^{3n} d\mathbf{r}_i \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{3n}) \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{3n}). \quad (2.2.13)$$

Ekkor vesszük azt az állítást, miszerint ezt a relációt lehet invertálni, azaz létre lehet hozni egy $\Psi[n]$ funkcionált, ezt a funkcionált behelyettesítve az energia várható értékébe:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle, \quad (2.2.14)$$

egy funkcionált kapunk amit minimalizálva megkapjuk az alapállapot energiát és sűrűséget, amit visszahelyettesítve az előző képletbe újakezdjük a folyamatot. Ezt az iteráció sorozatot addig folytatjuk, amíg az energia értéke nem változik tovább, azaz megkapjuk az alapállapot energiát és hullámfüggvényét. A gond csak annyi, hogy a $\Psi[n]$ funkcionál alakját nem ismerjük, csak egzisztencia tételek vannak a létezésére, de a konkrét alakot nem ismerjük, így olyan funkcionált használunk, amely jól adja vissza a mért eredményeket. Az eredményhez azonban sokszor sokáig kell iteráltatni a programot, ami így hosszú számolási időt eredményez, azonban a tapasztalatok azt mutatják, hogy ennek segítségével nagyon jó eredményeket kaphatunk szénre [14], ezért elterjedt módszer és sokszor nevezik ab initio, azaz kísérletből származó számolásnak is.

2.3. Raman-spektrum számolásának elmélete

A Raman-spektrum számolásához szükséges számolások elméletének tisztázása után most térjünk át magának a spektrum a számolásának elméletéhez. A számoláshoz a bevezetésben leírtaknak megfelelően negyedrendű időfüggő perturbációs számítást kell elvégeznünk és ebből kapjuk a spektrumot. 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 [15].

A mi esetünkben azonban nem erre koncentrálunk, hanem azokra a folyamatokra, amelyek a két virtuális állapot között játszódnak le. Látható fénytartományban való világításakor ezeknek a folyamatoknak az energiája 0.1 eV nagyságrendű, míg infravörös megvilágításakor 0.001 eV, vagy annál kisebb. A látható fénnel való gerjesztés esetében jól látható, hogy ez az energia a rezgési, míg infravörös világítás esetén a molekulák forgási energiaszintjei gerjeszthetők, a Raman-spektrumot, mivel a rezgési tulajdonságokat akarjuk megfigyelni a továbbiakban a látható tartományba tartozó fénnel való gerjesztések által kapott spektrumot értjük.

A bevezetésben beláttuk, hogy ha 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:

$$|\mathbf{k}, \pi\rangle = \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}). \quad (2.3.1)$$

A vezetési sáv hullámfüggvényére:

$$|\mathbf{k}, \pi^*\rangle = \psi_{\mathbf{k},c}(\mathbf{r}). \quad (2.3.2)$$

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

$$D_{in,out}. \quad (2.3.3)$$

A hibán való szóródás operátorára:

$$H_D. \quad (2.3.4)$$

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

$$H_{\mathbf{q},v}. \quad (2.3.5)$$

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

$$\varepsilon_l, \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi^*}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pi}. \quad (2.3.6)$$

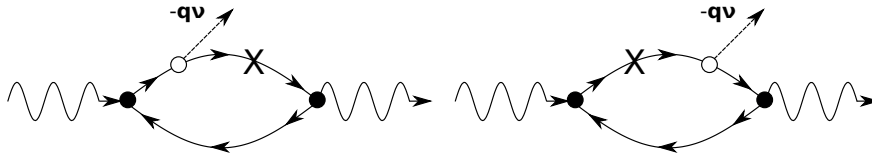
2.3.1. Egyfononos folyamatok leírása

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 perturbációszámítást, 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 közbenső 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 [6] alapján:

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

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

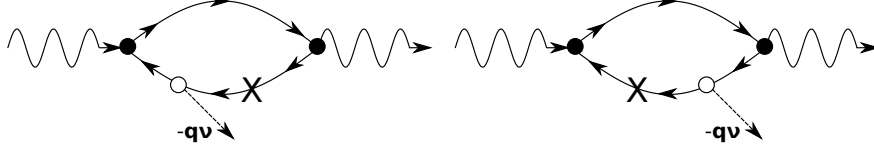


2.2. ábra. Az ee1 és az ee2 folyamat Feynman-diagramja

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

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

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

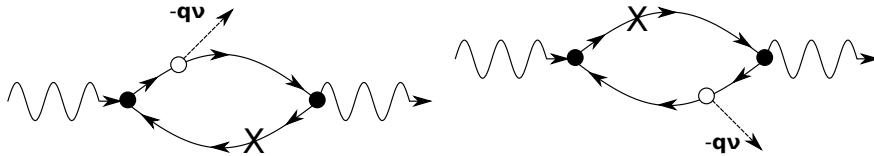


2.3. ábra. Az hh1 és az hh2 folyamat Feynman-diagramja

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. Figyelembe véve, 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 [6] alapján:

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

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

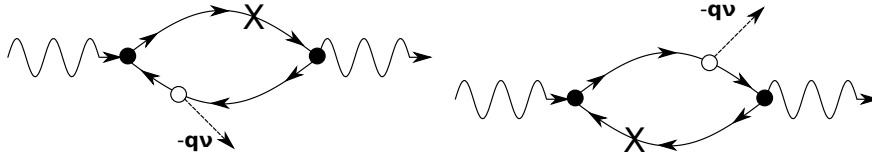


2.4. ábra. Az eh1 és az eh2 folyamat Feynman-diagramja

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

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

Ezen 8 folyamat alkotja az egyfononos folyamatok összességét, azonban most csak ezek

2.5. ábra. A *he1* és a *he2* folyamat Feynman-diagramja

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 γ_k értékek. Ezek azért kerülnek ide, mivel az állapotok élettartalma véges. Emellett jól látható, hogy ez az érték függ $\mathbf{k}$ -től is, ám ezt a továbbiakban elhanyagoljuk és helyette [6] alapján a megvilágító lézer energiájával paraméterezzük:

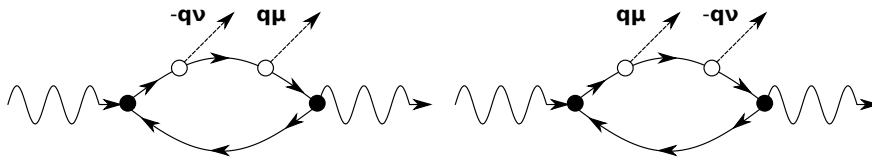
$$\gamma_k^A = \gamma_k^B = \gamma_k^C = (18.88\varepsilon_l + 6.802\varepsilon_l^2)\text{meV} \quad (2.3.7)$$

2.3.2. Kétfononos folyamatok leírása

Amennyiben tiszta, hibamentes rácsot tekintünk a fenti folyamatok nem adnak járulékot és csak kétfononos folyamatok játszódhatnak le, de itt előfordulhat, hogy a két fonon, nem azonos sávindexű, emiatt a későbbiekben minden sávindex-párra el kell végezni az összegzést, ezeket az indexeket ν -vel és μ -vel jelöljük. A fenti esethez hasonlóan itt is lehetséges, hogy csak az elektron, vagy csak a lyuk hat kölcsön fononokkal, ebben az esetben a két fonon kváziimpulzusa egymás -1 szerese kell, hogy legyen, hogy teljesüljön a kváziimpulzus-megmaradás, ezen folyamatok amplitúdója [6] alapján:

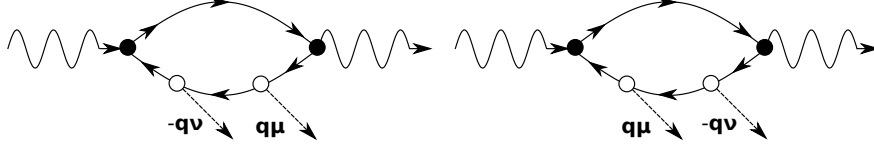
$$K_{ee1}^{pp} = \frac{\langle \mathbf{k}, \pi | D_{out} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | \Delta H_{-\mathbf{q}, \mu} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* | \Delta H_{\mathbf{q}, \nu} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^*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

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

2.6. ábra. Az *ee1* és az *ee2* folyamat Feynman-diagramja

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

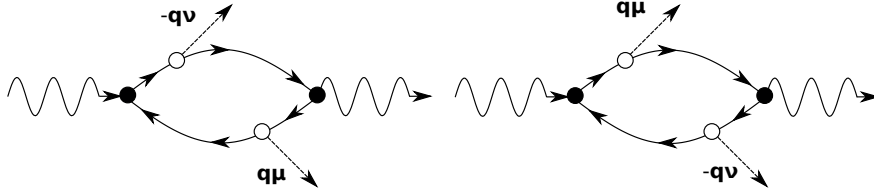
$$K_{hh2}^{pp} = \frac{\langle \mathbf{k}, \pi | D_{out} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi | \Delta H_{\mathbf{q}, \nu} | \mathbf{k}, \pi \rangle \langle \mathbf{k}, \pi | \Delta H_{-\mathbf{q}, \mu} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{k}, \pi^* | D_{in}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

2.7. ábra. A $hh1$ és a $hh2$ folyamat Feynman-diagramja

Azonban az is lehetséges, hogy az elektron és a lyuk is egy fononnal hat csak kölcsön, ez hasonló az egyfononos folyamatok esetén az utánszóródáshoz, ezeknek az amplitúdói [6] alapján:

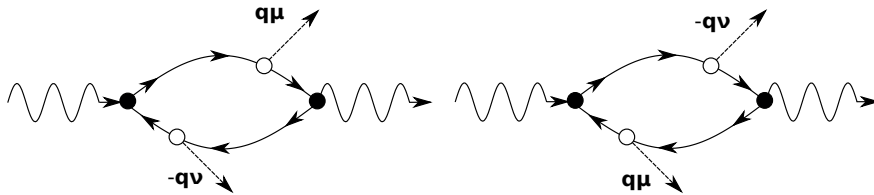
$$K_{eh1}^{pp} = - \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi | D_{out} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* \rangle \langle \mathbf{k}, \pi | \Delta H_{-\mathbf{q}, \mu} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, \pi^* | \Delta H_{\mathbf{q}, \nu} | \mathbf{k}, \pi^* \rangle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

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

2.8. ábra. Az $eh1$ és az $eh2$ folyamat Feynman-diagramja

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

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

2.9. ábra. A $he1$ és a $he2$ folyamat Feynman-diagramja

Most, hogy ismerjük az egy és kétfononos folyamatok kvantummechanika amplitúdóit, ki tudjuk számolni az átmeneti valószínűségeket, azaz az elméleti Raman-spektrumot, a következő részben ezt tisztázzuk.

2.3.3. 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. Jelen esetben az egy és kétfononos folyamatok jól elkülöníthetők, azaz ezekre külön elvégezhetők az összegzések és a spektrum ennek a két részösszegnek az összege lesz. Ezen felül 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 az egy és kétfononos folyamatokra [6] alapján:

$$I_{v,\mathbf{q}}^{pd} = N_D \left| \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k},i} K_i^{pd}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu) \right|^2. \quad (2.3.8)$$

Ahol N_k a $\mathbf{k}$ pontok száma, N_D pedig a hibák száma.

$$I_{\mathbf{q},\mu,\nu}^{pp} = \left| \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k},i} K_i^{pp}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu, \mu) \right|^2, \quad (2.3.9)$$

ahol az i index 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 aranyszabályt a következőt kapjuk a spektrumra az $\omega = \omega_{be} - \omega_{ki}$ függvényében [6] alapján:

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

ahol N_q a $\mathbf{q}$ pontok száma, $n(\omega_{-\mathbf{q}}^\nu)$ 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 mátrixelemeket 1-nek vesszük, amellyel így már lehet számolásokat futtatni, ezeknek az eredményét a 3.1-es és 3.2-es fejezetben közöljük, ugyanakkor ezekből jól látható, hogy a pontos számoláshoz és a kvantuminterferencia megfigyeléséhez szükséges a mátrixelemek meghatározása.

2.4. Mátrixelemek számolása

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

2.4.1. 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:

$$\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 \psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi, \quad (2.4.1)$$

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:

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \psi + \frac{e}{2m} \{\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\} \psi + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi, \quad (2.4.2)$$

ahol az antikommutátor értéke:

$$\{\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\} \psi = -2\frac{\hbar}{i} \mathbf{A} \nabla \psi + [\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] \psi = -2\frac{\hbar}{i} \mathbf{A} \nabla \psi + \frac{\hbar}{i} (\nabla \mathbf{A}) \psi. \quad (2.4.3)$$

Ugyanakkor, ha Coulomb mértéket használunk, azaz megköveteljük, hogy $\nabla \mathbf{A} = 0$ és elhanyagoljuk 2.4.2-ben az $\mathbf{A}^2$ -es tagot, akkor a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \psi + \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \nabla \psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi. \quad (2.4.4)$$

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

$$\mathbf{A}(t) = \frac{-i}{\omega} \sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}} e^{\pm i\omega t} \mathbf{P}, \quad (2.4.5)$$

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:

$$\mathcal{M}_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \langle \psi_f(\mathbf{k}_f) | \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \nabla | \psi_i(\mathbf{k}_i) \rangle. \quad (2.4.6)$$

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

$$\mathcal{M}_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \frac{e\hbar}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}} e^{i(\omega_f - \omega_i \pm \omega)t} \langle \psi_f(\mathbf{k}_f) | \nabla | \psi_i(\mathbf{k}_i) \rangle \mathbf{P}. \quad (2.4.7)$$

Itt bevezethetjük az úgynevezett átmeneti dipólvektort, melynek definíciója:

$$\mathbf{D}_{fi} = \langle \psi_f(\mathbf{k}_f) | \nabla | \psi_i(\mathbf{k}_i) \rangle. \quad (2.4.8)$$

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 (2.4.8) egyenletbe grafén hullámfüggvényére kapott képletet:

$$\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} (c_A^n \phi_A + c_B^n \phi_B), \quad (2.4.9)$$

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:

$$\mathbf{D}_{fi} = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} e^{i\mathbf{k}_i\mathbf{R}_j} e^{-i\mathbf{k}_f\mathbf{R}_{j'}} (c_A^i c_B^{f*} \langle \phi_B | \nabla | \phi_A \rangle + c_B^i c_A^{f*} \langle \phi_A | \nabla | \phi_B \rangle). \quad (2.4.10)$$

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:

$$\frac{1}{N} \sum_j e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{R}_i} = \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f). \quad (2.4.11)$$

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 (2.4.10) egyenletbe a dipólvektorra a következőt kapjuk, felhasználva [16]-t:

$$\mathbf{D}_{fi} = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} (c_A^i(\mathbf{k}) c_B^{f*}(\mathbf{k}) \langle \phi_B | \nabla | \phi_A \rangle + c_B^i(\mathbf{k}) c_A^{f*}(\mathbf{k}) \langle \phi_A | \nabla | \phi_B \rangle). \quad (2.4.12)$$

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:

$$\mathcal{M}_{fi} \propto \frac{\mathbf{P} \mathbf{D}}{\varepsilon_l}. \quad (2.4.13)$$

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

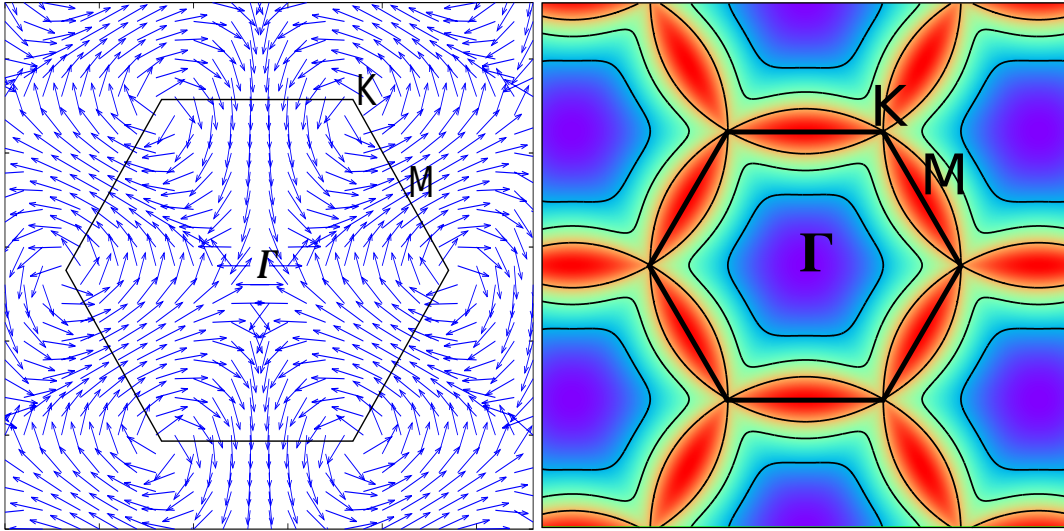
$$O(\mathbf{k}) = \sqrt{D_{cv} D_{cv}^*}, \quad (2.4.14)$$

ahol D_{cv} a gerjesztéskor használatos dipólvektort jelöli, emellett ábrázolható a normált dipólvektorok iránya is, ezeket az ábrákat tartalmazza a 2.10 ábra.

2.4.2. 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



2.10. ábra. Normált dipólvektorok és az oszcillátorerősség grafénben

esetén a Schrödinger egyenletet az elektronokra, majd a magok mozgását az elektronok hullámfüggvényének ismeretében egy effektív potenciálban oldjuk meg, ennek részletes leírása megtalálható [7]-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:

$$V_D(\mathbf{r}, t) = - \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{\sigma=A,B} \sum_{v=1}^6 \sum_{\mathbf{q}} A_{\rho}^v(\mathbf{q}) \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\sigma}^j) S_{\sigma}^v(\mathbf{R}_{\sigma}^j, \mathbf{q}) e^{\pm i\omega_v(\mathbf{q})t}. \quad (2.4.15)$$

Itt j a rácspan 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:

$$A_{\rho}^v = \sqrt{\frac{2\hbar N_{\rho}^v(\mathbf{q})}{m\omega_v(\mathbf{q})N}}, \quad (2.4.16)$$

ahol m a szénatom tömege, $N_{\rho}^v(\mathbf{q})$ a v módusú fononok száma, ez függ a hőmérséklettől és attól, hogy abszorpcióról, vagy emisszióról van szó, a Bose-Einstein-statisztika alapján:

$$N_{absz}^v = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_v(\mathbf{q})}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.4.17)$$

$$N_{em}^v = 1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_v(\mathbf{q})}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.4.18)$$

Ezután könnyen felírhatjuk az adott kezdő és végállapot közötti mátrixelemet egy $\mathbf{q}$ kváziimpulzusú fonon abszorpciójára, illetve emissziójára:

$$\mathcal{M}_\rho^{fi,v}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = - \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{\sigma=A,B} \sum_{v=1}^6 \langle \psi_{\mathbf{k}_f, f} | A_\rho^v(\mathbf{q}) \nabla_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\sigma^j) \mathbf{S}_\sigma^v(\mathbf{R}_\sigma^j, \mathbf{q}) | \psi_{\mathbf{k}_i, i} \rangle. \quad (2.4.19)$$

Ide behelyettesítve a grafén elektronjára vonatkozó hullámfüggvény 2.4.9-ben szereplő alakját, akkor [16] alapján belátható, hogy az átmenet mátrixeleme:

$$\mathcal{M}_\rho^{fi,v}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = - \sum_{l, l', s, s', \sigma} A_\rho^v(\mathbf{q}) c_{s'}^{f*}(\mathbf{k}_f) c_s^i(\mathbf{k}_i) \exp(i\mathbf{r}_{ls}^\sigma \mathbf{k}_i) \exp(-i\mathbf{r}_{l's'}^\sigma \mathbf{k}_f) \mathbf{S}_\sigma^v(\mathbf{q}) \mathbf{m}_D(\mathbf{r}_{l's'}^\sigma, \mathbf{r}_{ls}^\sigma), \quad (2.4.20)$$

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:

$$\mathbf{m}_D(\mathbf{r}_{l's'}^\sigma, \mathbf{r}_{ls}^\sigma) = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l's'}^\sigma) \nabla_v(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ls}^\sigma) d\mathbf{r}. \quad (2.4.21)$$

Ennek kiszámításának levezetésével itt részletesen nem foglalkozunk, ugyanakkor a deformációs potenciál és a hullámfüggvény Gauss-görbékkel való kifejtésével az integrál elvégezhető, ezt egy program segítségével végeztük el a [16]-ban leírtak alapján. Ugyanakkor érdemes észrevenni, hogy ha az összegzést egy A típusú atom körül felvett szimmetrikus cellára végezzük el, akkor ezt a cellát az A atomra tükrözve egy B típusú atom köré felvett cellát kapunk. Ha ez mellé figyelembe vesszük a [16]-ban leírt képletet:

$$\mathbf{m}_D(\mathbf{r}_{l's'}^\sigma, \mathbf{r}_{ls}^\sigma) = -\mathbf{m}_D(-\mathbf{r}_{l's'}^\sigma, -\mathbf{r}_{ls}^\sigma), \quad (2.4.22)$$

akkor az összegzés során a σ -ra való összegzést megoldhatjuk egyszerűbben, úgy, hogy az exponensek komplex konjugáltjának -1-szeresével szorozzuk a többi értéket, így memóriát és számolási időt takarítva meg.

2.4.3. 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 [6] alapján: on-site-hibát, hopping-hibát és Coulomb-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 [6] alapján:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}_i, i} | V_{on} | \psi_{\mathbf{k}_f, f} \rangle = \frac{\delta V_0}{2}. \quad (2.4.23)$$

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:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}_i, i} | V_{hopp} | \psi_{\mathbf{k}_f, f} \rangle = \frac{\delta t}{2} (\Phi^*(\mathbf{k}_f) e^{-i\mathbf{k}_f \mathbf{R}_1} + \Phi(\mathbf{k}_i) e^{-i\mathbf{k}_i \mathbf{R}_1}), \quad (2.4.24)$$

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

Végül pedig a Coulomb-hibát úgy vesszük, mintha egy elemi töltés lenne h távolságra a grafén rácsától, ami megfeleltethető, hogy egy ion, vagy egy negatív töltésű molekula van a grafén sík fölött, ennek a mátrixeleme:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}_i, i} | V_{Coul} | \psi_{\mathbf{k}_f, f} \rangle = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \kappa A_0} \sum_{\mathbf{G}} \frac{\exp(-|\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i + \mathbf{G}|)}{|\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i + \mathbf{G}|} (1 + \exp(i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i + \mathbf{G}) \mathbf{R}_1)) \Phi^*(\mathbf{k}_f) \Phi(\mathbf{k}_i), \quad (2.4.25)$$

ahol $\mathbf{G}$ egy reciprok-rácsvektor, κ a környezet dielektromos állandója, A_0 a cella területe és a mátrixelemeket [6] alapján vettük. Ugyanakkor [6] alapján az utolsó két hiba járuléka elhanyagolható, és ennek megfelelően mi is csak az első mátrixelemet vettük figyelembe.

3. fejezet

Eredmények

A következő fejezetben áttekintjük azokat a konkrét számolásokat, amelyeket az előző fejezetben leírt elmélet alapján numerikusan végeztünk el. Ennek keretein belül áttekintünk több közelítést, hogy ezáltal demonstráljuk a kvantuminterferencia szerepét a grafén Raman-spektrumának kialakulásában.

3.1. Konstans mátrixelem közelítés

Az egyik legegyszerűbb közelítésnek számít az az eset, amikor nem számoljuk ki az állapotok közötti mátrixelemeket és azokat egységnyiinek feltételezve számoljuk ki a spektrumot. Ennél még egyszerűbb modell, hogyha az energia és a fononspektrumot sem számoljuk ki, helyette egyszerű függvényekkel közelítjük őket, ezek a parametrizált relációk. Emellett létezik olyan közelítés is, melynek során elhanyagoljuk a fononok energiáját az energianevezőkben, de ezt a közelítést mi nem számoljuk, mivel nagyon durva közelítésnek számít, melynél jobb közelítések is egyszerűen számolhatók.

3.1.1. Paraméterezett relációkkal való közelítés

A paraméterezett relációkkal való számoláskor fontos, hogy tudjuk, hogy milyen fonon gerjesztéseket szeretnénk vizsgálni illetve, hogy milyen $\mathbf{k}$ vektorú pontok környezetében szeretnénk vizsgálni a gerjesztéseket.

Annak a fononsávnak kiválasztását, amelyen vizsgálni szeretnénk a gerjesztéseket legegyszerűbben szimmetria-analízissel tehetjük meg. Ennek lényege, hogy a rács szimmetriáit felírhatjuk egy csoporttal, amelynek irreducibilis ábrázolásait tekintve az ábrázolások karaktereire vonatkozó ortogonalitási relációk segítségével kiredukálhatók a Raman aktív fononsávok. A grafén esetében ismert, hogy két olyan fononsáv van, amely szimmetria analízis alapján járulékot adhat a Raman-spektrumba, ezek az LO és a TO sávok. Az LO sáv, azaz a longitudinális optikai sáv olyan, melyben az atomok a rács síkján belül (in-plane módus) rezegnek a rezgés

terjedési irányára merőlegesen, ezt jelöli a longitudinális megnevezés, míg az optikai jelző a rezgés frekvenciájára utal, amely a Brillouin-zóna közepén sem nulla, ellentétben az akusztikus sávokra, amelyek esetén a frekvencia 0 az origóban, másnéven a Γ pontban. A számolások azt mutatják, hogy ez a sáv nagy mértékben a K pont környékén ad járulékot, amelynek környékén a sáv frekvenciájának $\mathbf{k}$ függése jól közelíthető parabolával, amit ki is használunk a paraméterezés során. A TO sávban, azaz a transzverzális optikai sávban való gerjesztések a pontosabb számolások alapján a D' sávba adnak járulékot, és a gerjesztés a Γ pont körül megy végbe. Azonban a G sáv elsőrendű folyamat eredménye, amelyet most nem veszünk figyelembe, ezért ennek a számolásával most nem foglalkozunk. Tehát csak az LO sávot vesszük figyelembe a spektrum számolásánál, ennek paraméterezésére pedig felhasználjuk a számolt diszperziós relációkat, erre felhasználjuk, hogy a K pont környékén a frekvencia spektrum jól közelíthető parabolával. Így a számolt spektrumra kézzel illesztettük a spektrumot, ennek eredménye a következő paraméterezés:

$$\omega(\mathbf{q}) = 0,067 \cdot (q_x^2 + q_y^2) + 0,168, \quad (3.1.1)$$

ahol a frekvencia az egyszerűség kedvéért elektronvoltban értendő, hogy ne legyen a későbbiekben gond az energiákkal való összeadással.

A fonon-spektrum paraméterezésén kívül fontos, hogy megfelelően paraméterezzük az energia diszperziót. Szerencsére a K pont környékén az energia diszperzió könnyen paraméterezhető, mivel ennek közelében a távolsággal arányosan növekszik az energia, ezt a viselkedést nevezzük Dirac-kúpoknak. A paraméterezéshez felhasználjuk a szakirodalomban ismert szoros kötésű (tight binding) közelítés energia diszperziót:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2}}, \quad (3.1.2)$$

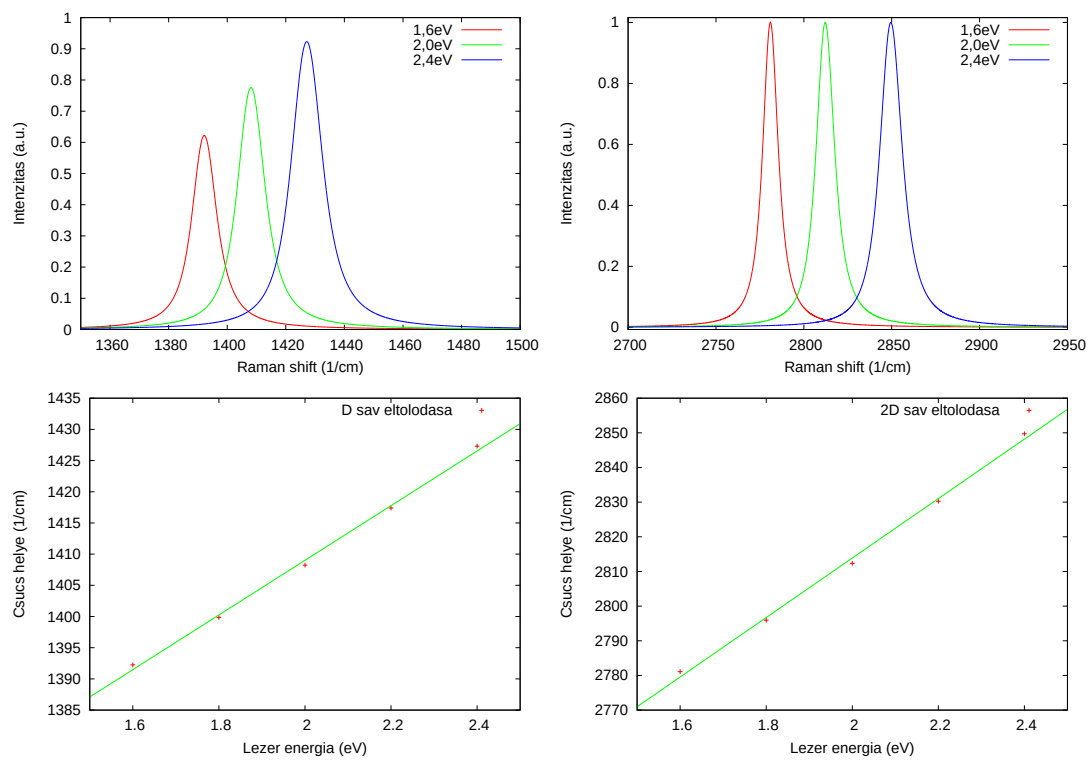
ahol + a vezetési, - a valencia sáv energiáját jelöli, a a grafén rácsvektorának hossza, γ pedig 2,5eV értékű hopping integrál, melyet más pontosabb elméleti számolásokhoz való illesztésből lehet megkapni.

Ezt a K pont környékén sorba fejtve kapjuk meg a kúp paraméterezését:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \pm 7,5 \sqrt{k_x^2 + k_y^2}. \quad (3.1.3)$$

Itt az előző esetben az energia értéke elektronvoltban értendő, így dolgozhatunk a számolás során $\hbar = 1$ egységrendszerben.

A számolást elvégző program minden folyamatra a szükséges $\mathbf{k}$ -ra és $\mathbf{q}$ -ra kiszámolja az elektron és fonon spektrumot a fenti paraméterezéssel. Ezután ezekből kiszámolja az összes folyamat amplitúdóját a mátrixelemeket egységnek tekintve. Ezeket az amplitúdókat felösszegezve az összes $\mathbf{k}$ -ra az adatokat elmenti, ezután ezen számok abszolút értékét felhasználva elvégzi az összegzést minden $\mathbf{q}$ -ra megkapjuk a kijövő fotonok gyakoriságának eloszlását ω függvényében.



3.1. ábra. A D (bal) és 2D (jobb) sávok eltolódása a lézerenergia függvényében konstans mátrixelem közelítésben, paraméterezett relációkkal

Az eloszlást végül cm^{-1} -ben kapjuk meg a bemenő és a kijövő fény frekvenciájának különbségének függvényében a spektrum maximumát 1-nek véve. A számolásokat $4 (1/\text{\AA})$ sugarú körre egy 1500×1500 -as $\mathbf{k}$ rácstra és egy 500×500 -as $\mathbf{q}$ rácstra futtattuk le több lézer energiára $1.8 - 2.6\text{eV}$ tartományban 0.2eV -ként.

A közelítést felhasználva több dolgot is meg akarunk figyelni, egyrészt a D és 2D sávok helyét és alakját, másrészt azt a szakirodalomban ismert jelenséget, mely szerint ez a D és a 2D sáv a lézer energiáját változtatva elcsúszik körülbelül 50 cm^{-1} -el a D sáv és 100 cm^{-1} -el a 2D sáv elektronvoltonként. Ezen jelenségek megfigyelése azért fontos, mert ezáltal láthatóvá válik, hogy egy ilyen egyszerű modellel is jól közelíthető a bonyolultabb számolások eredménye, ugyanakkor ez a modell nem mond semmit a kvantuminterferenciáról és annak hatásáról a spektrumban, mivel bármilyen $\mathbf{q}$ -jú fonon ugyanakkora valószínűséggel keletkezik, emellett bármilyen $\mathbf{k}$ -jú elektron lyuk pár azonos valószínűséggel keletkezik a fény polarizációjától függetlenül.

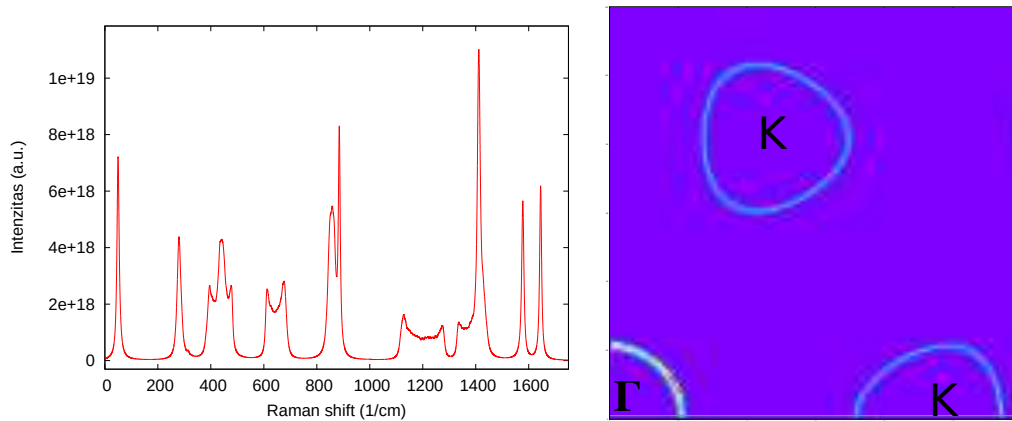
A számolások eredményét mutatja a 3.1 ábra mutatja $1,6 \text{ eV}$ -os, $2,0 \text{ eV}$ -os és $2,4 \text{ eV}$ -os lézerenergiákra. Ezután a D és a 2D csúcsokra minden energián Gauss-görbét illesztettünk és így határoztuk meg a csúcsok pontos pozícióját és a maximum helyének hibáját. Ezután az energia-maximumhely pontokra egyenest illesztve a D sáv eltolódásra $43,815 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ -ot, míg a 2D sáv eltolódására $85,795 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ -ot kaptunk, ami jól láthatóan egyezik a komplikáltabb modellek és a kísérletek által kapott számokkal.

A közelítés tehát jónak mutatkozik a sávok helyének, eltolódásának és alakjának tekintetében, ugyanakkor nem mond semmit az intenzitásokról, illetve a többi a kísérleti Raman-spektrumban megfigyelhető csúcsról, ezért bonyolultabb közelítésekkel számolunk.

3.1.2. Valódi relációkkal való számolás

A paraméterezett relációkkal való számolás után térjünk át az előző fejezetben taglalt elmélet által számolt eredményekkel való számolásra. Ez a közelítés pontosabb, mivel a relációk rácsperiodikusak, ezáltal elég az integrálást a rács Brillouin-zónájára kiintegrálni a spektrumokat, mivel egy reciprok rácsvektorral eltolva a rendszert nem változik meg sem a fonon, sem az energia spektrum. Ezzel ellentétben ez a közelítés rosszabb az előzőnél abban a tekintetben, hogy minden sáv járulékat figyelembe veszi és emiatt sok csúcs jelenik meg, amelyek a szimmetria analízis során kiesnek és nem lesznek Raman aktívak.

A számolt relációkat, mivel a Raman-spektrumokat többször is kiszámoljuk különböző paraméterekre, ezért külön számoljuk őket és a spektrumot számoló program külön fájlból olvassa be az adatokat. Azonban a relációk kiszámolásakor megadjuk azokat a $\mathbf{k}$ pontokat, amelyekre számoljuk a relációkat, ugyanakkor a Raman-spektrum számoló program sok $\mathbf{k}'$ pontra nagyon nagy futási idővel számol, ezért beépítettem egy olyan algoritmust, amely megkeresi az adott $\mathbf{k}'$ ponthoz legközelebb levő $\mathbf{k}$ pontot és ezeket felhasználva kapjuk meg az adott $\mathbf{k}'$ -höz tartozó energia, vagy frekvencia értéket.



3.2. ábra. Raman-spektrum konstans mátrixelem közelítésben és a keletkezett fononok eloszlása a K pont környékén

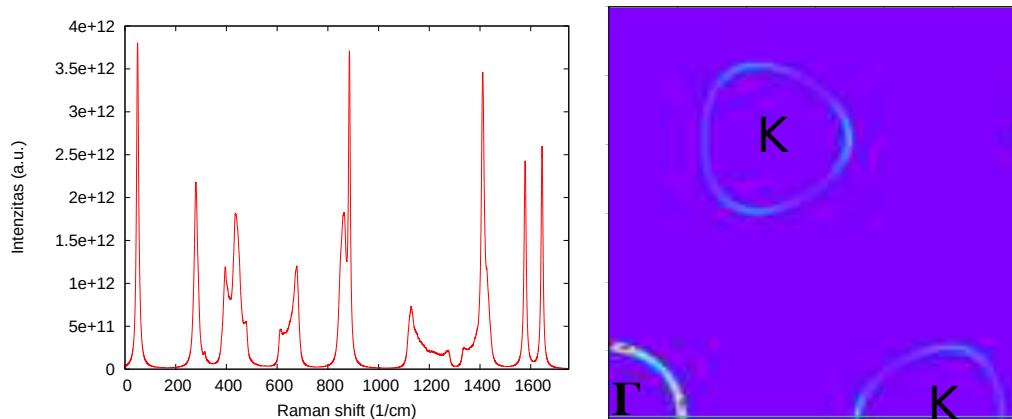
A számolást 1680×1680 $\mathbf{k}$ pontra és 480×480 $\mathbf{q}$ pontra végeztük el a Brillouin zónában 2,4 eV-os lézer energiára. A számolást csak azért végezzük el egy lézer energiára, mert az eredményt csak a teljes számolással való összevetésre használjuk, hogy ezáltal figyelhessük meg a kvantuminterferenciát. A kvantuminterferencia itt azért nem jelenik meg, mivel az előző esethez hasonlóan konstans mátrixelemekkel dolgozunk és emiatt minden folyamatnak ugyanakkora a valószínűsége. Azonban, hogy meg tudjuk figyelni a kvantuminterferenciát nem csak a spektrumot vesszük fel, hanem a $\mathbf{q}$ kváziimpulzusú fononok keletkezési gyakoriságának eloszlását is:

$$I(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_q} \sum_{\mu, \nu, \omega} I_{\mathbf{q}, \mu, \nu}^{pp} \delta(\varepsilon_l - \hbar\omega_{\mu}(\mathbf{q}) - \hbar\omega_{\nu}(\mathbf{q}) - \omega) + \frac{1}{N_q} \sum_{\nu, \omega} I_{\nu, \mathbf{q}}^{pd} \delta(\varepsilon_l - \hbar\omega_{\nu}(\mathbf{q}) - \omega). \quad (3.1.4)$$

Ebben a közelítésben ennek az eloszlásnak azok a pontok, amelyek jelentős járulékot adnak a Raman-spektrumba jól láthatóan két összefüggő részre oszthatóak, egy a K pont környéki, az izoenergiás vonalak mentén, illetve a Γ pont körül kör alakban elrendeződő pontok mentén helyezkedik el. Ennek az eloszlásnak a kontúrozott ábráját és a Raman-spektrumot a 3.2 ábra mutatja.

3.2. Mátrixelemek figyelembevétele

A fentebbi közelítésnél jobb eredményeket kapunk, ha figyelembe vesszük a különböző állapotok közötti mátrixelemeket. Az előző részben láthattuk, hogy a konstans mátrixelemekkel végzett számolás esetén az eredmények nagyban eltérnek a kísérleti eredményektől, ez annak tudható be, hogy belépnek tiltott átmenetek is, amikor olyan fonon keletkezik, aminek a szimmetriák miatt nem lenne szabad keletkeznie. Ezeknek a kiküszöbölésére nem elég csak az elektron-foton mátrixelemet figyelembe venni, szükséges az elektron-fonon mátrixelemek és a



3.3. ábra. Raman-spektrum és a fononok eloszlása K pont környékén elektron-foton mátrixelemmel számolva

hibán való szóródás mátrixelemeinek is az ismerete.

3.2.1. Elektron-foton mátrixelem figyelembevétele

Az elektron-foton mátrixelemek figyelembevétele ugyan nem tiltja meg a Raman folyamatok esetén fellépő tiltott átmenetet, emiatt a spektrum nem lesz pontos, de ahogy azt a 2.4.1 részben láttuk nem engedi meg, hogy a Γ pontban keletkezzenek elektron-lyuk párok, ezáltal megváltoztatja a spektrum alakját és jó alapul szolgál az elektron-fonon mátrixelemeket tartalmazó számolással való összehasonlításához és ezáltal a kvantuminterferencia megfigyeléséhez.

A számoláshoz meg kell adnunk a bemenő és kijövő fény polarizációját, mivel ettől erősen függ az átmeneti mátrixelem. Ehhez bevezetjük a párhuzamos és merőleges spektrum fogalmát, melynek lényege, hogy a bemenő fénnel párhuzamos, vagy rá merőleges polarizációjú kijövő fényt veszünk csak figyelembe. Ez alapján pedig definiáljuk a polarizálatlan fényre vett spektrumot, ezt úgy értelmezzük, hogy veszünk két egymásra merőleges polarizációjú bemenő fényt és mindkettőre kiszámoljuk a párhuzamos és merőleges spektrumot, ezután ezt a négy spektrumot összeadva kapjuk meg a polarizálatlan fényre várható spektrumot:

$$I = I_{||,1} + I_{||,2} + I_{\perp,1} + I_{\perp,2} \quad (3.2.1)$$

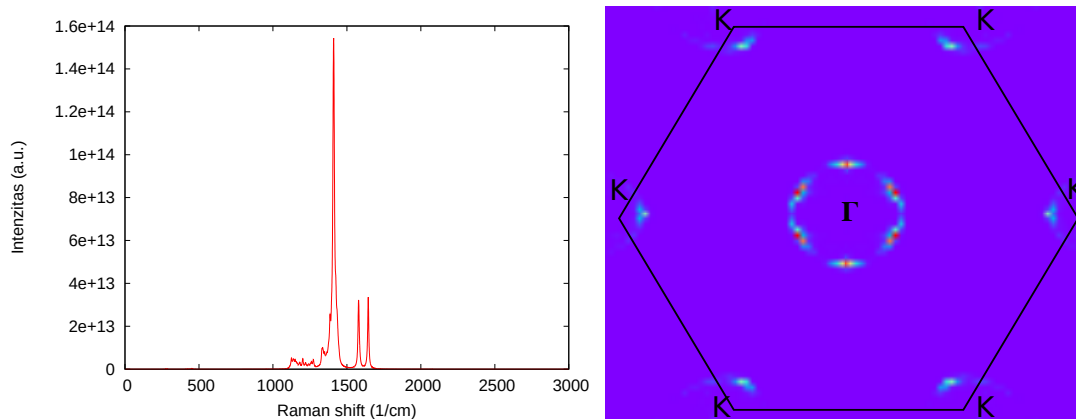
A számolást a konstans mátrixelemek esetéhez hasonlóan 1680×1680 $\mathbf{k}$ pontra és 480×480 $\mathbf{q}$ pontra végeztük el a Brillouin zónában 2,4 eV-os lézer energiára, mivel itt is csak az összehasonlítás a célunk. A számolt spektrum és a fononok eloszlása a 3.3 ábrán látható. Megfigyelhető a Raman-spektrumban, hogy csak a csúcsok egymáshoz viszonyított intenzitása változott meg, újabb csúcsok nem jelentek meg és a konstans mátrixelemeknél látott csúcsok sem tűntek el. Ezzel ellentétben változást lehet látni a fononok spektrumában, ahol észrevehető, hogy a K pont környékén nem ugyanakkora valószínűséggel keletkeznek fononok minden irányban,

hanem nagyobb valószínűséggel keletkeznek a Γ pontok irányába, mint a tőlük távolabb eső részre. Ez azt mutatja, hogy a Raman-spektrumba nagyobb járulékot adnak az "inner" folyamatok, mint az "outer" folyamatok. Szintén észrevehető, hogy a Γ pont környékén sokkal nagyobb valószínűséggel keletkeznek fononok, mint a K pont környékén, ez annak a jele, hogy ebben a közelítésben nagyobb járulékot adnak a K pont környékén lezajló "intra-valley" folyamatok, mint azok a folyamatok mely során az elektron egy K pont környékéről átszóródik egy szomszédos K ponthoz "inter-valley".

3.2.2. Teljes számolás

A teljes számolás során figyelembe vesszük mind az elektron-foton, mind az elektron-fonon mátrixelemeket, így a lehető legpontosabb eredményeket kapjuk mind a Raman-spektrumra, mind a fononok eloszlására. Ugyanakkor figyelembe kell venni, hogy az elektron-fonon mátrixelem számolása során el kell végezni egy összegzést, amely lassan konvergál, emiatt több atomra kell elvégezni, hogy megfelelően pontos eredményeket kapjunk, azonban ez nagyon lelassítja a számolást, ezért az összegzést az adott atomhoz legközelebb elhelyezkedő 14 atomra végezzük el, mivel a próbaszámítások azt mutatták, hogy ennyi atom után már keveset változik a spektrum. Ugyanakkor a számolási idő így is több nagyságrenddel hosszabb mint az előző esetekben, ezért a számolást az egyfononos folyamatok esetén 840×840 $\mathbf{k}$ pontra és 120×120 $\mathbf{q}$ pontra végeztük el a Brillouin zónában, három különböző lézer energiára (1,96 eV 2,4 eV és 2,8 eV) azonos 300 K-es hőmérsékleten és 2,4 eV-os lézer energiára két különböző hőmérsékleten (10^{-3} K és 300 K), hogy így tanulmányozzuk a csúcsok helyzetének és alakjának változását különböző hőmérsékleteken, illetve lézerenergiákon, emellett futtattunk egy hosszabb 840×840 $\mathbf{k}$ pontra és 240×240 $\mathbf{q}$ pontra való számolást a kvantuminterferencia jobb szemléltetésére. A kétfononos folyamatok esetén, mivel minden sávindexre kétszer kell összegezni, emiatt a számolási idő hatszor hosszabb az egyfononos folyamatoknál, ezért itt csak a szemléltetés céljából egy számolást futtattunk 480×480 $\mathbf{k}$ pontra és 120×120 $\mathbf{q}$ pontra a Brillouin zónában, 2,4 eV lézerenergiára, 300 K-es hőmérsékleten.

A teljes számolás eredményeként kapott Raman-spektrumban az előző közelítésektől merőben eltérő, hiszen míg a konstans mátrixelem és az elektron-foton mátrixelemeket tartalmazó számolásnál több mint 10 csúcs látható a spektrumban, addig ebben az esetben három jól elkülönülő csúcs látható, ahogy azt a 3.4 ábrán is látszik, amelyet több a szakirodalomban [18] [19][20][21][22] található ábra is mutat. Ennek magyarázata, hogy a fononok többsége a rács szimmetriái miatt nem adhatnak járulékot a szimmetria analízis alapján. A csúcsok helyzete alapján pedig meghatározhatjuk, hogy melyik sávok gerjesztődnek, mivel a fononok sávszerkezetében csak az LO és a TO sávok frekvenciája tartozik abban a tartományba, ahol gerjesztéseket látunk, így látható, hogy ebből a két sávban gerjesztődhetnek fononok. Ha a számolást külön-külön végezzük el a sávokra, akkor az is kiderül, hogy D' sáv a TO sávon való



3.4. ábra. A grafén Raman-spektruma, és a fononok eloszlása a teljes Brillouin-zónában

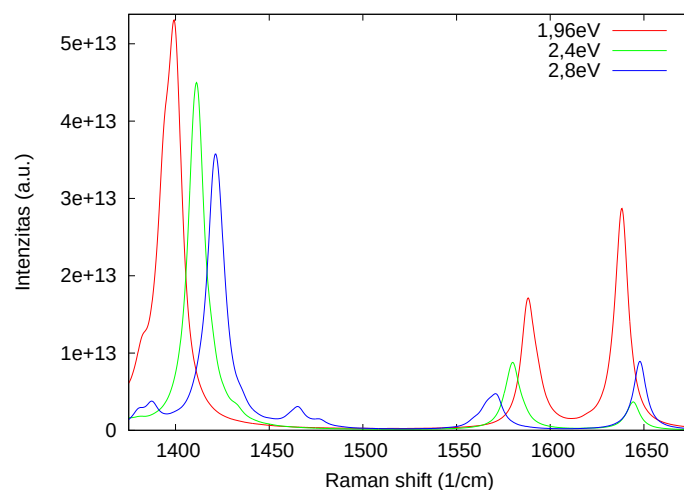
gerjesztésnek felelnek meg, míg a D és a G sáv az LO sávon való gerjesztésnek felel meg.

A kvantuminterferencia másik szembeötlő bizonyítéka a fononok keletkezésének eloszlásában nyilvánul meg. A 3.4 ábrán jól látható, hogy az elektron-foton mátrixelemet tartalmazó számolással ellentétben nem keletkeznek fononok sokkal nagyobb valószínűséggel a Γ pont körül, mint a K pont körül, hanem közel megegyező valószínűséggel keletkeznek, azaz szinte ugyanolyan gyakoriak az "intra-valley" és az "inter-valley" folyamatok. Emellett jól látható az is, hogy a K pont környékén megnő az "inner" folyamatok járuléka, míg az "outer" folyamatokra tovább erősödik a destruktív jellegű interferencia.

A kvantuminterferencia tehát többféle képen is befolyásolja a grafén Raman-spektrumát, a Γ pont környéki fonon gerjesztésekre és az interferenciát létrehozó mátrixelemeket elhanyagoló közelítésben nagy járulékot adó "outer" folyamatokra destruktívan hat, míg a közelítésekben kevesebb járulékot adó "inner" folyamatokra konstruktív jellegű, így nagyban befolyásolja a Raman-spektrumot. A továbbiakban kvantuminterferenciának a paraméterektől való függését vizsgáljuk, pontosabban a hőmérséklettől és a lézer energiától való függését.

A D és a D' sáv csúszása a lézerenergia függvényében

A fentebb leírtak alapján elvégezve a numerikus számolásokat azt látjuk, hogy a lézer energiát változtatva változik a D, a G és a D' sáv maximumának helye. A D sáv a lézer energiáját növelve a nagyobb frekvenciák felé tolódik el, a paraméterezett relációkkal való számoláshoz, illetve a szakirodalomban [18] [19][20][21][22] található eredményekhez hasonlóan és a G, illetve a D' sáv is hasonló viselkedést mutat. Azonban itt a paraméterezett relációkkal való számolással ellentétben nem tudjuk kellő pontossággal elvégezni a számolást a hosszú számítási idő miatt, illetve csak három különböző lézer energiára tudtuk elvégezni a számolást, ezért az eltolódás nagyságát nem tudjuk pontosan meghatározni, ugyanakkor jól látszik a 3.5 ábrán, hogy a D és D' sávok eltolódásának mértéke közel megegyező nagyságú.



3.5. ábra. Sávok helyzetének változása a lézerenergia függvényében

Kvantuminterferencia hőmérsékletfüggése

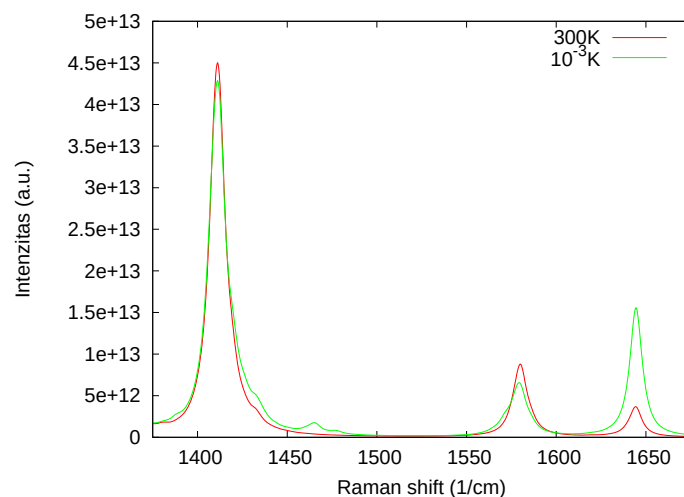
A Raman-spektrum és ezáltal a kvantuminterferencia többféleképpen függhet a hőmérséklettől, azonban ezek jelentősége nem befolyásolja nagy mértékben a spektrumot. Az egyik legjelentősebb effektus az elektronállapotok betöltöttsége nem 0 K hőmérsékleten, ugyanis az E energiájú elektronokra vonatkozó Fermi–Dirac eloszlás:

$$\langle n_{el} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}, \quad (3.2.2)$$

ahol μ a kémiai potenciál. Ez 0 K-en visszaadja a gerjesztésnél, és a többi számolásnál felhasznált közelítést, miszerint a Fermi-energiáig vannak betöltve az állapotok, és felette egyetlen állapot sincs betöltve. Ezt azért hanyagolhatjuk el, mert a lézer energiához tartozó hőmérséklet a látható tartományban jóval nagyobb mint a szobahőmérséklet, ezért az eloszlás nagyon jól közelíthető azzal, hogy az állapotok a Fermi-energiáig vannak teljesen betöltve.

Egy másik a fenténél sokkal jelentősebb effektus a fononok eloszlása, mivel a fononok energiája legalább egy nagyságrenddel kisebb a fény energiájánál, ezért a rájuk vonatkozó Bose-Einstein eloszlás sokkal intenzívebben függ a külső hőmérséklettől. A hőmérséklethez tartozó energia szobahőmérsékleten csak egy nagyságrenddel kisebb a fononok energiájánál, ezért ezt az effektust figyelembe vettük az elektron-fonon mátrixelemnél.

A hőmérsékletfüggést csak alacsony hőmérséklet ($10^{-3} K$) esetén vizsgáljuk, mivel ebben az esetben a fononok betöltöttsége a szobahőmérsékleten végzett számoláshoz képest elhanyagolható, azaz gyakorlatilag nincsenek fononok a rendszerben. Ennek az lesz az eredménye, hogy a szobahőmérsékleten felvett spektrummal összevetve látszik, hogy a D, és a G sáv intenzitása valamennyit csökkent, a D' sáv intenzitása azonban sokat nőtt. Ennek az lehet a magyarázata, hogy szobahőmérsékleten az alacsonyabb energiájú fonon állapotok betöltöttsége



3.6. ábra. Sávok intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében

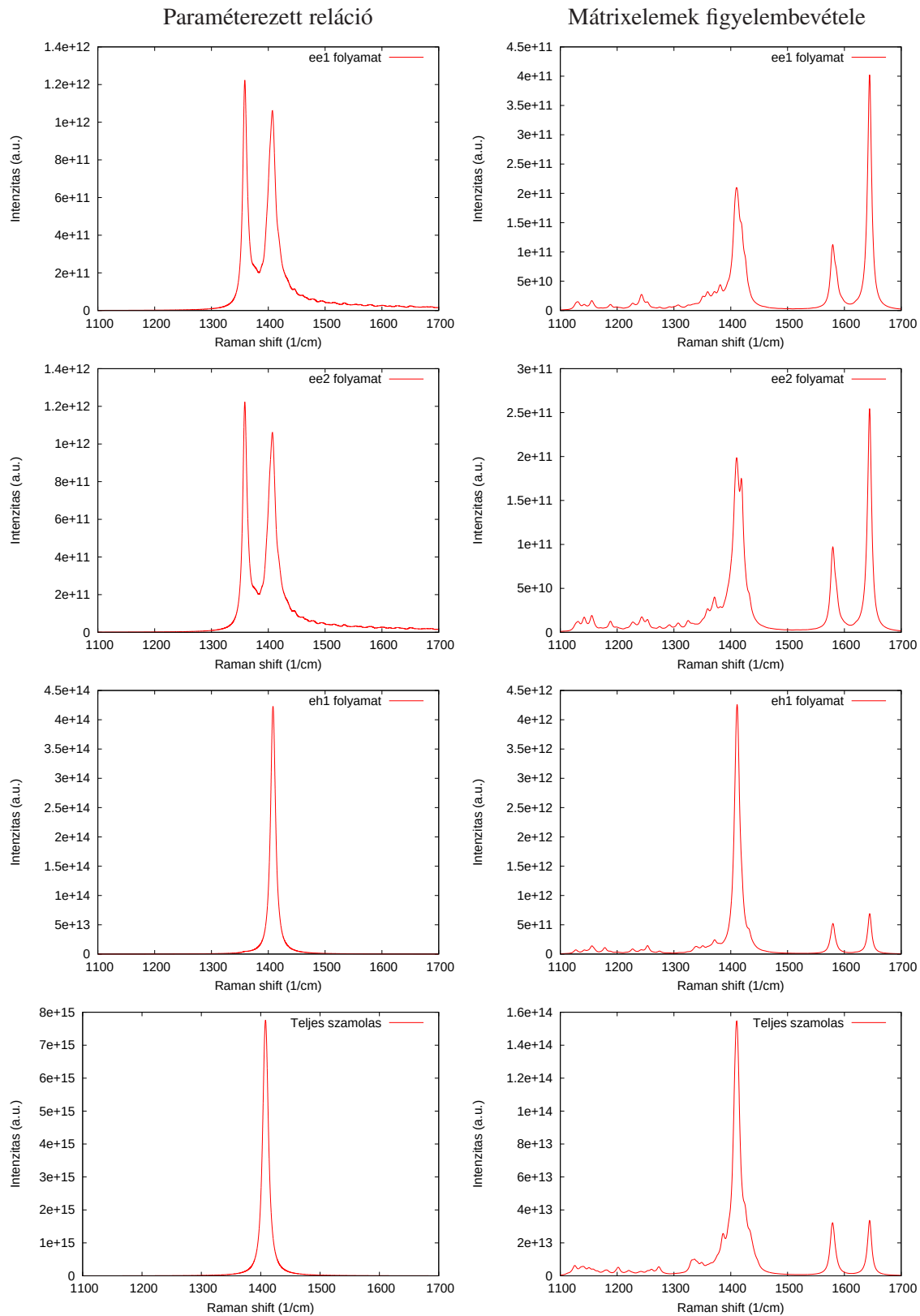
nagyobb, mint a magasabb energiájúaké, és így kisebb lesz az intenzitásuk az ezen folyamatok által létrehozott csúcsoknak, ezt mutatja a 3.6 ábra.

3.2.3. Kvantuminterferencia szerepe a Raman-spektrumban

A kvantuminterferencia megfigyelésének a fentebb leírttól jelentősen eltérő módja, ha szétválasztjuk a 2.3.1. fejezetben leírt 8 különböző folyamat által létrehozott spektrumot. Leírtuk, hogy a természetben ezek a folyamatok nem választhatók szét, és együttesen alakítják ki a teljes spektrumot. Azonban külön-külön a folyamatok nem a várt spektrumot adják ki, még a paraméterezett relációkkal való számolás esetén sem. A számolást három folyamatra, pontosabban az ee1, ee2, és eh1 jelű folyamatokra végeztük el, $840 \times 840 \text{ k}$ pontra és $120 \times 120 \text{ q}$ pontra 2,4 eV-os lézer energiával, szobahőmérsékleten, az eredményeket pedig a 3.7 ábra mutatja.

A paraméterezett relációkkal való számoláskor jól látható, hogy az ee1, és ee2 folyamatok spektruma megegyezik, és két csúcs látható benne, míg az eh1 folyamat spektruma egy jelet ad a D sávba, és a járuléka jóval nagyobb az ee1 (felső ábra), és ee2 (második ábra) folyamaténál. Emellett látható egy apró, alig észrevehető váll az eh1 (harmadik ábra) spektrumában ott, ahol az ee1, és ee2 folyamat második csúcsa látható. Azonban a teljes spektrumban (alsó ábra) már nem látható sem a váll, sem a másik jel, csak egyetlen D sávot látunk, ebből arra lehet következtetni, hogy a kis váll egy destruktív interferencia miatt eltűnik a különböző folyamatokra vonatkozó amplitúdókra való összegzéskor.

Az összes mátrixelemet figyelembe vevő számolás esetén hasonlóan a paraméterezett relációkkal való számoláshoz a folyamatok külön-külön nem a teljes spektrumot adják. Itt azonban nem jelenik meg az ee1, és ee2 folyamatok spektrumában az alacsonyabb frekvenciáknál csúcs, helyette a 2D sáv felhasadni látszik két külön csúcsra, illetve a D sáv intenzitása sokkal kisebb lesz a



3.7. ábra. A paraméterezett relációs (bal), és a minden mátrixelemet figyelembe vevő (jobb) számolás az ee1, ee2 és eh1 folyamatokra, illetve az összes folyamatra (teljes számolás) vett Raman-spektrum

G, és a D' sávhoz képest. Emellett az is látszik, hogy az ee1, és az ee2 spektrum közel sem azonos, eszerint a mátrixelemek figyelembevételével látható, hogy nem felcserélhető a hibán való szóródás, és a fononkeltés sorrendje, azaz a rendszernek nincs ilyen jellegű szimmetriája, ezért mindkét folyamatot ki kell számolni. Emellett az is észrevehető, hogy az eh1 folyamat spektruma jóval nagyobb intenzitású az ee1, és az ee2 folyamat spektrumánál, ebből az a következtetés vonható le, hogy jelentős az utánszóródás járuléka, azaz azon folyamatok járuléka, amelyek esetén az elektron és a lyuk is szerepet kap a folyamatban.

3.3. Összefoglalás, kitekintés

Az előző fejezetben láttuk, hogy mennyire jelentős szerepe van a kvantuminterferenciának a grafén Raman-spektrumában és ennek függését is megvizsgáltuk a hőmérséklettől a gerjesztő lézer energiájától és a különböző folyamatok spektrumától is. Azonban nem szabad elfelejteni azt sem, hogy ennek megfigyelése lehetetlen lett volna a számolásokat ilyen pontossággal elvégezni a mátrixelemek, illetve az elektron és fonon diszperziók ismerete nélkül, amelyekhez szükséges a számolásokhoz tartozó elmélet pontos ismerete. Ezek alapján sikerült elérni a szakdolgozat azon célját, miszerint egy pontos és a kísérletekkel jól egyező numerikus modellt alkottunk meg a grafén Raman-spektrumának szimulálására és a kvantuminterferencia megfigyelésére. A későbbiekben pedig ez a módszer jól alkalmazható lesz görbült grafén, illetve két, vagy háromrétegű grafén, vagy szén nanocsövek vizsgálatára.

4. fejezet

Függelék

Átfedési integrál paraméterei

Az átfedési integrálok számolásához felhasznált paraméterek:

Paraméter	Érték	Relatív hiba
α	-4.22302	0.2171%
b	4.2242	0.2156%
c	7.80997	0.5183%
d	8.3911	0.6842%
e	44.9627	0.3574%
f	-75.9367	0.3353%
g	54.1725	0.8294%
h	-22.6116	1.222%
i	5.79711	1.515%
j	-0.846145	1.737%
k	0.0535495	1.926%

Emlékeztetőül pedig az illesztett függvény alakja:

$$f(x) = e^{\alpha x}(1 + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + fx^5 + gx^6 + hx^7 + ix^8 + jx^9 + kx^{10}).$$

Atomi potenciál és hullámfüggvény Gauss görbék szerinti sorfejtése

A hullámfüggvényt és az atomi potenciált [16]-ból az alábbi képletekkel fejtve sorba az atomi deformációs vektor kiszámolásához:

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = (z - z_0) \sum_{k=1}^4 I_k \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{2\sigma_k^2}\right),$$

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{k=1}^4 v_k \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{2\tau_k^2}\right).$$

Az illesztési paraméterek:

Paraméter	Érték			
v_k	-2,13	-1,00	-2,00	-0,74
τ_k	0,25	0,04	1,00	2,80
I_k	0,05	0,41	1,06	1,05
σ_k	2,16	0,91	0,13	0,39

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] C. W. J. Beenakker, *Rev. Mod. Phys.* **80**(Oct), 1337–1354 (2008).
- [3] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, Room-temperature quantum hall effect in graphene, 2007.
- [4] G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **10**(8), 3602–3609 (1974).
- [5] Y. Chen, C. Zhao, Z. Wang, J. Song, H. Zhang, and S. Wen, *Optical Engineering* **51**(8), 084203–1–084203–5 (2012).
- [6] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri, *Phys. Rev. B* **84**(Jul), 035433 (2011).
- [7] J. Sólyom, *Modern szilárdtestfizika alapjai II.* (Eötvös kiadó, 2010).
- [8] A. Grüneis, C. Attaccalite, L. Wirtz, H. Shiozawa, R. Saito, T. Pichler, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **78**(Nov), 205425 (2008).
- [9] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **66**(Jul), 035412 (2002).
- [10] R. Hoffmann, *The Journal of Chemical Physics* **39**(6), 1397–1412 (1963).
- [11] D. Kienle, J. I. Cerda, and A. W. Ghosh, *Journal of Applied Physics* **100**(4), 043714 (2006).
- [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] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**(May), 12947–12957 (1995).
- [15] J. S. Bernier, T. L. Dao, C. Kollath, A. Georges, and P. S. Cornaglia, *Phys. Rev. A* **81**(Jun), 063618 (2010).

- [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] V. Zólyomi, J. Koltai, and J. Kürti, physica status solidi (b) **248**(11), 2435–2444 (2011).
- [19] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, Physics Reports **473**(5–6), 51 – 87 (2009).
- [20] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, and M.S. Dresselhaus, Advances in Physics **60**(3), 413–550 (2011).
- [21] 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**, 187401.
- [22] R. Martin and L. Falicov, Resonant raman scattering, in: Light Scattering in Solids I, , Topics in Applied Physics, Vol. 8 (Springer Berlin Heidelberg, 1983), pp. 79–145.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni mindenkinek, aki bármilyen segítséget nyújtott a szakdolgozatom elkészítésében, akár a fogalmazásbeli, a helyesírási a gépelési, vagy a formai hibák észrevételében és kijavításában. Emellett külön köszönet témavezetőmnek Koltai Jánosnak, akivel több mint egy éves közös munka eredménye a szakdolgozat és a sok hasznos tanácsot, útmutatást és segítséget amit tőle kaptam.

Nyilatkozat

Név: Kukucska Gergő

ELTE Természettudományi Kar, szak: Fizika BSc

Neptun azonosító: c65k7v

Szakedolgozat címe: A kvantuminterferencia szerepe a grafén Raman-spektrumában

A **szakedolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest 2013. május 31.
