

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Kétdimenziós hibrid nanorendszerek elméleti vizsgálata

TAJKOV ZOLTÁN

ELTE TTK Fizika Doktori Iskola

Biológiai Fizika Tanszék

Statisztikus fizika, biológiai fizika és kvantumrendszerek fizikája program



Iskola vezetője

Gubicza Jenő

Egyetemi tanár

ELTE TTK Fizikai Intézet

Anyagfizikai Tanszék

Program vezetője

Kürti Jenő

Egyetemi tanár

ELTE TTK Fizikai Intézet

Biológiai Fizika Tanszék

Témavezetők

Koltai János

Adjunktus

ELTE TTK Fizikai Intézet

Biológiai Fizika Tanszék

Oroszlány László

Adjunktus

ELTE TTK Fizikai Intézet

Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék

BUDAPEST, 2020. DECEMBER 14.

Tartalomjegyzék

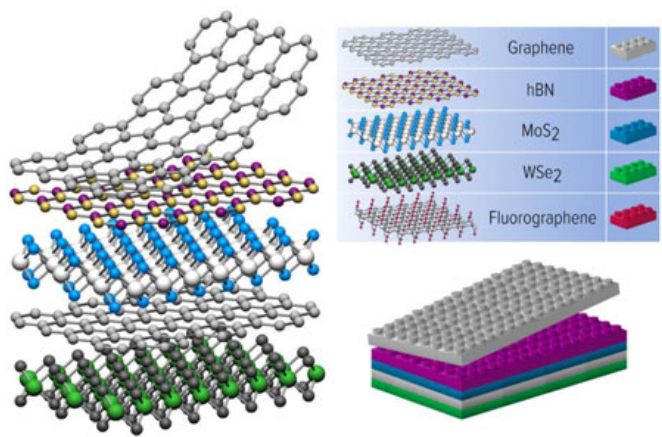
1. Bevezetés	1
1.1. Nobel-díj a fánkokért	3
1.2. A dolgozat felépítése	5
2. Elméleti áttekintés	7
2.1. Kétdimenziós kristályok tulajdonságai	7
2.1.1. A periodikus rendszerek elektromos tulajdonságai	8
2.1.2. A szoros kötésű közelítés	10
2.1.3. A grafén alacsony energiás modellje	11
2.2. A sűrűségfunkcionál-elmélet alapjai	19
2.2.1. A Hohenberg–Kohn-tételek	20
2.2.2. A Kohn–Sham-egyenletek	21
2.2.3. Funkcionálok	22
2.2.4. Lokalizált bázis és a SIESTA kód	24
2.3. Topologikus szigetelők	27
2.3.1. Történeti áttekintés	28
2.3.2. A topologikus invariánsok	30
2.3.3. A \mathbb{Z}_2 -invariáns származtatása	35
2.3.4. Bizmutén és hexagonális bór-nitrid példája	38
3. A bizmut tellurohalidek	42
3.1. A BiTeX anyagcsalád	42
3.2. Az egyrétegű BiTeI	48
3.3. Összefoglalás	50
4. BiTeX–grafén heterostruktúrák	52
4.1. BiTeX–grafén rendszerek	53

TARTALOMJEGYZÉK	ii
4.2. Fázisdiagram	57
4.3. Egy egyszerű kép	60
4.4. Összefoglalás	68
5. A grafén, mint topologikus szigetelő	70
5.1. A mechanikai feszültség hatása	71
5.2. Kekulé-O torzulás és spin-pálya kölcsönhatás leírása	74
5.3. Az alacsony energiás modell	79
5.4. Összefoglalás	86
Összefoglalás	88
Summary	89
Köszönetnyilvánítás	90
A doktori képzés alatt készült publikációk listája	91
Irodalomjegyzék	92
Nyilatkozat	102

1. fejezet

Bevezetés

A XXI. században az emberiség legnagyobb problémáira a mérnöki precizitással megtervezett tulajdonságokkal rendelkező anyagok létrehozása nyújthat választ [1]. E koncepció, bár rendkívül vonzó, általános megvalósítása a gyakorlatban nehézségekbe ütközik. A különböző összetevők kiválogatására és összekombinálására, mely



folyamat végén megszületik a tökéletes anyag, nincs jól bevált, általános

1.1. ábra. LEGO mikroszkopikus szinten.

Forrás: [2]

megoldásunk. Jóllehet az anyagtudomány és szilárdtest-fizika már számos olyan sikert ért el ezen a területen, mely forradalmasította a hétköznapjainkat [3]. A kifejezett céllal és tulajdonságúra megtervezett anyagok előállítása elméleti és kísérleti szempontból is hordoznak nehézségeket.

A kétdimenziós anyagok megtestesítik azt a platformot, amelyen e kristályok összeállításával létrehozhatunk heterostrukturákat. Ilyen néhány atomi vastag rétegek önmagukban és egymással a lehetséges elektromos-, hővezetési és egyéb tulajdonságok széles választékát fedik le [2]. Ennek az újfajta anyagcsaládnak az első tagja a 2004-ben felfedezett grafén [4]. Izolálása óta számos más anyagfajta kétdimenziós változatát sikerült előállítani, sokrétű jellemzőkkel, melyek között vannak fémek (PtTe_2), félvezetők (MoS_2), szigetelők (hBN) és szupravezetők (NbSe_2). Az anyagok legtöbbször normál állapotban stabil és léteznek eljárások azoknak is a stabilizálására, melyek nem. Az igazi változatosság

akkor szembetűnő, amikor ezeket az anyagokat önmagukkal és másokkal összekombináljuk. Az alapelv relatíve egyszerű: vegyünk egy réteget, szedjük le a hordozóról, helyezzük egy másikra, amire tegyünk egy harmadikat és így tovább. A kapott anyag egy előre meghatározott sorrend szerint tartalmazza az összetevőket, hasonlóan ahhoz, amikor LEGO kockából építünk fel el egy alakzatot. A síkon belüli stabilitást az erős kémiai kötések biztosítják, míg a teljes LEGO építményt a másodrendű, gyengébb van der Waals-típusú kölcsönhatások összetartják [2].

E heterostruktúrák a tudomány és az ipar számos területére betörték és foglalták el méltó helyüket. Hibrid, kétdimenziós perovszkit kristályok segítségével sikerült olyan napelemet létrehozni, mely több, mint 20%-os teljesítménykonverziós hatékonyságot mutat [5]. A grafén és MoS₂ hibridekből felépített vékony réteg fotolumineszcens jelének segítségével a DNS egyetlen bázisát képes detektálni attomoláris érzékenységgel [6]. Grafén és hexagonális bór-nitrid kombinálásával sikerült olyan rendszert létrehozni, melyben a Seebeck-együttható $-99,3 \mu\text{V}/\text{K}$ [7], mely érték ötször akkora, mint a szokásos fémeké. A Vorbeck Materials vállalkozás többek között olyan antennákat és vezető tintákat gyárt, amelyek kihasználják a grafén réteg hatalmas elektromos mobilitását. A Nanomedical Diagnostics Inc. pedig viselhető orvosi szenzorokat épített, melyek szintén a grafénon alapulnak. A lista még sokáig folytatható.

A kor legégetőbb problémái közé tartozik az elektronikus eszközökben lévő áramkörök által termelt hő [8, 9]. Egy ijesztő adat, hogy általában annak érdekében, hogy a számítástechnikai eszközünk működjön, a működéséhez szükséges energia mellé még egy ugyanekkora egységnyi energiát extrán be kell fektetni annak érdekében, hogy a berendezés által termelt hőt elvezessük és az aszkózt az optimális hőmérsékletén tartsuk [10]. Erre a problémára egy lehetséges megoldás lehetne, ha szupravezető áramköröket alkalmaznánk, melyekben nem jön létre disszipáció [11]. Jelen dolgozat fogalmazásának idején szobahőmérsékletű szupravezetők nem állnak rendelkezésre.

Van azonban az anyagnak egy új fázisa, mely hasonló lehetőségekkel szolgálhat. A kvantum spin Hall-effektus olyan jelenség, amely során egy anyagdarab belsejében nem, csak a szélein folyhat áram, ráadásul nem valósulhat meg visszaszóródás [12]. Az ilyen anyagokat topologikus szigetelőknek nevezzük. Az imént ismertetett tulajdonságuk mellett még számos felhasználási lehetőségük van. Többek között alkalmasak fotodektorok építésére [13, 14], lézerek paramétereinek javítására [15, 16], ferromágnessel kombinálva továbbfejlesztett mágneses eszközöket készíthetünk velük [17, 18] és Majorana zéró módusok segítségével topologikus kvantumszámítógépek és kvantummemóriák építhetők

belőlük [19, 20].

Éppen ezért rendkívül fontos a topologikus szigetelő anyagok keresése és tulajdonságaik feltárása.

1.1. Nobel-díj a fánkokért



1.2. ábra. A 2016-os fizikai Nobel-díj győztesei balról jobbra: F. Duncan M. Haldane, David J. Thouless, J. Michael Kosterlitz

A 2016-os Nobel-díjat három brit tudós kapta megosztva a „topologikus fázisok és fázisátalakulások elméleti felfedezéséért”. A munka nagy része az 1970–80-as években történt, de valódi térnyerése a fizikában a 2000-es években következett be. A topológia a matematika egyik ága, amely a folytonos egymásba-alakíthatóság vizsgálatával foglalkozik. Ha egy objektum folytonos változtatásával egy másikba áttranszformálható, akkor azt mondjuk, hogy a két objektum topologikusan ekvivalens. Folytonos alatt azt értjük, hogy két pont, mely infinitezimálisan közel volt egymáshoz közel is marad, míg két pont, mely távol volt egymástól távol is marad [21]. Híres példa a fánk és a kávésbögre esete. Ha elképzelünk egy gyurmából formált fánkot, azt a fent definiált módon kávésbögrévé tudjuk alakítani, úgy, hogy a tórusz alakú fánk közepéből formáljuk meg a bögre fülét. Ugyanezt egy gömbbel nem tudjuk megtenni, mert ha kilyukasztjuk a gömböt, hogy megformáljuk a bögre fülét, azzal sértjük a folytonosság elvét.

Kvantummechanikában a fizikai rendszereket a Hamilton-operátoruk jellemzi. Annak érdekében, hogy topológiai értelemben különbségeket tudjunk tenni, megkötéseket kell alkalmazni: olyan rendszereket vizsgáljunk, amelyekben tiltott sáv található! Az egy-

szerűség kedvéért tekintsünk olyan anyagokat, amelyek kristályszimmetriával és tiltott sávval jellemezhetőek! Ahhoz tehát, hogy a rendszert alapállapotából gerjesszük, véges energiát kell befektetnünk. Az így bevezetett kritériummal megfogalmazhatjuk, hogy mit értünk az alatt, hogy két kvantummechanikai rendszer egymással topologikusan ekvivalens: ha van tiltott sávjuk és a két Hamilton-operátor egymásba folytonos átalakításokkal áttranszformálható anélkül, hogy a tiltott sávot bezárnánk.

Ezen a nyelven megfogalmazható a topologikus invariáns definíciója is. Minden olyan mennyiséget, amely nem változik meg mindaddig, amíg a folytonosság fent részletezett kritériumát meg nem sértjük, topologikus invariánsnak tekinthetjük. Nagy jelentősége ezeknek az anyagoknak, hogy a topológiájukhoz köthető tulajdonságaik robusztusak, mindaddig, amíg a tiltott sávot be nem zárjuk nem tudnak megváltozni.

2005-ig úgy gondolták, hogy ilyen állapotok csak időtükrözést sértő rendszerekben jöhetnek létre, mint például a kvantum Hall-effektus esetében. Elsőként grafénban merült fel, hogy topologikusan védett élállapotok kialakulhatnak az időtükrözés-invariancia megtartásával, ha a spin-pálya kölcsönhatást is figyelembe vesszük [22]. Az ilyen szigetelőket \mathbb{Z}_2 időtükrözésre invariáns topologikus szigetelőknak nevezzük. Kane és Mele már 2005-ben megmutatta hogy a spin-pálya kölcsönhatás figyelembevétele kvantum spin-Hall effektust hoz létre grafénban. Sajnos grafénban a spin-pálya kölcsönhatás erőssége a mikroelektronvolt nagyságrendjébe esik [23]. Az utóbbi időkben nagy erőfeszítések történtek mind elméleti, mind pedig kísérleti szempontból, hogy ezt a limitációt megkerüljék. Egy lehetséges eljárás, ha a grafénrétegben a lokális görbületet megváltoztatják [24, 25, 26] vagy megfelelően kiválasztott szennyező atomokat párologtatnak rá [27, 28, 29].

A legkézenfekvőbb megoldás azonban, ha a grafént más, kétdimenziós anyagokkal kombináljuk [2]. Mivel erős spin-pálya kölcsönhatás szükséges ahhoz, hogy szobahőmérsékleten is megfigyelhető legyen a topologikus szigetelőkre jellemző viselkedés nehéz elemekkel rendelkező anyagokat kell választani. A spin-pálya csatolás atomokban ugyanis a rendszám negyedik hatványával nő [30, 31].

Heterostruktúrák képzése grafén és egyéb kétdimenziós anyagok összetételéből mára rutinfeladattá vált. Az összetételben kialakult geometriai rend azonban jelentősen befolyásolja a rendszer viselkedését. Az egyik legfontosabb paraméter a kristályok egymásra helyezése során létrejövő szupercella struktúrája. A rétegek rácsvektorai által bezárt szög változtatása hatással van az elektromos tulajdonságokra is. Az utóbbi években a kutatások élvonalába tartozó téma lett a „twistronics”, mely az angol csavarodás és elektronika szavakból tevődik össze [32, 33, 34, 35]. Nagy jelentőséggel bír ezen felül az összetett

anyagokban keletkező, vagy szándékosan indukált mechanikai feszültség, az egytengelyű nyújtás, nyomás és csavarás [36, 37, 38, 39, 40].

A doktori kutatásom témája a grafénba indukálható spin-pálya csatolás hatásának elméleti vizsgálata volt. A grafént más, nehéz elemekből felépülő kétdimenziós van der Waals-anyagokkal kombináltam és meghatároztam a grafén sávstruktúrára gyakorolt hatásukat. A mechanikai feszültség hatására a hibrid rendszerekben topologikus fázisátalakulások figyelhetőek meg. A megperturbált grafén alacsony energiás szabadsági fokaira levezetett szoros kötésű modell segítségével az átalakulásokat sikerült a Dirac-elektronok nyelvén megmagyarázni.

1.2. A dolgozat felépítése

A bevezetés után a második fejezetben összefoglalom azokat az elméleti eszközöket és alapfogalmakat, amelyeket a munkám során használtam és a dolgozatban is hivatkozom rájuk. Elsőként a kétdimenziós anyagok elektromos tulajdonságait foglalom össze röviden. A kutatásom során használt egyik sávstruktúra-modellt, a szoros kötésű közelítést részletesen is bemutatom. A grafén alacsony energiás modelljének leírására szolgáló alfejezet a jelölések és definíciók bevezetését szolgálja. Ezután következik az elektronrendszerek legfontosabb numerikus vizsgálati módszere, a sűrűségfunkcionál-elmélet tárgyalása. Az elméleti alapokon túl bemutatom az általam használt szoftveres implementációját, a SIESTA programcsomagot, annak legfontosabb paramétereivel együtt. Az elméleti bevezető végén kitérek a topologikus szigetelők ismertetésére. A rövid történeti áttekintés után a fogalmak matematikai bevezetése következik, végül az általam használt topologikus invariánsok származtatásával zárom a fejezetet.

Ezután következik a doktori kutatásaim alatt elért eredményeim ismertetése, melyet három részre bontottam szét. A harmadik fejezetben a vizsgált heterostruktúrák nehéz elemekkel rendelkező alkotóit mutatom be, a bizmut tellurohalideket. Megmutatom, hogy ezen van der Waals-anyagokból az exfoliálási technikák segítségével lehetséges egy rétegnyt létrehozni és arany hordozóra helyezni. Ezt sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló számolásokkal támasztom alá. A BME Fizikai Tanszéken működő, Csonka Szabolcs által vezetett kísérleti csoport 2018-ban sikeresen előállította a BiTeI anyag egyrétegű változatát, amelyet egy közös cikkben publikáltunk.

A negyedik fejezetben a grafén hibrid rendszerek geometriai és elektromos tulajdonságait mutatom be. A sűrűségfunkcionál-elmélet segítségével különböző elrendezések sáv-

szerkezetét származtattam és vizsgáltam, hogy a grafénra jellemző Dirac-kúpok mely elrendezésben ismerhetők fel. A kiválasztott geometriai struktúrákban a mechanikai feszültség hatására bekövetkező topologikus fázisátalakulást hordozó fázisdiagramok bemutatása és kiértékelése következik. A fejezet zárásában egy egyszerű szoros kötésű közelítés segítségével megmutatom, hogy a topologikus fázisok szempontjából melyek a legfontosabb paraméterek.

Az ötödik fejezetben az előző részben megtalált paraméterek segítségével egy mechanikai feszültséget szisztematikusabban figyelembe vevő szoros kötésű közelítést mutatok be a grafén perturbált alacsony energiás szabadsági fokaira koncentrálva. A modell sorfejtéséből előálló Hamilton-operátor segítségével megmutatom, hogy miért következik be fázisátalakulás a mechanikai feszültség hatására.

2. fejezet

Elméleti áttekintés

A következő fejezetben röviden áttekintem azokat az elméleti eszközöket, amelyeket a dolgozatomban szereplő eredmények eléréséhez felhasználtam. Elsőként a kristályos anyagok elektromos tulajdonságait járom körbe. Nagyobb hangsúlyt fektetek a translációinvariáns anyagok diszperziós relációjának meghatározására használt modell, a szoros kötésű közelítés bemutatására. A grafén példáján keresztül bevezetem a jelöléseket és módszereket. A második alfejezetben a sűrűségfunkcionál-elmélet alapjait tekintem át. Az alapvető jellemzőkön túl egy, az általam gyakran használt kód részletesebb bemutatása következik. Az utolsó alfejezet a topologikus szigetelők elméleti összefoglalóját tartalmazza. A doktori kutatásaim során, a topologikus invariánsok kiszámolására használt numerikus eljárásokkal zárom a fejezetet.

2.1. Kétdimenziós kristályok tulajdonságai

A szilárdtestek nagy csoportját a kristályos szerkezetű anyagok alkotják. Egy kristály olyan anyag, melynek építőkövei (legyenek azok akár atomok, ionok vagy molekulák) rendezett, mikroszkopikus struktúrában állnak, szabályos periódusban követik egymást egy kristályrácsot alkotva, mely a tér minden irányába kiterjed [11, 41]. Bár valódi kristályokban az elemi építőkövek sosem követik egymást szabályos rendben, és ennek komoly következményei lehetnek az anyag tulajdonságaira nézve, az egész dolgozatban feltételezem, hogy a kristályok hibátlanok.

A kristályos anyagok fent vázolt periodikusságát legkézenfekvőbben úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a kristály invariáns a translációra. Természetesen fontos az a megkötés, hogy az eltolások nem lehetnek akármilyenek. Matematikailag úgy írhatjuk le pontosabban a feltételt, hogy kell lennie három olyan egymástól lineárisan független \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ,

\mathbf{a}_3 vektornak, amelyek egész számokkal vett lineáris kombinációjából felépülő bármilyen másik vektorral eltolva a kristályt, az önmagával átfedésbe kerül. Ha található három ilyen vektor, akkor ezeket a vektorokat elemi rácsvektoroknak nevezzük és ezek feszítik ki a rácsot a fent ismertetett módon. Kétdimenziósnak tekinthető egy kristály, ha két irányban jellemezhető elemi rácsvektorokkal, viszont a kiterjedése a harmadik irányban nem számottevő az egész mintához képest.

Lényeges megjegyezni, hogy a kristályok periodikus tulajdonsága nem csupán az elemi építőkövek geometriája és térbeli elhelyezkedése miatt fontos. A szabályos elrendezés következményeképpen az elektronok mérhető tulajdonságainak (töltéssűrűség, spinsűrűség, stb.) is translációinvariánsnak kell lenniük. A nem mérhető mennyiségekre, mint amilyen az elektronok hullámfüggvénye, a periodikusságnak nem feltétlenül kell teljesülnie [30].

2.1.1. A periodikus rendszerek elektromos tulajdonságai

A kristályt felépítő elemi részek atommagokból és elektronokból állnak. Az elektronok egy része az iontörzshöz mélyen kötött állapotban van, a másik része az atomoktól eltávolodott, az iontörzsek közötti kötések biztosító elektronok. Ez a sokszorosan összetett és bonyolult rendszer egy kvantummechanikai soktestprobléma, melynek tulajdonságait teljes mértékben meghatározza a Schrödinger-egyenlet [30, 11, 42]. Ha elegendő a magára hagyott kristály alapállapot energiáját meghatározni, azaz az elektronok dinamikájával nem törődünk, akkor a rendszer időfüggetlen Schrödinger-egyenletét kell megoldani. Ez már csupán néhány elektront tartalmazó molekulákra sem egyszerű feladat. A teljes kristály Hamilton-operátora a következőképpen írható, ha N számú m_e tömegű elektron és M számú mag található M_i tömeggel és Z_i töltéssel:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{C}_j\}) = & \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{C}_i}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1, j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1, j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{C}_j|}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

ahol \mathbf{r} (\mathbf{C}) jelöli az elektronok (magok) helyét. A \hat{H} Hamilton-operátorra vonatkozó Schrödinger-egyenlet az esetek nagy többségében nem oldható meg analitikusan. A numerikus megközelítések is nehezen kezelhetők a túl sok változó miatt. Fontos megfi-

gyelés azonban, hogy az atommagok tömege általában nagyjából három nagyságrenddel nagyobb, mint az elektronoké. Erre alapul az a közelítés, hogy az elektronok szempontjából a magokat „állónak” tekinthetjük, így a megoldás során az elektronokra és a magokra vonatkozó egyenletek szétcsatolódnak. Matematikai értelemben az egyenlet megoldását kereshetjük szorzat alakban:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{C}_i\}) = \Phi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{C}_i\}) \cdot \phi_{ion}(\{\mathbf{C}_i\}), \quad (2.2)$$

ahol az elektronokat leíró hullámfüggvény az ionok térbeli helyét már csak paraméterként tartalmazza. Ha ezt a szorzatfüggvényt beírjuk a \hat{H} Hamilton-operátorra vonatkozó Schrödinger-egyenletbe, az elektronokra vonatkozó kifejezések tartalmazni fogják az ionok helyzetét. Born és Oppenheimer fent ismertetett érvelését követve meghatározhatjuk az elektronok energiáját és hullámfüggvényét [43]. Ezután az atommagokra vonatkozó egyenlet tartalmazni fogja az elektronok hullámfüggvényét. Az atommagok és elektronok szétcsatolása érdekében kétféle módon lehet közelíteni ezt a tagot. Ha teljesen elhanyagoljuk, azt Born-Oppenheimer közelítésnek nevezik, ha a várható értékével közelítjük a tagot, azt pedig adiabatikus közelítésnek. Az atommagokat ezekben az esetekben kezelhetjük klasszikus objektumokként, mellyel jelentősen csökkenthető a szabadsági fokok száma [11].

A fent ismertetett közelítő eljárásnál a probléma megoldása során a legnagyobb nehézséget az elektronok között mindig fellépő Coulomb-taszítás okozza. Ezért az egész dolgozatban azzal a feltételezéssel fogok élni, hogy az elektronok egymásra gyakorolt hatása jó közelítéssel leírható egyrészecske-közelítésben, amikor az elektronok kiátlagolva hatnak egymásra. Ilyenkor az elektronok leírását úgy végezzük, hogy egyetlen elektron viselkedését vizsgáljuk egy $U_{el}(\mathbf{r})$ potenciálban. Az eltolási invariancia érvényes kell legyen az átlagtérre is. Ebből az következik, hogy az elektronokat leíró hullámfüggvénynek eleget kell tennie a Bloch-tételnek [44, 45]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

ahol $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ az elektron hullámfüggvénye, \mathbf{k} egy hullámszámvektor és $u(\mathbf{r})$ egy függvény, melynek ugyanaz a periódusa, mint a kristályé: $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r})$ (ha \mathbf{R} az elemi rácsvektorok egész számú együtthatós lineáris kombinációja). Fontos megjegyezni, hogy a hullámszámvektor mindig lekorlátozható az első Brillouin-zónába. Toljuk el ugyanis a \mathbf{k} vektort egy \mathbf{b} reciprokrács-vektorral. Az elektronok állapotát a redukált hullámszámvek-

torral is Bloch-függvény alakjában írhatjuk. A \mathbf{k} hullámszámvektor nem az elektronállapot impulzusa, ha a Bloch-függvény nem impulzus sajátállapot. A \mathbf{k} vektor azonban mégis jó kvantumszám a kristályrács diszkrét eltolási invarianciájából következően, ezért kváziimpulzusnak is szokták nevezni. A dolgozat hátralevő részében az átláthatóság és egyszerűség érdekében a \mathbf{k} vektorra mint impulzusra fogok hivatkozni.

A bevezetőben említett probléma megoldása az elektronok diszperziós relációjának és energiaspektrumának teljes ismerete. Ez a gyakorlatban a legtöbb esetben numerikus kiértékeléssel történik, a \mathbf{k} -függő Hamilton-operátor sajátérték-problémájának megoldásával. A megoldás még numerikusan sem triviális, ezért a kutatásom során használt és a szilárdtest-fizikában elterjedt egyik eljárást részletesen is bemutatom.

2.1.2. A szoros kötésű közelítés

A szoros kötésű közelítés egy megbízható eljárás molekulák és szilárd testek elektromos tulajdonságainak leírására. A módszert Bloch javasolta elsőként majd Slater és Koster fejlesztette széles körben alkalmazható eljárássá [46, 44].

A szoros kötésű közelítés alapja, hogy az elektronok viselkedését a kristályban az atomokhoz kötött elektronok hullámfüggvényeiből kiindulva építjük fel. A többi ion periodikus hatását csak mint gyenge perturbációt vesszük figyelembe. A sáv szerkezetet az egyrészesek elektronállapotokra vezetjük le. A Hamilton-operátor szétbontható két tag összegére:

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \Delta U, \quad (2.4)$$

ahol \hat{H}_a egyetlen atom Hamilton-operátora, ΔU pedig a különbség egyetlen atom és a teljes kristálytér potenciálja között.

Az atomi hullámfüggvényeket a rájuk vonatkozó Schrödinger-egyenlet definiálja:

$$\hat{H}_a \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

ahol ε_i az i -dik energiaszintje az izolált atomnak. Ezek a hullámfüggvények gyorsan lecsengenek az atomtól való távolság függvényében. Az elektronok állapotait leíró függvényeknek ki kell elégíteniük a Bloch-tételt. A $\phi_i(\mathbf{r})$ függvényekre ez nem igaz, de könnyen tudunk olyan lineáris kombinációt felírni, amelyik már kielégíti:

$$\psi_{n,\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\mathbf{l}}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{l}}), \quad (2.6)$$

ahol N a rácsban található elemi cellák száma.

Ha egy kristályban az elemi cellában összesen N_b bázisatom található és feltesszük, hogy minden atom egyetlen pályával járul hozzá a kristály tulajdonságaihoz, akkor a Bloch-tételnek megfelelő függvényt a következő kifejezéssel írhatjuk fel:

$$\psi_{n,\mathbf{k}} = \sum_{i,l} c_{n,i,l}(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (2.7)$$

A fenti kifejezésben ϕ_i az \mathbf{R}_l pozícióban lévő atom helyére lokalizált i -dik atomi hullámfüggvény, a $c_{n,i,l}(\mathbf{k})$ -k pedig a kombinációs együtthatókat jelölik. A variációs elv értelmében az a kombináció, amely minimalizálja az energia várhatóértékét a legjobb közelítés. Ahhoz, hogy megtaláljuk a legjobb $c_{i,l,\mathbf{k}}$ együtthatókat meg kell oldani a következő egyenletrendszer:

$$\sum_i (H_{ij} - \delta_{ij} E_n(\mathbf{k})) c_{n,i}(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.8)$$

minden \mathbf{k} -ra, ahol

$$H_{ij} = \sum_{l,l'} \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_l) \hat{H} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}'_l)} \quad (2.9)$$

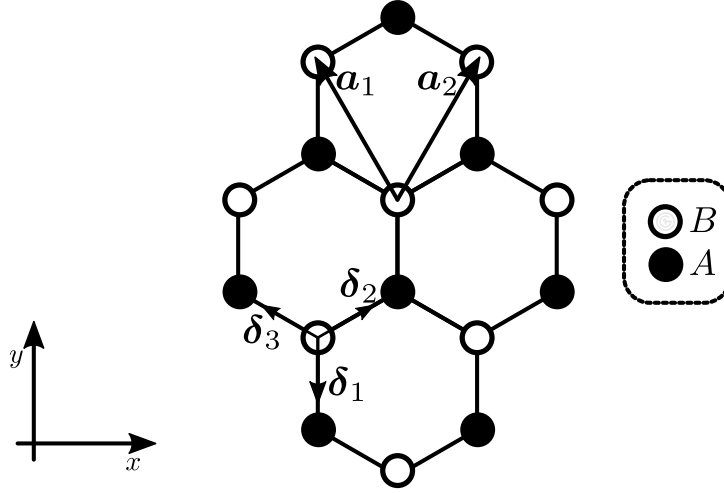
az úgynevezett hopping-integrálok. A hoppingokat konstans, ismeretlen számoknak tételezzük fel, melyek a számolás illeszthető paraméterei. A H_{ij} mátrixelemekből képzett mátrixot nevezzük a rendszer szoros kötésű modelljének.

A fent ismerttetett eljárás csak ortogonális bázisok esetén érvényes, amikor az átfedési integrál a függvények között nulla vagy elhanyagolható. A dolgozat további részében olyan eseteket fogok vizsgálni, amikor ez a feltételezés igaz. A módszer könnyen továbbfejleszthető arra az esetre, hogy az átfedést nem lehet elhanyagolni. Ebben az esetben egy általánosított sajátértékproblémát kell megoldani.

Az eljárást egy, az irodalomban jól ismert példán keresztül részletesen, a valóstérbeli rendszerből kiindulva bemutatom, annak érdekében, hogy a dolgozat további részében használt jelöléseket és elnevezéseket bevezessem.

2.1.3. A grafén alacsony energiás modellje

A grafén méhsejtrács szerkezetét két ekvivalens szénatom háromszögrácsa alkotja, melyekre A és B alrácsként, illetve atomként hivatkozhatunk. Az elemi cellát kifesztő rácsvektorok:



2.1. ábra. A grafén méhsejtrácsa a rácsvektorokkal (\mathbf{a}_i) és kötésvektorokkal (δ_i).

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_{cc}}{2} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ 3 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_{cc}}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 3 \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

ahol a_{cc} a szomszédos szén atomok közötti távolság egyensúlyi állapotban, értéke hozzávetőleg $a_{cc} \approx 1,42 \text{ \AA}$ [47]. A rácsvektorok (2.10) kifejezésében a koordináta-rendszer úgy lett megválasztva, hogy az egyik szén-szén kötés egybeesik az y -tengely irányával (lásd 2.1 ábra). A hozzájuk tartozó reciprokrács-vektorok:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_{cc}} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_{cc}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

A grafénban a méhsejtrácsba rendeződő minden szénatom három egyenrangú kötést hoz létre a három legközelebbi szomszédjával. Ez úgy valósul meg, hogy az elektronok atomi pályái összekombinálódnak sp^2 hibridállapotokká, létrehozva a σ -vázat. A maradék elektronok alkotják a π -kötéseket, amelyek p_z pályákból állnak [48]. A kötések a szomszédos szénatomok között a kötésvektorokkal jellemezhetőek, amint az a 2.1 ábrán is látható. A kötésvektorok a következők: $\delta_1 = a_{cc}(0, -1)$, $\delta_2 = a_{cc}/2(\sqrt{3}, 1)$, $\delta_3 = a_{cc}/2(-\sqrt{3}, 1)$.

Vizsgáljuk meg a grafén elektromos tulajdonságait szoros kötésű közelítésben! A leíráshoz elegendő, ha csupán a p_z pályákra koncentrálunk és csak elsőszomszéd kölcsönhatásokat veszünk figyelembe. A 2.1.2 részben bevezetett közelítő eljárás alapján az

$\alpha = A, B$ alrácson lévő egyrészesecske állapotokat felírhatjuk:

$$|\alpha, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle = |\alpha\rangle \otimes |\underline{m} \cdot \underline{a}\rangle, \quad |A\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |B\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

ahol $\underline{m} \cdot \underline{a} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2$ lefedi a teljes rácsot miközben m_i végigmegy az egész számok halmazán. Ezzel a jelöléssel a grafén szoros kötésű Hamilton-operátora felírható valós térben:

$$\begin{aligned} \hat{H} = t \sum_{\underline{m}} & |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{a}| + \\ & + |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{a} + \mathbf{a}_1| + |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{a} + \mathbf{a}_2| + \text{h.c.} . \end{aligned} \quad (2.13)$$

A t hopping-integrál értéke a modell keretein belül egy szabadon megválasztható paraméter. Az irodalomban elterjedt szokás szerint elsősorban számolásból kinyert fizikai mennyiségeket hasonlítanak össze a modell jóslataival és így állítják be a paraméterek értékét. A tipikus érték az irodalomban a t hoppingra 2,7 eV [49].

A grafén translációinvarianciáját kihasználva Fourier-transzformációval a (2.13) Hamilton-operátor felírható hullámszám-representációban. A Fourier-transzformációt a következő összefüggésekkel definiálom [50]:

$$\begin{aligned} |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\underline{m}\cdot\underline{a}} |B, \mathbf{k}\rangle, \\ |A, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\underline{m}\cdot\underline{a}+\delta_1)} |A, \mathbf{k}\rangle, \end{aligned} \quad (2.14)$$

ahol \mathbf{k} az impulzus és N az elemi cellák száma a mintában. A második tagban megjelenő extra $\exp(i\mathbf{k}\delta_1)$ fázisfaktornak kényelmi jelentősége van. Ha visszaírjuk a (2.14) definíciót a (2.13) Hamilton-operátorba akkor megkapjuk a \mathbf{k} -függő effektív modellt. Az összeg első tagja a következő alakot ölti:

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{m}} |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{a}| &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{m}} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\underline{m}\cdot\underline{a}} e^{-i\mathbf{k}'(\underline{m}\cdot\underline{a}+\delta_1)} |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k}'| = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{m}} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} e^{i\mathbf{m}\cdot\underline{a}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} e^{-i\mathbf{k}'\delta_1} |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k}'|. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Vizsgáljuk meg közelebbről a következő összeget:

$$\sum_{\underline{m}} e^{i\mathbf{m}\cdot\mathbf{a}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = \sum_{m_1=1}^{N_1} \sum_{m_2=1}^{N_2} e^{i(m_1\mathbf{a}_1+m_2\mathbf{a}_2)\Delta\mathbf{k}}, \quad (2.16)$$

ahol bevezettem az $N_1 \cdot N_2 = N$ összefüggést és a $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ rövidítést! Érdemes $\Delta\mathbf{k}$ tagot a reciprokrács-vektorok lineáris kombinációjaként kifejtetni: $\Delta\mathbf{k} = \Delta k_1 \cdot \mathbf{b}_1 + \Delta k_2 \cdot \mathbf{b}_2$, ahol $\Delta k_i = \frac{n}{N_i}$ és $n = 0 \dots N_i - 1$. Írjuk ezt most vissza a (2.16) kifejezésbe:

$$\sum_{\underline{m}} e^{i\mathbf{m}\cdot\mathbf{a}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = \sum_{m_1=1}^{N_1} e^{2\pi i m_1 \Delta k_1} \sum_{m_2=1}^{N_2} e^{2\pi i m_2 \Delta k_2} = N_1 \delta_{\Delta k_1, 0} \cdot N_2 \delta_{\Delta k_2, 0}, \quad (2.17)$$

ahol $\delta_{i,j}$ a Kronecker-delta szimbólum [51, 11]! Az egyenlőség könnyen belátható, ha például az első tagot közelebbről megvizsgáljuk:

$$\sum_{m_1=1}^{N_1} e^{2\pi i m_1 \Delta k_1} = \frac{(-1 + e^{2\pi i \Delta k_1}) e^{2\pi i \Delta k_1 / N_1}}{-1 + e^{2\pi i \Delta k_1 / N_1}} = N_1 \delta_{\Delta k_1, 0}. \quad (2.18)$$

Visszaírva a (2.17) egyenletben kapott kifejezést a (2.15) tagba és kihasználva a Kronecker-delta tulajdonságait kapjuk:

$$\sum_{\underline{m}} |B, \underline{m} \cdot \underline{\mathbf{a}}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{\mathbf{a}}| = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\delta_1} |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k}|. \quad (2.19)$$

A fent részletezett eljárást folytathatjuk a maradék két tagon:

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{m}} |B, \underline{m} \cdot \underline{\mathbf{a}}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{\mathbf{a}} + \mathbf{a}_1| &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{m}} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\underline{m}\cdot\underline{\mathbf{a}}} e^{-i\mathbf{k}'(\underline{m}\cdot\underline{\mathbf{a}} + \delta_1 + \mathbf{a}_1)} |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k}'| = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{m}} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} e^{i\mathbf{m}\cdot\mathbf{a}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} e^{-i\mathbf{k}'(\delta_1 + \mathbf{a}_1)} |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k}'|. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Használjuk ki a grafén kötésvektorai és elemi rácsvektorai között fennálló alábbi azonosságot: $\delta_1 + \mathbf{a}_1 = \delta_2$, amint az a 2.1 ábra alapján belátható. Ekkor a második tag Fourier-transzformált alakja:

$$\sum_{\underline{m}} |B, \underline{m} \cdot \underline{\mathbf{a}}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{\mathbf{a}} + \mathbf{a}_1| = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\delta_2} |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k}|. \quad (2.21)$$

Hasonlóan a (2.13) Hamilton-operátorban szereplő összeg utolsó tagjának eltranszformált

alakja:

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{m}} |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{a} + \underline{a}_2| &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{m}} \sum_{\underline{k}', \underline{k}} e^{i\underline{k}\underline{m} \cdot \underline{a}} e^{-i\underline{k}'(\underline{m} \cdot \underline{a} + \delta_1 + \underline{a}_2)} |B, \underline{k}\rangle \langle A, \underline{k}'| = \quad (2.22) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{m}} \sum_{\underline{k}', \underline{k}} e^{i\underline{m} \cdot \underline{a}(\underline{k} - \underline{k}')} e^{-i\underline{k}'(\delta_1 + \underline{a}_2)} |B, \underline{k}\rangle \langle A, \underline{k}'| = \sum_{\underline{k}} e^{-i\underline{k}\delta_3} |B, \underline{k}\rangle \langle A, \underline{k}|. \end{aligned}$$

Ahol a $\delta_1 + \underline{a}_2 = \delta_3$ összefüggést már kihasználtam.

A teljes Hamilton-operátor felírható impulzusreprezentációban:

$$\hat{H} = t \sum_{\underline{k}} f(\underline{k}) |B, \underline{k}\rangle \langle A, \underline{k}| + \text{h.c.}, \quad (2.23)$$

ahol

$$f(\underline{k}) = e^{-i\underline{k}\delta_1} + e^{-i\underline{k}\delta_2} + e^{-i\underline{k}\delta_3}. \quad (2.24)$$

Átfogalmazva a (2.23) egyenlőséget, felírhatjuk a Hamilton-operátort a következőképpen:

$$\hat{H} = \sum_{\underline{k}} t \underline{\Psi}_{\underline{k}} \begin{pmatrix} 0 & f(\underline{k}) \\ f^*(\underline{k}) & 0 \end{pmatrix} \underline{\Psi}_{\underline{k}}^\dagger, \quad (2.25)$$

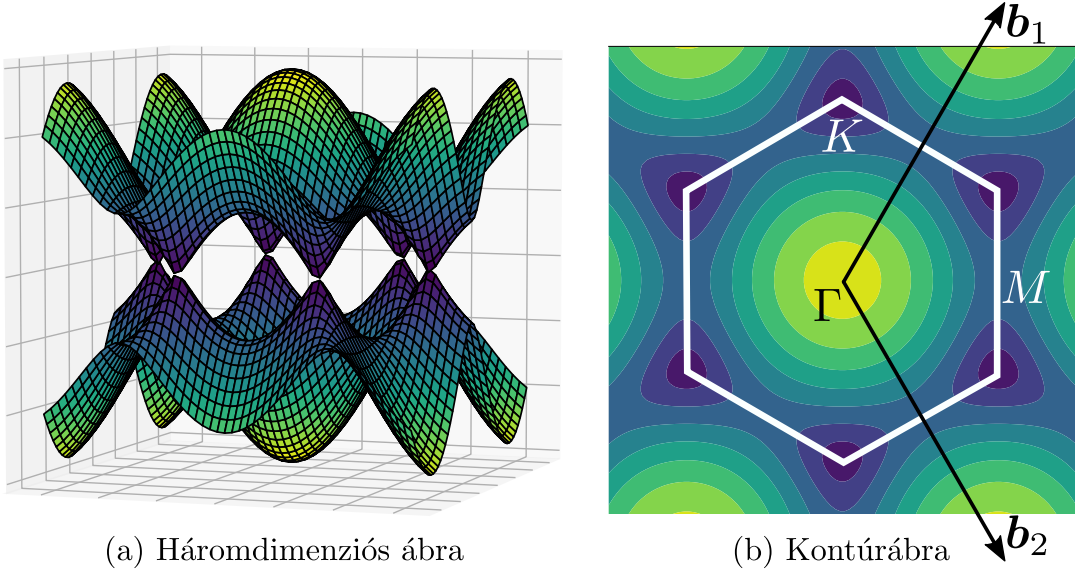
ahol $\underline{\Psi}_{\underline{k}} = \begin{pmatrix} |B, \underline{k}\rangle & |A, \underline{k}\rangle \end{pmatrix}$. Ezen a bázison a szoros kötésű effektív, impulzusfüggő modellt a következő mátrix reprezentálja:

$$\mathbf{H}(\underline{k}) = t \begin{pmatrix} 0 & f(\underline{k}) \\ f^*(\underline{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

A grafén sávszerkezetét a (5.25) Hamilton-operátor sajátértékei adják:

$$E(\underline{k}) = \pm t |f(\underline{k})|. \quad (2.27)$$

A kapott diszperziós reláció megfigyelhető a 2.2 ábrán. Látható, hogy a sávszerkezet szimmetrikus a nulla energiára, ez a grafén alrács (vagy más szóval királis) szimmetriájából ered [52]. A grafén egyik legjellemzőbb tulajdonsága, hogy a Brillouin-zóna csúcaiban a sávok egyetlen pontban találkoznak, amelyet Dirac-pontnak neveznek, azt az impulzust ahol találkoznak pedig \mathbf{K} -pontnak. Ezekből összesen hat darab van, de csak kettő nem ekvivalens egymással. Ezeket a pontokat úgy kapjuk, hogy megoldjuk az $f(\underline{k}) = 0$ egyenletet:



2.2. ábra. A grafén diszperziós relációja. Az (a) ábrán a vegyérték és vezetési sáv háromdimenziós képe látható, míg a (b) ábrán a vezetési sáv kontúrvonalai vannak kirajzolva. A kontúrábrán feltüntettem továbbá \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 reciprokrács-vektorokat, fehér hatszöggel a Brillouin-zónát és a magas szimmetriájú pontokat.

$$e^{-i\mathbf{k}\delta_1} + e^{-i\mathbf{k}\delta_2} + e^{-i\mathbf{k}\delta_3} = 0. \quad (2.28)$$

Első lépésként írjuk fel a \mathbf{k} vektort a reciprokrács-vektorok lineáris kombinációjaként:

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2, \quad (2.29)$$

ahol k_1 és k_2 már csak valós számok! Ha ezt visszahelyettesítjük a (2.28) egyenletbe, akkor a következő egyenletet kapjuk:

$$e^{\frac{2\pi}{3}i(k_1+k_2)} + e^{\frac{2\pi}{3}i(k_1-2k_2)} + e^{\frac{2\pi}{3}i(-2k_1+k_2)} = 0. \quad (2.30)$$

Végezzük el a következő helyettesítést: $u = 2\pi k_1$ és $v = 2\pi k_2$, ezzel:

$$f(u, v) = e^{\frac{i}{3}(u+v)} + e^{\frac{i}{3}(u-2v)} + e^{\frac{i}{3}(-2u+v)} = \quad (2.31a)$$

$$= \left[e^{i(u+v)} + e^{iu} + e^{iv} \right] e^{-\frac{2i}{3}(u+v)} \quad (2.31b)$$

A (2.31b) kifejezés $e^{-2i(u+v)/3}$ tagja sosem nulla. A szorzat másik tagját felbontjuk valós és képzetes részre, ezzel u és v változóra kapunk egy két egyenletből álló trigonometrikus

egyenletrendszert:

$$\sin(u+v) + \sin(u) + \sin(v) = 0 \quad (2.32a)$$

$$\cos(u+v) + \cos(u) + \cos(v) = 0. \quad (2.32b)$$

A trigonometrikus azonosságok felhasználásával a (2.32) egyenletrendszert a következő alakúra hozhatjuk [53]:

$$\sin\left(\frac{u+v}{2}\right) \cos\left(\frac{u}{2}\right) \cos\left(\frac{v}{2}\right) = 0 \quad (2.33a)$$

$$\cos\left(\frac{u+v}{2}\right) \cos\left(\frac{u}{2}\right) \cos\left(\frac{v}{2}\right) = \frac{1}{4}. \quad (2.33b)$$

A (2.33a) és (2.33b) egyenletek összehasonlításából levonhatjuk azt a következtetést, hogy $\cos\left(\frac{v}{2}\right) \neq 0$ és $\cos\left(\frac{u}{2}\right) \neq 0$, különben a két egyenlet egyszerre nem lehetne igaz. Ebből viszont az következik, hogy $\sin\left(\frac{u+v}{2}\right) = 0$, mely azonnal maga után vonja következményként, hogy $\cos\left(\frac{u+v}{2}\right) = \pm 1$. Ebből a gondolatmenetből egy másik, egyszerűbb egyenletrendszert kapunk u és v változókra:

$$\sin\left(\frac{u+v}{2}\right) = 0 \quad (2.34a)$$

$$\cos\left(\frac{u}{2}\right) \cos\left(\frac{v}{2}\right) = \pm \frac{1}{4}. \quad (2.34b)$$

A (2.34a) egyenlet következményeképpen $u+v = 2\pi n$, ahol $n \in \mathbb{Z}$. Visszaírva ezt a (2.34b) egyenletbe és a pozitív megoldást véve látható, hogy csupán a páros n egészek jelentenek megoldást, mert a $\cos\left(\frac{u}{2}\right) \cos\left(-\frac{u}{2} + \pi n\right)$ kifejezés minden páratlan n esetén egy negatív szám, bármilyen u -ra. A negatív eset azonban páros n -ekre nem ad valós megoldást, páratlan n esetén pedig visszkapjuk a pozitív megoldáshoz tartozó eredményeket. Így a lehetséges megoldások, most már k_1 és k_2 paraméterekkel kifejezve:

$$k_1 = n_1 + \frac{1}{3} \quad \wedge \quad k_2 = n_2 - \frac{1}{3} \quad (2.35a)$$

$$k_1 = n_1 - \frac{1}{3} \quad \wedge \quad k_2 = n_2 + \frac{1}{3}, \quad (2.35b)$$

ahol n_1 és n_2 egész számok. (2.35) előállítja a reciprokrács összes olyan \mathbf{k} vektorát, amely megoldja az $f(\mathbf{k}) = 0$ egyenletet. A Brillouin-zónán belül, ahol k_1 és k_2 csak -1 és 1 közötti valós számok lehetnek, 6 darab megoldást kapunk. Ezekből páronként hármat összeköt a reciprokrács vektorokkal jellemzett transzláció, így végül összesen két,

egymással nem ekvivalens \mathbf{K} pontot kapunk, melyek felírhatóak a reciprokrács-vektorok segítségével a következőképpen:

$$\mathbf{K}_+ = \frac{\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2}{3} \quad \mathbf{K}_- = \frac{\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1}{3}. \quad (2.36)$$

Az anyagok elektromos és vezetési tulajdonságait a Fermi-szint körüli viselkedés befolyásolja leginkább, ezért érdemes az effektív modellt megvizsgálni a nulla energia környékén. Ehhez lineáris rendben sorba fejtjük az $f(\mathbf{k})$ függvényt a \mathbf{K}_\pm pontok körül. Legyen a továbbiakban a kis impulzusvektor \mathbf{q} ! Elsőként a \mathbf{K}_+ pont környékén a sorfejtés:

$$f(\mathbf{q}) \approx \sum_{i=1}^3 (1 - i\mathbf{q}\delta_i) e^{-i\mathbf{K}_+\delta_i}. \quad (2.37)$$

A triviális algebrai átalakítások után a (5.25) Hamilton-operátor a következő alakot ölti:

$$\mathbf{H}(\mathbf{q})_{\text{alacsony}} = -\frac{3ta_{cc}}{2} \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

A fenti kifejezést az eredeti Hamilton-operátor sorfejtésével kaptuk a \mathbf{K}_+ körül. Ha az analízist elvégezzük a \mathbf{K}_- impulzus környékén, egy nagyon hasonló mátrixot kapunk eredményül. A grafén Dirac-kúpjainak alakjából következően a \mathbf{K}_\pm pontok körüli tartományt völgyeknek szokták nevezni, mely szabadsági fokban a grafén állapotai degeneráltak. Ezen kívül eddig nem esett szó az elektronok spinjéről. Az eredeti Hamilton-operátor spinfüggetlen, így ebben a szabadsági fokban ez csupán egy egységmátrixot jelent. Ha kibővítjük a bázist az új szabadsági fokoknak megfelelően, akkor felírhatjuk az alrács, völgy és spin szabadsági fokokon a rendszer alacsony energiás közelítését. Legyen az új bázis a következő:

$$\left(|B_{+\uparrow}, \mathbf{q}\rangle \quad |A_{+\uparrow}, \mathbf{q}\rangle \quad |B_{-\uparrow}, \mathbf{q}\rangle \quad |A_{-\uparrow}, \mathbf{q}\rangle \quad |B_{+\downarrow}, \mathbf{q}\rangle \quad |A_{+\downarrow}, \mathbf{q}\rangle \quad |B_{-\downarrow}, \mathbf{q}\rangle \quad |A_{-\downarrow}, \mathbf{q}\rangle \right). \quad (2.39)$$

Ekkor a (2.38) kifejezés a Pauli-mátrixok segítségével a következőképpen módosul:

$$\mathbf{H}(\mathbf{q})_{\text{alacsony}} = -\hbar v_F \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \otimes \tau_0 \otimes s_0, \quad (2.40)$$

ahol bevezettem a $v_F = \frac{3}{2\hbar} ta_{cc}$ Fermi-sebességet. A $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\tau}$ és \mathbf{s} spinorok olyan Pauli-mátrixokból képzett vektorokat jelölnek, amelyek rendre az alrács, völgy és spin szabad-

sági fokokon hatnak:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma} &= (\sigma_x, \sigma_y), \\ \boldsymbol{\tau} &= (\tau_x, \tau_y), \\ \boldsymbol{s} &= (s_x, s_y).\end{aligned}\tag{2.41}$$

A nulla indexekkel jelölt megfelelőik a kétdimenziós egységmátrixot jelenti.

Az alacsony energiás közelítésben a diszperziós reláció tehát kúpos alakú a Fermi-szint környékén. Ez a Hamilton-operátor hasonlít a kétdimenziós elektron relativisztikus Dirac-egyenletéhez, amely rávilágít az elnevezések eredetére. Az így leírható kvázirészecskéket Dirac-elektronoknak nevezik.

2.2. A sűrűségfunkcionál-elmélet alapjai

A kölcsönható sokrészecskés Schrödinger-egyenlet megoldása analitikusan még relatíve kevés részecskét tartalmazó rendszerre is nehéz feladat. A numerikus megoldás során azonban felmerül egy praktikus probléma is. A vizsgált részecskék helyzetének és állapotainak puszta eltárolása egy számítógépben meghaladja a jelenleg elérhető számítási kapacitásokat. Ha meggondoljuk, N számú részecske esetén a térbeli koordináták száma $3N$, így a hullámfüggvény leideálisabb esetben is $3N$ változótól függő függvény. Ha a hullámfüggvényt numerikusan egy véges térbeli rácson próbáljuk meg kiértékelni és tárolni, ahhoz m^{3N} darab komplex számot kell ábrázolnunk a számítógépben, ahol m a felbontás mértéke. Ez a szám már kevés részecske esetén is elég nagy lehet ahhoz, hogy meghaladja a jelenleg elérhető tárolási kapacitást.

A sűrűségfunkcionál-elmélet alapállítása szerint minden kölcsönható fizikai rendszer tulajdonságai meghatározhatóak az alapállapotú sűrűségfüggvény funkcionálja segítségével [54, 55]. A fent említett problémát az állítás azonnal megoldja, lévén a sűrűségfüggvény változóinak száma nem függ a részecskék számától. A tétel bizonyítása, bár roppant egyszerű, sajnos csupán egzisztenciátétel, semmit nem árul el a funkcionál alakjáról. Erre született válasz 1965-ben, amikor Kohn és Sham javasoltak egy próbafunkcionált, amely szélesre tárta az ajtót az alkalmazások előtt [56]. Az azóta eltelt több mint fél évszázadban a sűrűségfunkcionál-elmélet (vagy az angol rövidítést használva DFT, *density functional theory* után) alapvető eszköze lett az elméleti fizikusoknak, az anyagtudósoknak és vegyészeknek [57, 58, 59].

Ebben a fejezetben röviden áttekintem a DFT alapjait és a kutatásom során használt legjelentősebb numerikus tulajdonságait. Elsőként bemutatom a Hohenberg–Kohn-tételeket és a Kohn–Sham-egyenleteket, amelyek meghatározzák a sűrűségfunkcionálméletet. Ezt egy összefoglalás követi a gyakorlati szimulációk során használt legfontosabb paramétereikről. A fejezet végén kitérek a különböző bázisok megválasztására és bemutatom a jelen dolgozatban kiemelt eredményeim meghatározásához használt DFT kódot.

2.2.1. A Hohenberg–Kohn-tételek

A 2.1.1 alfejezetben említett probléma a (2.1) Hamilton-operátor sajátérték-feladata. Mivel az elektronok tömege három nagyságrenddel kisebb, mint az atommagoké, így élhetünk a Born–Oppenheimer közelítéssel és szétcsatolhatjuk az elektronok és magok hullámfüggvényét. A magokat a továbbiakban klasszikus objektumokként kezeljük, így a Schrödinger-egyenletet csak az elektronok szabadsági fokaira oldjuk meg. A (2.1) Hamilton-operátor szétválasztható két részre. A

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1, j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.42)$$

tag csupán az elektronokra hat és az atommagok helyzetétől függetlenül minden rendszerre ugyanolyan alakú. A maradék

$$\hat{V}_k = -\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{C}_i}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1, j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{C}_j|} \quad (2.43)$$

tag viszont függni fog a magok helyzetétől, így minden rendszerre más és más. Ezért úgy vehetjük, hogy az elektronok a $\hat{V}_k(\{\mathbf{r}_i\})$ külső potenciálban mozognak.

A Hohenberg–Kohn-tételek a Ψ hullámfüggvények helyett a $\rho(\mathbf{r})$ alapállapotú sűrűséget helyezik a vizsgáldás középpontjába:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.44)$$

Az első tétel szerint a részecskerendszer teljes energiája egyértelmű funkcionálja az egyelektronsűrűségnek egy additív konstans erejéig. A tétel következményeképpen a teljes Hamilton-operátort is meghatározza a sűrűség. Következésképpen a gerjesztett állapotok

is származtathatóak belőle. A második tétel értelmében az a sűrűség, mely minimalizálja a teljes energiát, az alapállapotú elektronsűrűség. Ez azt jelenti, hogy az alapállapotú elektronsűrűséget kereshetjük variációs módszerekkel [54].

2.2.2. A Kohn–Sham-egyenletek

A Hohenberg-Kohn-tételek bizonyítása relatíve egyszerű, azonban sajnos nem árulnak el semmit arról, hogy az energiafunktional milyen alakot ölt. Kohn és Sham ötlete az volt, hogy az eredeti Hamilton-operátort cseréljük ki egy kölcsönhatástól mentes és effektív külső potenciállal jellemezhető Hamilton-operátorra, melynek ugyanaz az alapállapotú egyelektronsűrűsége, mint az eredeti Hamilton-operátornak. Egy kölcsönhatásmentes rendszer sajátérték-feladatát sokkal egyszerűbb megoldani, mint egy kölcsönhatóét. Tökéletes és egyszerű receptet a cserére még nem tudunk, a Kohn és Sham által javasolt próbafunktional a következő:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int d^3r V_k(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (2.45)$$

Itt $T_s[\rho]$ a kölcsönhatásmentes elektronrendszer kinetikus energiája, E_{Hartree} a klasszikus elektrongáz önkölcsönhatási energiája és E_{XC} minden egyéb kvantummechanikai korrekció - kicserélődés és korrelációs energia - amelyet az előző funkcionálokban nem vettünk figyelembe. Az első három tagot könnyedén felírhatjuk, de nem létezik recept az E_{XC} tag kezelésére. Amennyiben a kezünkben lenne az utolsó funkcionál analitikus alakja is, akkor bármely sok elektronos kvantummechanikai rendszer alapállapota meghatározható lenne a Kohn–Sham egyenletek megoldásával. Bár a pontos funkcionál nem ismert, az utóbbi években egyre több erőfeszítést fordítanak a kutatók arra, hogy jobb és jobb funkcionálokot találjanak, amellyel közelíthetik a E_{XC} -t.

Ha funkcionális deriváltját vesszük a Kohn-Sham próbafunkcionalnak, akkor egy effektív külső potenciált tudunk definiálni:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_k(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\rho} (E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{XC}[\rho]). \quad (2.46)$$

Az így bevezetett új potenciállal megfogalmazható a Kohn–Sham-féle Schrödinger-egyenlet:

$$(T_s + V_{\text{eff}}) \Psi^{KS} = E \Psi^{KS}. \quad (2.47)$$

A bevezetett V_{eff} potenciál explicite függ a sűrűségtől, így az egyenletet önkonzisztens

iterációval kell megoldani. Ezen a ponton a Kohn–Sham-egyenletek megoldásaként előálló gerjesztett állapotoknak nincs fizikai jelentése. Az alapállapot energián kívül a spektrum további része hasznosítható mint kiinduló pont magasabb rendű perturbációs számolások esetén.

A Kohn–Sham-egyenletek széleskörű, hasznos eszközzé tették a sűrűségfunkcionál-elméletet, de nem hibátlanná. A kicserélődési és korrelációs energiák funkcionáljának ismeretének hiányában figyelmesen kell eljárni olyan anyagok vizsgálatánál, ahol a korrelációk fontosak, mint például Mott-szigetelők esetén. Az évek során számos olyan számítógépes program született, amely a DFT elméletén alapul. Az esetek nagy többségében a fejlesztők a Kohn–Sham-megközelítést alkalmazták. A szoftverek kiválasztása során a vizsgálandó anyagtól és a vizsgált fizikai mennyiségektől függően számos paramétert figyelembe kell vennie a felhasználónak. A következő fejezetekben röviden áttekintem a legfontosabb paramétereket és bemutatom a dolgozatban használt DFT kódot.

2.2.3. Funkcionálok

Az elmúlt években számos megoldás született arra, hogy hogyan helyettesítsék az egzakt funkcionált a korrelációra és a kicserélődésre. A két leggyakrabban használt módszer a lokális sűrűség közelítés (angol rövidítése nyomán LDA) és az általánosított gradiens közelítés (angol rövidítése után GGA).

Az LDA módszer lényege, hogy a korrelációs és kicserélődési energiafunkcionál csak a sűrűségtől függ. Ez azt feltételezi, hogy az eljárás olyan rendszerekre fog kielégítően működni, amelyekben a sűrűség megfelelően sima lokálisan. A funkcionált a következő alakban lehet felírni:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \left(\varepsilon_X^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_C^{hom}(\rho(\mathbf{r})) \right). \quad (2.48)$$

Itt a sűrűségfüggő $\varepsilon_X^{hom}(\rho(\mathbf{r}))$ és $\varepsilon_C^{hom}(\rho(\mathbf{r}))$ a homogén elektrongáz kicserélődési és korrelációs energiája. Előbbi analitikusan meghatározható [60]:

$$\varepsilon_X^{hom}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4\pi} \sqrt[3]{3\pi^2 \rho}. \quad (2.49)$$

A korrelációs tagról nem ismert analitikus formula. Kivételt képez két határeset, a sűrű elektrongáz [61]:

$$\varepsilon_C^{hom}(\rho(\mathbf{r})) = A \ln(r_S) + B + r_S (C \ln(r_S) + D) \quad (2.50)$$

és a híg elektrongáz esete [62]:

$$\varepsilon_C^{hom}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_S} + \frac{g_1}{r_S^{3/2}} + \dots \right), \quad (2.51)$$

ahol A, B, C, D, g_0, g_1 egzaktul megadható paraméterek és r_S pedig az átlagos elektronsugár homogén gázban:

$$\frac{4}{3}r_S^3 = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.52)$$

A két ismertetett határeset között nem létezik ismert analitikus formula, de lehet közelíteni numerikus módszerekkel [63, 64].

Az LDA közelítés az egyik legtöbbet használt és legegyszerűbb funkcionál. Nagy előnye, hogy egyszerű alakjából fakadóan a numerikus számolások gyorsan elvégezhetőek vele. Ebből következően a geometriai szerkezet megtalálására alkalmas, mely általában sok ciklus futtatását igényli. Hátránya, hogy legtöbbször a félvezetők esetén a tiltott sáv nagyságát pontatlanul adja vissza, 10–30%-kal alábecsüli. Sajnálatos módon másodrendűen gyenge kölcsönhatások esetén, mint amilyen a van der Waals-kölcsönhatás, a funkcionál nem használható. Általános megfigyelés, hogy szén nanocsövek és grafén esetén mégis jól alkalmazható [65]. Az LDA közelítést akár igazi *elsőelvű* eljárásnak is tekinthetjük, ugyanis a homogén elektrongáz esetén két határesetben egzakt eredményt ad és csak a köztes tartományon igényel önkényes paramétereket.

Az LDA továbbfejlesztésének tekinthető a GGA eljárás, mely már az elektron állapotsűrűség deriváltjairól is hordoz magában információt. Általában a GGA funkcionálok a következőképpen írhatók[54]:

$$E_{XC}^{GGA} = \int d^3r \varepsilon_X^{hom}(\rho(\mathbf{r})) F_{XC} \left(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, \dots \right). \quad (2.53)$$

Szokás a GGA kifejezésében mértékegység nélküli, redukált sűrűség-gradiensekkel számolni, bevezetve az

$$s_m = \frac{|\nabla^m \rho(\mathbf{r})|}{(2k_F)^m \rho(\mathbf{r})} \quad (2.54)$$

paramétert, ahol $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3}r_s^{-1}$. Ennek segítségével felírhatjuk az F_{XC} függvény sorfejtését analitikusan a sűrűség szerint:

$$F_{XC} = 1 + \frac{10}{81}s_1^2 + \frac{146}{2025}s_2^2 + \dots \quad (2.55)$$

Az irodalomban számos javaslat született az F_{XC} függvény alakjára. A munkám során leggyakrabban használt funkcionált Perdew, Burke és Ernzerhof nyomán PBE funkcionálnak nevezik [66]. A PBE funkcionálban az F_{XC} függvény úgy lett megválasztva, hogy nagy s -ekre konstans értékhez konvergáljon, de $s_1 = 0$ esetén megőrizze a lokális közelítést. A GGA előnye az LDA-val szemben, hogy a deriváltak figyelembevételével olyan rendszerek is pontosabban szimulálhatóak, melyekben az elektronsűrűség helyben gyorsan változik.

Ebben az alfejezetben eddig teljesen elhanyagoltam a spin-pálya kölcsönhatást a sűrűségfunkcionál-elmélet tárgyalásában. A relativisztikus effektusok figyelembevétele szokásosan kétféle eljárásban történik: a kollineáris és nem-kollineáris spinpolarizáció. Első esetben egyszerűen két sűrűségfüggvény van, egy spin-fel és egy spin-le komponens, az effektív potenciálból szintúgy. A második eset az általánosabb, amikor a spin tengely iránya pontról pontra változhat a térben. Ebben a felírásban a sűrűség minden pontban jellemezhető egy vektorral, amely a spin irányát jellemzi, vagy, másképpen fogalmazva egy lokális spin sűrűségmátrixszal:

$$\rho^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N \Psi^{\alpha*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^\beta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.56)$$

és ennek megfelelően a Kohn–Sham Hamilton-operátor is 2×2 -es lesz.

2.2.4. Lokalizált bázis és a SIESTA kód

A legnagyobb különbség, ami felfedezhető a DFT implementációk között, az a bázis megválasztása. Amikor kiválasztottuk a megfelelő funkcionált, a Kohn–Sham-egyenletek megoldása következik. Ehhez azonban választani kell egy bázist, amelyben felírjuk a hullámfüggvényeket. Ez a választás egyáltalán nem magától értetődő, számos alternatív megközelítés létezik.

A sűrűségfunkcionál-elmélet egyik első implementációja síkhullám bázison történt. Ennek a választásnak nagy előnye, hogy programozási szempontból a síkhullámok jól kezelhetők, a konvergenciát egyetlen paraméter - a bázisfüggvények száma - meghatározza és az ortogonalitás, ami tovább egyszerűsíti a kódolást. Hátránya azonban, hogy sok bázisfüggvény kell, ami növeli az erőforrásigényeket. Továbbá az effektív Hamilton-operátor nem lesz ritka mátrix, ami nem reflektál a valós térbeli elrendezésre. A legkomolyabb problémát a számolások nagy memóriaigénye jelenti [67], legfőképpen a kétdimenziós rendszerek szimulációjánál, ahol a rétegek közé ékelt nagyméretű vákuum is tovább nö-

veli a szükséges függvények számát.

Egy másik lehetséges módja a bázis felépítésének lokalizált függvények használata. Ezek a függvények reprodukálják a valós atomi hullámfüggvények lokális tulajdonságát. Térbeli elhelyezkedésük szempontjából a rendszert felépítő atomokon helyezkednek el. A függvények lehetnek analitikusak és numerikusak egyaránt. Közös tulajdonságuk, hogy a távolsággal hamar lecsengenek és egy bizonyos levágási hosszon túl nulla értéket kapnak. Általánosságban kijelenthető, hogy szoftverfejlesztési szempontból a lokalizált hullámfüggvények kezelése nehezebb probléma. Hátránya továbbá, hogy a konvergencia nem kontrollálható egyetlen paraméter használatával, és az ortogonalitás hiányában az átfedés is problémát okozhat. Összességében azonban több nagyságrenddel kevesebb lokalizált hullámfüggvény szükséges egy sikeres számoláshoz, mint síkhullám, és a vákuum problematikáját is megoldja. A doktori munkám során a DFT számolásokat minden esetben a SIESTA szoftverrel végeztem, amelynek működését részletesebben is bemutatom [68, 69, 70].

A számítási kapacitást jelentősen csökkenti az a megfigyelés, hogy molekulák és szilárd testek esetén is az elektromos és szerkezeti tulajdonságokat leginkább az atomok vegyértékelektronjai határozzák meg. A belső héjakra lokalizált elektronok jól kötődnek tekinthetőek és hozzájárulásukat a rendszerhez egy módosított Coulomb-potenciállal vehetjük figyelembe, melyet az irodalomban pseudo-potenciálnak neveznek. Ezzel az eljárással csökkenthető a bázisfüggvények száma, így a legtöbb DFT szoftver használja ezt a megközelítést, többek között a SIESTA is [71].

Amikor egy elektront vizsgálunk valamilyen gömbszimmetrikus potenciálban — mint amilyen egy atom —, az elektron hullámfüggvénye mindig felbontható egy sugárfüggő ($R_{nl}(r)$) és egy szögfüggő ($Y_{lm}(\theta, \phi)$) függvény szorzatára. A sugárfüggő függvény mindig kielégíti Schrödinger-egyenlet radiális részét:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r), \quad (2.57)$$

melynek segítségével egy adott $V(r)$ gömbszimmetrikus potenciál esetén az $R_{nl}(r)$ függvény meghatározható. A gondolatmenetet meg is fordíthatjuk és feltehetjük a kérdést, hogy ismert $R_{nl}(r)$ függvény esetén milyen potenciál elégíti ki az egyenletet. Fontos megjegyezni, hogy a probléma bármilyen hullámfüggvénnyel elvben megoldható. Az így kapott pseudopotenciál már függhet az n, l kvantumszámoktól. A SIESTA programcsomag Trouiller és Martins javaslata nyomán úgy választja meg a pseudopotenciált, hogy

egy bizonyos r_c levágási hosszon túl a hullámfüggvény megegyezzen a (2.57) egyenletben szereplő $R_{nl}(r)$ függvénnyel [72]. A levágási sugáron belül a függvény az $R_{nl} = r^l e^{p(r)}$ alakot ölti, ahol $p(r)$ egy 12-ed rendű polinom. A polinom együtthatóit négy kritérium alapján kell beállítani.

Az elsőt már említettem, a levágási sugáron túl a hullámfüggvény egyezzen meg a (2.57) egyenlet megoldásaként előálló hullámfüggvénnyel. A második feltétel szerint a hullámfüggvénynek és deriváltjainak a határon folytonosan kell változniuk. A harmadik szerint a pszeudo-hullámfüggvény ugyanazokat az energia értékeket kell adnia a (2.57) egyenletben szereplő Hamilton-operátor hatására, mint az eredeti hullámfüggvény. Az utolsó kitétel értelmében normatartónak kell lennie a hullámfüggvénynek. Ez azt jelenti, hogy az eredeti és a pszeudo-hullámfüggvénynek ugyanolyan normával kell bírnia, a levágási sugáron belül¹.

Az így definiált pszeudopotenciál és a hozzá tartozó hullámfüggvények a levágási hosszon túl exponenciálisan tűnnek el, de a tér egyetlen pontján sem nullák. A gyorsabb algoritmusok kifejlesztésének érdekében érdemes bevezetni olyan függvényeket, amelyek véges hosszal jellemezhetőek. Sankey és Niklewsky olyan bázisfüggvényeket szerettek volna alkotni, amelyeknek levágási hossza egyetlen energia dimenziójú paramétertől ($\delta\epsilon$) függ [73]. Ennek érdekében a vezetési elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenletet módosítani kell:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{nl}^P(r) \right) \phi_{nl}(r) = (\epsilon_{nl} + \delta\epsilon) \phi_{nl}(r), \quad (2.58)$$

ahol V_{nl}^P -vel jelöltem a korábban bevezetett pszeudopotenciált. $\delta\epsilon$ hatására a hullámfüggvénynek zéruspontja lesz valamilyen r_c távolságnál, és a hullámfüggvényre kikötjük, hogy $r > r_c$ esetén legyen nulla. $\delta\epsilon$ paraméter megválasztásánál figyelembe kell venni, hogy ha túl kicsire választjuk, a Hamilton-operátor nem lesz ritka és ez megnöveli a számítási igényt, ha viszont túl nagyra választjuk, a kémiai kötések nem tudnak kialakulni.

A nagyobb variációs szabadság érdekében további eljárásokkal szokás kiterjeszteni a Hilbert-teret. Ezt elérhetnénk azzal, hogy további, be nem töltött elektronpályákból választunk hullámfüggvényeket. Ezzel azonban növeljük a bázis méretét, ami szembe megy az alapötlettel, hogy minél kevesebb elemből álljon a bázis. Másik lehetőség, hogy minden l impulzusmomentumhoz további szabadságot engedünk meg a radiális részben. Ezt megtehetjük úgy, hogy bevezetünk egy r_l^s osztási sugarat és egy kiegészítő $\chi_l(r)$

¹A levágási sugáron kívül a két hullámfüggvény azonos, így a normájuk is megegyezik.

osztási függvényt:

$$\chi_l(r) = \begin{cases} r^l (a_l - b_l r^2) & \text{ha } r > r_l^s \\ \phi_{nl}(r) & \text{ha } r \leq r_l^s, \end{cases} \quad (2.59)$$

ahol a_l és b_l paramétereket úgy kell beállítani, hogy a függvény simasága teljesüljön. Ha nem határozunk meg osztási függvényt akkor úgynevezett single- ζ^2 bázist használunk. A következő lehetőség a double- ζ , amit a következőképpen definiálunk:

$$\phi_{nl}(r)^{2\zeta} = N (\phi_{nl}(r) - \chi_l(r)), \quad (2.60)$$

ahol N a normálási tényező. A lista tovább folytatható.

Pontosabb számolási eredményeket érhetünk el, ha tovább terjesztjük a Hilbert-teret, például az impulzusmomentum szabadsági fokokban. Ezek az úgynevezett polarizációs pályák. A pályákat úgy szokás generálni, hogy egy kis, fiktív elektromos tér perturbációját figyelembe vesszük, mely magasabb, vagy alacsonyabb impulzusmomentum értékek lehetőségét is megengedi. A polarizált double- ζ bázis az elmúlt években standarddá vált a lokalizált bázisra épülő DFT szoftverekben, így a SIESTA számolásaim során kivétel nélkül ezt használtam.

2.3. Topologikus szigetelők

Az anyagokat az elektromágnességtan hajnalán vezetőképességük alapján két kategóriába sorolták: léteztek a vezetők, amelyekben az elektromosan töltött részecskék árama megengedett, mint a réz vagy az ezüst. A szigetelők ezzel szemben az áramot elhanyagolható mértékben vezetnek, mint az üveg, vagy a porcelán. Ebbe a felosztásba érkeztek meg a huszadik század elején a félvezetők, amelyeket úgy jellemezhetünk, hogy az elektromos vezetőképességük valahol félúton van a szigetelők és a vezetők között. Jelentősen megváltozott a helyzet, amikor 1911. április 8-án Heike Kamerlingh Onnes folyékony hélium segítségével kriogenikus hőmérsékletűre hűtött higany vezetőképességét vizsgálta. Azt találta, hogy 4,2 K környékén a higany elektromos ellenállása eltűnt, mely egy addig ismeretlen, szupravezető állapot felfedezését jelentette [74].

Ebben az alfejezetben az anyag egy új fázisát, a topologikus szigetelőket fogom röviden bemutatni. A történeti áttekintés és a fogalmak, jelölések tisztázása után a kutatásaim

²Zéta (ζ) görög betűvel szokás jelölni az exponenst a Slater-típusú bázisfüggvényeknél, innen az elnevezés.

szempontjából legfontosabb részletek következnek. Az alfejezet végén ismertetem azokat a numerikus eljárásokat, amelyeket a doktori munkám során használtam a topologikus invariánsok meghatározására. A jobb átláthatóság kedvéért a bizmutén³ és hexagonális bór-nitrid konkrét példáján keresztül bemutatom a módszereket.

2.3.1. Történeti áttekintés

A legtöbb egzotikus anyagi fázissal szemben az időtükrözésre invariáns topologikus szigetelőket előbb írták le elméleti úton, mintsem a laborban megfigyelték volna a viselkedésüket kísérletileg. A legegyszerűbben úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a topologikus szigetelő olyan anyag, melynek belseje szigetelő, de mindig vannak fémes állapotok a felszínén. Ez a fémes állapot egy topologikus invariánssal jellemezhető. Amíg ez az állapot fennáll, az invariáns értéke sem tud megváltozni. A topologikus elnevezés eredetét már a bevezetőben is említettem, de eltérően a fánkoktól, a topologikus szigetelőkből nem az anyagban található lyukak száma fontos, hanem az elektronok hullámfüggvényeinek topologikus tulajdonságai. Ezzel összefüggésbe hozható egy topologikus invariáns, amely mindaddig változatlan marad, ameddig az anyag szigetelő, és az esetlegesen megkövetelt szimmetriák nem sérülnek.

A topologikus szigetelők történetét Maxwelltől lehet kezdeni. Maxwell egy hibás érvelését megcáfolni kívánó Edwin Hall 1878-ban felfedezte a róla elnevezett Hall-effektust [75]. Egy évszázaddal később Klaus von Klitzing, az erős mágneses terekkel foglalkozó grenoble-i laborjában végzett kísérletei közben megfigyelte, hogy a Hall-vezetőképesség kvantált [76]. Szilícium alapú MOSFET eszközt folyékony hélium segítségével lehűtötte, majd 15 T nagyságú merőleges mágneses teret kapcsolt rá. A vezetőképesség-mágneses térerősség görbén széles platók mutatták a kvantáltságot. A felfedezés „melléktermékeként” váratlan pontossággal sikerült a finomszerkezeti állandót meghatározni. A platók helye ugyanis egész számú többszöröse az e^2/h atomfizikai konstansokkal kikeverhető, ellenállás mértékegységű állandónak [77]. Felfedezéséért Klitzing 1985-ben megkapta a fizikai Nobel-díjat. Nagy jelentősége a kísérletnek, hogy a kvantáltság nem függ a kísérletben szereplő minta anyagától, hibáitól vagy geometriai paramétereitől [78].

Elsőként Robert Laughlinnak sikerült egy évvel később magyarázatot adnia a jelenségre [79]. Gondolatkísérletében egy vékony fémlapot hajlított teljes körré, mint egy szalagot, amelyre minden pontjában rá merőleges, állandó mágneses tér érkezett. A fémlapban kétdimenziós, hideg elektrongáz volt, elég hideg ahhoz, hogy a teljes rendszerben a

³A bizmut kristály felületéből [111] irányban kimetszett, szilícénhez hasonló réteg.

koherencia fennmaradjon. A karika két oldala egy-egy elektron rezervoárhoz csatlakozott és a karikán keresztül egy fiktív mágneses fluxust tételezett fel, amely a Lorenz-erőn keresztül hajtja a rendszert. Aharonov és Bohm klasszikus, 1959-es tanulmánya óta tudjuk, hogy egy mértékinvariáns vektorpotenciál jelenléte a Hamilton-operátorban maga után vonja azt a következményt, hogy az elektronok fázisa – ha kellően nagy a koherenciahossz – csak a fluxus egész számú többszöröseként változhat [80]. Laughlin számolásában megmutatta, hogy ha a fluxust egy $\phi_0 = hc/e$ fluxuskvantummal megváltoztatjuk, akkor éppen egy e töltésnyi elektront mozgatunk át a két rezervoár között. Ebből meghatározta a Hall-ellenállást, amelyre az e^2/h kifejezést kapta eredményül.

Klitzing kísérletének volt még egy fontos eleme: a platók nem függtek az elrendezés geometriájától, vagy az esetleg hibáktól. Ebből arra lehet következtetni, hogy az anyag valamilyen topologikus tulajdonságához van köze.

1983-ban Michael Berry levezette azt a fázist, amit egy kvantummechanikai rendszer állapota felszed, miközben a rendszer paraméterei adiabatikusan változnak [81]. 1990-es visszaemlékezésében a jelenséget analógiába hozza a párhuzamos eltolással [82]. Ha egy vektort görbült felületen, például egy gömbön, párhuzamos eltolással egy zárt görbe mentén körbeviszünk, a vektor nem feltétlenül lesz önmagával párhuzamos. Az elfordulás szöge arányos a zárt görbe által bezárt területtel.

A zárt görbét a Hamilton-operátor paraméterterén kell elképzelni. Lassan változtatva a paramétereket az alapállapot fáziskülönbsége egy teljes kör megtétele után a Berry-fázis. A Hall-effektust leíró Hamilton-operátor függ a fluxustól és a szalagon áthajtott áramtól. A fluxusban végbevitt adiabatikus változás és az áram egymással kapcsolatba hozható, és az áram várható értéke a Berry-fázison keresztül jelenik meg [75]. Ez azt jelenti, hogy a Hall-vezetőképesség felfogható úgy, mint egy görbület következménye.

A geometria és a topológia Gauss óta szoros összefüggésben áll egymással:

$$\frac{1}{2\pi} \int_S K dA = 2(1 - g), \quad (2.61)$$

ahol az integrál egy zárt S felületre történik és K a lokális görbület. A bal oldalnak nem feltétlenül kell kvantálnak lennie, azonban a jobb oldalon szereplő g mennyiség a felület nemszáma⁴. A nemszám egy topologikus invariáns, ami a sima, kompakt és irányítható felületeken levő lyukak számát adja meg [21]. Ez azt jelenti, hogy bárhogy hajtogatjuk is a felületet, változtatva a K lokális görbületet, az integrál mindaddig nem tud meg-

⁴Angol nyelvterületen genus

változni, ameddig a nemszám változatlan. A Gauss–Bonnet-tétel nem csak kétdimenziós felületekre igaz. Shiing-Shen Chernnek köszönhetően a fenti integrál kiterjeszhető a Berry-fázisokra. A jobb oldalon ilyenkor már nem lyukak száma található, de továbbra is egésznek kell lennie, amely egész számot ma Chern-számnak nevezünk.

Az eddig említett esetben, a kvantált Hall-effektusnál, az elektronok az extra fázist a mágneses tér következtében szedték fel. 1988-ban F. Duncan Haldane (lásd 1.2. ábra) olyan kétdimenziós elrendezést javasolt, amely kvantált Hall-szigetelő, fiktív külső mágneses tér hatása alatt [83]. A javasolt elrendezés az inverziószimmetrikus „2D-s grafit” volt, amelyet 2004 óta grafén néven ismerünk. A grafént szoros kötésű közelítésben vizsgálta, figyelembe véve első- és másodsomszéd kölcsönhatásokat, de a spin-pálya kölcsönhatást elhanyagolta. Ezt a gondolatmenetet vitte tovább Kane és Mele 2005-ben [22]. Ők a grafén leírására egy realiztikusabb modellt dolgoztak ki, és megmutatták, hogy kvantum spin Hall-effektus léphet fel, megfelelően alacsony hőmérsékleten. Találtak egy újfajta topologikus invariánst (amelyet \mathbb{Z}_2 invariánsnak nevezünk), amit bármilyen, időtükrözésre invariáns kétdimenziós anyagra ki lehet számítani és megjósolja, hogy az adott anyagnak lesznek-e topologikusan védett állapotai [84]. Az állapotok úgy viselkednek egy kétdimenziós anyagon, mintha lenne egy szigetelő, amelynek a szélein tökéletesen vezető drótok vannak. Az ilyen, időtükrözésre invariáns kvantum spin Hall-szigetelőket nevezte el 2007-ben Joel E. Moore topologikus szigetelőknak [85].

Az időtükrözésre invariáns, \mathbb{Z}_2 topologikus szigetelők 2007-ig csak papíron léteztek. 2006-ban Bernevig és társai megjósolták, hogy HgTe rendszerben megvalósulhatnak kísérletileg is kimérhető erősségben topologikus szigetelő tulajdonságok [86]. Eredményüket egy évvel később mérési úton is megerősítette I. W. Molenkamp és csapata [87].

A következő alfejezetben részletesebben áttekintem a topologikus invariánsokat, mint a Chern-szám és a \mathbb{Z}_2 . Megmutatom, hogyan lehet származtatni őket a rendszert leíró Hamilton-operátorból és bemutatom azokat a numerikus eszközöket, amelyeket arra használtam, hogy segítségükkel a DFT eredményekből is származtathatóak legyenek ezek a fizikai paraméterek.

2.3.2. A topologikus invariánsok

A topologikus sávsgigetelők matematikai leírásához szükség van az adiabatikus fázis előző alfejezetben bemutatott koncepciójára. Képzeljünk el egy \hat{H} Hamilton-operátorral leírható kvantummechanikai rendszert, mely függ valamilyen R paramétertől! A paramétert a saját terében változtatva az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet minden egyes

állapotában megoldhatjuk. Az egyszerűség kedvéért [12] nyomán a diszkrét esetet fogom áttekinteni. Ennek oka kettős: a koncepció ilyen formán könnyebben megragadható és később a felhasználás szempontjából is kényelmesebb.

Képzeljünk el egy Hilbert-teret és benne $N \geq 3$ állapotot! Jelöljük az állapotokat $|\Psi_j\rangle$ -vel, ahol $j = 1, 2, \dots, N$! Rendezzük az állapotokat ciklikus sorrendbe! Számoljuk ki az egymás után következő állapotok relatív fázisát! Két, $|\Psi_i\rangle, |\Psi_j\rangle$ állapot relatív fázisát a következőképpen definiálom [12] nyomán:

$$\gamma_{i,j} = -\arg \left(\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \right), \quad (2.62)$$

ahol $\arg(z) = \text{Im} \ln(z)$ egy z komplex szám fázisát jelenti. Ezzel az eljárással az egymás után következő állapotok relatív fázisát egybefűzve feltehetjük azt a kérdést, hogy mi történik a fázissal, ha egy zárt h hurok mentén körbemegyünk. A hurok mentén kiszámított fáziskülönbséget nevezzük Berry-fázisnak:

$$\begin{aligned} \gamma_h &= -\arg \left(e^{-i(\gamma_{1,2} + \gamma_{2,3} + \dots + \gamma_{N,1})} \right) = \\ &= -\arg \left(\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \cdot \langle \Psi_2 | \Psi_3 \rangle \cdots \langle \Psi_N | \Psi_1 \rangle \right). \end{aligned} \quad (2.63)$$

A Berry-fázis fenti definíciója mértékinvariáns. Ha a $|\Psi_j\rangle$ állapotot egy $e^{i\alpha}$ fázis-faktorral megszorozzuk, a relatív fázisok megváltoznak, de a hurok mentén értelmezett fáziskülönbség nem. Ez legkönnyebben úgy látható, ha a (2.63) definíciót átírjuk projektorok segítségével. Kihhasználva a

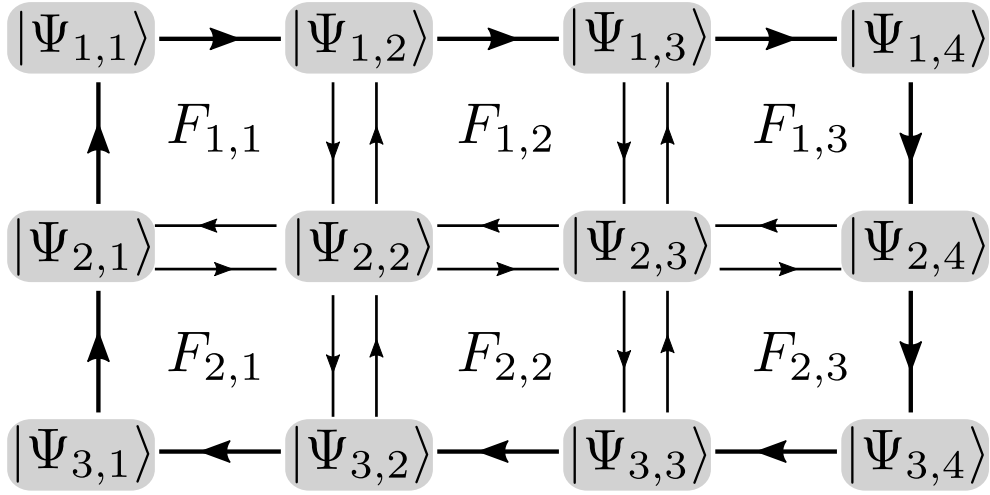
$$\text{Tr} \left[\hat{A} |\Psi\rangle \langle \Psi| \right] = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle, \quad (2.64)$$

azonosságot, ahol \hat{A} egy tetszőleges hermitikus operátor a (2.63) felírható, mint

$$\gamma_h = -\arg \left(\text{Tr} \left[|\Psi_1\rangle \langle \Psi_1| \cdot |\Psi_2\rangle \langle \Psi_2| \cdots |\Psi_N\rangle \langle \Psi_N| \right] \right). \quad (2.65)$$

Ebben a felírásban jól látszik, hogy a mértékfüggő, tetszőleges szorzófaktorok kiejtik egymást, így a teljes γ_h már mértékinvariáns.

[12] nyomán vegyünk egy Hilbert-teret és válasszunk ki belőle $N \cdot M$ ($N \geq 3, M \geq 3$) diszkrét számú állapotot! Rendezzük el képzeletben az állapotokat egy $1 \leq n \leq N$ és $1 \leq m \leq M$ egész számokkal jellemezhető rácson: $|\Psi_{n,m}\rangle$, amint az a 2.3 ábrán látható.



2.3. ábra. A Berry-fázis és a Berry-fluxus szemléltetése egy $N = 3$, $M = 4$ rácson. A vastagabb, nyíllal szedett egyenesek jelzik a h hurkot, mely mentén értelmezzük a Berry-fázist, míg az egyes csempék közepén az $F_{n,m}$ Berry-fluxust jelöltem.

A rács külső peremét alkotó h hurok mentén a Berry-fázis:

$$\gamma_h = -\arg \exp \left[-i \left(\sum_{m=1}^{M-1} \gamma_{(1,m),(1,m+1)} + \sum_{n=1}^{N-1} \gamma_{(n,M),(n+1,M)} + \sum_{m=1}^{M-1} \gamma_{(N,m+1),(N,m)} + \sum_{n=1}^{N-1} \gamma_{(n+1,1),(n,1)} \right) \right]. \quad (2.66)$$

Ezt a számolást meg lehet közelíteni másféleképpen is. A Hilbert-tér felosztása lehetővé teszi, hogy az állapotokból képzett rácsot felépítsük elemi csempékből, amint az a 2.3 ábrán látható. Minden egyes csempe négy sarkában lévő állapotokon körbemenve számítjuk ki a Berry-fázist, ügyelve arra hogy a körüljárási irány minden egyes csempében ugyanaz, és az így kapott, úgynevezett Berry-fluxusok összege előállítja a (2.66) Berry-fázist a h hurok mentén. Ehhez vezessük be az

$$F_{n,m} = -\arg \exp \left[-i \left(\gamma_{(n,m),(n,m+1)} + \gamma_{(n,m+1),(n+1,m+1)} + \gamma_{(n+1,m+1),(n+1,m)} + \gamma_{(n+1,m),(n,m)} \right) \right] \quad (2.67)$$

fluxusokat, melyek egy csempe bal felső n, m sarkából indulva az óramutató járásával megegyező irányba az állapotok fáziskülönbségéből képzett Berry-fázis. Kihasnálva az

exponenciális függvény tulajdonságait, felírhatjuk a Berry-fázist a h hurok mentén:

$$\prod_{n=1}^{N-1} \prod_{m=1}^{M-1} e^{-iF_{n,m}} = e^{-i\gamma h}, \quad (2.68)$$

ugyanis a csempék közötti, a 2.3 ábrán vékony nyilakkal ellátott egyenesekkel jelölt fázis-különbségek minden csempében kétszer fordulnak elő, egymás komplex konjugáltjaként, így a szorzataik kiejtik egymást. Egyedül a vastag egyenessel, a széleken értelmezett fázisok maradnak meg, amely pont a h hurok menti Berry-fázis.

A (2.65)-hoz hasonlóan a Berry-fluxusok is felírhatóak mértékinvariáns mátrixok szorzatának spúrjaként, melyből azonnal leolvasható, hogy a Berry-fázis mértékinvarianciája nem sérül a (2.68) definícióban sem.

A Chern-szám

A következőben képzeljük el, hogy a rácson értelmezett állapotokat egy tórusz felületén írjuk le! Ez azt jelenti, hogy akár n , akár m irányába lépkedve az $(N+1, m)$ állapot megegyezik az $(1, m)$ állapottal és szintén az $(n, M+1)$ állapot az $(n, 1)$ -gyel. Ekkor a (2.66) definíció alapján a (2.68) szorzat mindig egyet fog adni:

$$\prod_{n=1}^N \prod_{m=1}^M e^{-iF_{n,m}} = \exp\left(-i \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M F_{n,m}\right) = 1. \quad (2.69)$$

A (2.69) szorzat akkor egy, ha a $\sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M F_{n,m}$ kifejezés 2π egész számú többszöröse. A Chern-számot úgy definiáljuk, mint azt a Q egész számot, amelyre igaz, hogy a Berry-fluxusok összegeként előálló kifejezésben a 2π együtthatója:

$$Q = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M F_{n,m}. \quad (2.70)$$

A Kubo-formula segítségével megmutatható, hogy a kvantált Hall-vezetőképesség összefüggésbe hozható a Chern-számmal a következő képlet szerint [88]:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} Q. \quad (2.71)$$

A kvantált Hall-vezetőképesség egyik legegyszerűbb modellje a sávméleten belül a Haldane által 1988-ban javasolt grafén módosított leírása [83]. Munkájában Haldane a grafénra jellemző Dirac-kúpok okozta fémességet úgy kerülte meg, hogy bevezetett egy

fiktív, átlagosan nulla, periodikus mágneses teret, amely ugyanolyan térbeli szimmetriákkal rendelkezik, amelyekkel a grafén. Ez a modelljében az első szomszéd hoppingokon túl egy imaginárius másodsomszéd kölcsönhatás megjelenését jelentette. Ez tiltott sávot nyitott a grafén diszperziós relációjában és Haldane megmutatta, hogy kvantált Hall-vezetőképességgel jellemezhető. Ahhoz azonban, hogy ez lehetséges legyen, a fiktív mágneses térrel meg kellett törnie az időtükrözés szimmetriát. Chern-szigetelők esetén a királis, topologikus védett élállapotok jelenlétével összeférhetetlen az időtükrözés invariancia. Ebből az következik, hogy egy időtükrözés invariáns szigetelő Chern-száma mindig nulla, ugyanis egy ilyen szigetelő élén mindig jelen kell lennie egy ellenkező irányba propagáló állapotnak [12].

Időtükrözés és a \mathbb{Z}_2 -invariáns

A fenti megállapítások nem jelentik azt, hogy nem lehetnek topologikusan védett élállapotok egy időtükrözésre invariáns szigetelőben. Ezek a szigetelők két kategóriába sorolhatóak: triviális, amelyekben az egyik élen a propagáló élpárok száma páros, és topologikus, amelyekben páratlan [12, 89].

Ha az időfüggő Schrödinger-egyenlet általános alakját egy $|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ sajátállapot kielégíti, akkor $|\Psi^*(\mathbf{r}, t)\rangle$ megoldása a komplex konjugált Schrödinger-egyenletnek. A komplex konjugálás az egyenletben megfeleltethető annak, mintha az időváltozót a mínusz egyszerezére cseréltük volna. Így a komplex konjugálás és az időtükrözés egymással kapcsolatba hozható. Annak érdekében, hogy jellemezni lehessen az időtükrözést, bevezetem [12] nyomán a $\hat{\mathcal{T}}$ operátort:

$$\hat{\mathcal{T}} = \hat{\tau}K, \quad (2.72)$$

ahol K annak a műveletnek a szimbóluma, hogy minden, K után jobbra következő függvénynek venni kell a komplex konjugáltját, és $\hat{\tau}$ egy helytől független unitér operátor. Azt mondjuk, hogy egy \hat{H} Hamilton-operátor időtükrözés-invariáns, ha

$$\hat{\mathcal{T}}\hat{H}\hat{\mathcal{T}}^{-1} = \hat{H}. \quad (2.73)$$

A $\hat{\mathcal{T}}$ operátort kétszer egymás után hattatva legfeljebb csak egy fázisfaktort hordozhat, így $\hat{\mathcal{T}}^2$ -nek csak két lehetséges értéke lehet: \hat{I} vagy $-\hat{I}$, ahol \hat{I} az egységoperátor [12]. Ez a két különböző lehetőség egymástól markánsan eltérő következményekkel jár. Legyen

ugyanis két állapotunk, $|\Psi\rangle$ és $|\Phi\rangle$! Számítsuk ki a következő várható értéket:

$$\langle \hat{\mathcal{T}}\Psi | \hat{\mathcal{T}}\Phi \rangle = (\hat{\tau}|\Psi^*\rangle)^\dagger \hat{\tau}|\Phi\rangle = \langle \Psi^* | \hat{\tau}^\dagger \hat{\tau} | \Phi \rangle = \langle \Psi | \Phi \rangle^*! \quad (2.74)$$

Ha most a fenti relációba behelyettesítjük a $|\Psi\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\Phi\rangle$ speciális esetet, akkor azt kapjuk, hogy $\hat{\mathcal{T}}^2 = \hat{I}$ esetén semmilyen érdekes információt nem hordoz az összefüggés, de ha $\hat{\mathcal{T}}^2 = -\hat{I}$, akkor minden $|\Psi\rangle$ állapot merőleges az időtükrözött párjára, azaz minden állapot legalább kétszeresen degenerált. Ezt nevezik Kramers-degenerációnak. Megmutatható, hogy minden feles spinű részecskéket leíró modellben, mint amilyeneket a dolgozatomban is vizsgálok, az időtükrözésinvariancia $\hat{\mathcal{T}}^2 = -\hat{I}$ esete valósul meg [12].

Képzeljünk el egy ilyen kvantummechanikai rendszert és készítsünk belőle egy két-dimenziós szalagot! Vizsgáljuk meg az élállapotokat! Az időtükrözési szimmetriai megköveteli, hogy ha vannak is az élekre lokalizált állapotok a tiltott sávban, a Kramers-degeneráció következtében azok egymással ellentétes irányban propagáló párokban fordulnak elő, tehát nem lehet Chern-szigetelő. Azonban a Kramers szabály egy másik megkötést is maga után von: adiabatikus változtatások hatására az élállapotok száma csak négy egész számú többszörösévé változhat [11]. Ez azt jelenti, hogy a Kramers-párok számának paritása egy adott energián független az energia megválasztásától mindaddig, amíg a tiltott sávban vizsgálódunk. Ezt a paritást kifejezhetjük egy egész számmal, aminek összesen két értéke lehet: 0, ha páros számú és 1, ha páratlan. Ezt a topologikus invariánst nevezzük \mathbb{Z}_2 -invariánssal, mely jelölés kiemeli, hogy egész számról van szó, melynek csak két értéke lehet.

Haldane modelljében elhanyagolta az elektronok spin szabadsági fokait, így a Dirac-kúpok degenerációjának feloldásához szüksége volt az időtükrözés invariancia megsértésére. Azonban ha figyelembe vesszük a spint, bevezethető egy új kifejezés, amely képes tiltott sávot nyitni a grafén energia diszperziós relációjában. Ha a spin-fel és spin-le állapotokat külön-külön kezeljük, akkor a leírásuk megegyezik Haldane spin nélküli elektronjainak leírásával. Ebben az esetben az élállapotok spinhez kötöttek, abban az értelemben, hogy egy adott élen adott irányban csak meghatározott spinnel folyhat áram. Ezért nevezik a jelenséget kvantum spin-Hall effektusnak [12].

2.3.3. A \mathbb{Z}_2 -invariáns származtatása

Általában a \mathbb{Z}_2 -invariáns meghatározása egy adott rendszerre analitikusan nagyon nehéz feladat. Sok esetben, például amikor DFT eredményekből kinyert Hamilton-operátor áll

rendelkezésünkre egy rendszer leírására, nem is lehet elvégezni. Ezért szükségesek olyan vizsgálati módszerek, amelyek numerikusan stabilan elvégezhetőek.

Egy kézenfekvőnek tűnő eljárás, ha a kvantummechanikai rendszerünket leíró modell segítségével elkészítünk egy szalagot és meghatározzuk annak sávszerkezetét. Az energiaspektrumból leolvashatóak az élállapotok. A probléma ezzel a módszerrel az, hogy ha a tiltott sáv nem elég nagy, akkor előfordulhat, hogy olyan széles szalagot kell készíteni, amely már meghaladja az elérhető számítási kapacitást.

Elsőként egy olyan esetet tekintek át, amikor létezik egy gyors eljárás a \mathbb{Z}_2 -invariáns meghatározására. Ehhez szükséges, hogy a rendszernek az időtükrözésen túl inverziós szimmetriája is legyen.

Inverziószimmetrikus eset

Egy inverzió- és időtükrözés-szimmetrikus rendszerben a Hamilton-operátor sajátállapotai egyben sajátfüggvényei az inverziót leíró operátornak is. Ekkor egy állapot Kramers párja ugyanolyan inverziós sajátértékkel rendelkezik, mint az adott állapot. Minden inverzió által összekötött pont az impulzustérben hordoz egy topologikus invariánst, a betöltött állapotok inverziós sajátértékét, amelyet felfoghatunk paritásként. Ha vesszük ezeket az értékeket és összeszorozzuk őket, az ugyanazt az információt hordozza, mint a \mathbb{Z}_2 -invariáns. [87]

A „Wilson-loop”

Általában, ha a rendszer nem inverziószimmetrikus, egy ilyen egyszerű eljárás nem ismert. Az alábbiakban bizonyítás és mélyebb matematikai részletesség nélkül bemutatok egy eljárást, amely az úgynevezett „Wilson-loop” módszeren alapul. A módszer alapos bemutatása megtalálható az alábbi művekben: [90, 12].

Vegyünk egy Hilbert-teret, amelyben az állapotokat $N \geq 3$ darab különböző, N_F nagyságú halmazokba szervezzük, tehát minden halmazban N_F darab ortonormált állapot van! Ekkor definiálhatunk, úgynevezett átfedési mátrixokat a következőképpen:

$$M_{n,m}^{(kl)} = \langle \Psi_n(k) | \Psi_m(l) \rangle, \quad (2.75)$$

ahol l és k a halmazokon fut keresztül, míg n és m a halmazokban értelmezendő. Így minden egyes átfedési mátrix $N_F \times N_F$ nagyságú. Egy „Wilson-loop” nem más, mint az átfedési mátrixok szorzata egy hurok mentén.

Ha egy kétdimenziós, valamilyen translációra invariáns kristályt vizsgálunk, akkor a Brillouin-zóna egy reciprokrács-vektorok által kifeszített tórusz a (k_x, k_y) térben. A fenti „Wilson-loop”-ot ekkor a rendszerünket leíró Hamilton-operátor Brillouin-zónában vett állapotaiból kell felépíteni.

Egy példával élve az egyik reciprokrács-vektor mentén (legyen ez az y -irány) felosztjuk a Brillouin-zónát kellően sok részre. Innen kerülnek ki a (2.75) definícióból a halmazok. A halmaz elemei pedig az y -irányra merőleges irányban vett állapotok. Ekkor meg kell konstruálni a (2.75) „Wilson-loop”-ot a Hamilton-operátor sajátállapotaiból minden egyes betöltött sávra. Az időtükrözés invariancia értelmében elegendő a vizsgálatokat elvégezni a Brillouin-zóna egyik felében.

A „Wilson-loop” sajátértékeinek fázisa kapcsolatba hozható a \mathbb{Z}_2 -invariánssal a következőképpen. Ábrázoljuk a fázisokat az y -irány mentén! Topológiai értelemben kétféle ábrát kaphatunk. Egy adott fázis mentén elvágva a kapott alakzatot páros vagy páratlan számú alkalommal metszhetjük a spektrumot, bármely fázis mentén vágjuk is el az ábrát. Ha páratlan számú alkalommal metszettük, akkor adiabatikus deformációkkal nem tudjuk triviálissá tenni a rendszert, vagyis topologikus. Ezt megfordítva: páros számú alkalommal elmetsett esetben a rendszer triviális és az élállapotok megszüntethetők adiabatikus formálással.

Csempe-módszer

A „Wilson-loop”-on alapuló eljárás bár numerikusan stabil, ha sok betöltött sáv van a rendszerben, a Wannier-állapotok lekövetése komplikált lehet. Egy másik lehetséges eljárás a \mathbb{Z}_2 -invariáns meghatározására az úgynevezett csempe-módszer [91, 92]. Fu és Kane megmutatták, hogy a \mathbb{Z}_2 -invariáns kifejezhető a Berry-vektorpotenciál (A) és a Berry-fluxus (F) segítségével [93]:

$$\mathbb{Z}_2 = \frac{1}{2\pi i} \left[\oint_{\partial B^-} A - \oint_{B^-} F \right]. \quad (2.76)$$

Az integrálást csak a Brillouin-zóna egyik felében kell elvégezni, ezt mutatja a B^- jelölés.

Az integrál diszkretizálásán alapuló módszer a 2.3.2 alfejezetben bemutatott Berry-fluxusok meghatározásához hasonlít. Az időtükrözésre invariáns kétdimenziós rendszer Brillouin-zónájának egyik felét egy véges rácson felbontjuk a k_x, k_y koordináták szerint. A rács megválasztásánál körültekintően kell eljárni, és meg kell győződni arról, hogy minden olyan impulzust figyelembe veszünk a Brillouin-zónában, amelyeket az időtükrözés

operátora helyben hagy, továbbá a rács kontúrján a pontok időtükrözött párját kell venni. Ezután a Berry-vektorpotenciál és a Berry-fluxus segítségével ki lehet számítani a csempék négy sarkában körbe menve a (2.76) különbséget. Ez lehet 0 vagy ± 1 . Az összes csempében elvégezve a számítást összehasonlítjuk, hogy a teljes tartományon a kapott fluxusok előjeles összegének mi a paritása. Megmutatható, hogy ez a paritás éppen a \mathbb{Z}_2 -invariáns. A módszer terjedelmesebb, matematikai precizitást nem nélkülöző leírása megtalálható a [91, 92] publikációkban.

Fontos kiegészítés: abban az esetben, ha egy rendszert jellemző modell valamelyik spin-irány szerint diagonális, tehát külön lehet kezelni például a fel és le irányt, akkor \mathbb{Z}_2 -invariáns meghatározható a Chern-szám segítségével. Ebben az esetben elegendő egyetlen spin-komponensre kiszámítani a Chern-számot a teljes Brillouin-zónában és annak a paritása éppen az invariáns [92, 91, 12].

A következő két alfejezetben két példán keresztül bemutatom a kiértékelést részletebben.

2.3.4. Bizmutén és hexagonális bór-nitrid példája

Az előző alfejezetben tárgyalt numerikus módszereket két példán keresztül illusztrálom. Mindkét anyag kétdimenziós, szigetelő és a grafénhez hasonló hatszöges szerkezete van. A szimulált rendszerek Hamilton-operátorát a SIESTA szoftver segítségével nyertem ki és mindkét anyag esetén ugyanolyan beállításokat használtam. A számolások csak a demonstrálás célját szolgálják, így a szimuláció paramétereit nem részletezem.

A SIESTA bázisa nem ortonormált függvényrendszert használ. Ez azt jelenti, hogy adott ϕ_μ és ϕ_ν függvények átfedése nem nulla:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu^*(\mathbf{r}) | \phi_\nu(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.77)$$

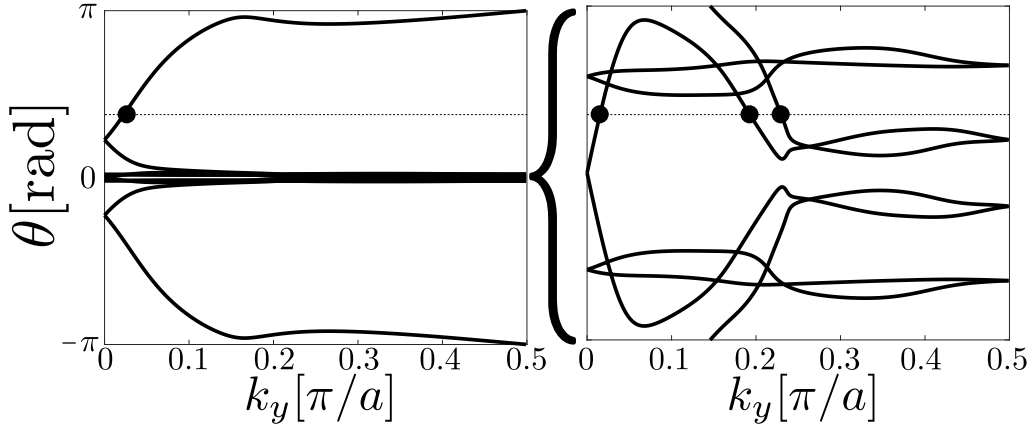
Ekkor annak érdekében, hogy a SIESTA konvergáltatott számítása végén megkapott $H_{\mu\nu}$ mátrix használható legyen, a topologikus invariánsok származtatására ortogonalizálni kell: [94]

$$H'_{\mu\nu} = (\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2})_{\mu\nu}. \quad (2.78)$$

Bizmutén

A bizmut kristálynak rombohedrális szerkezete van, így az 111 irányból elmetszve egy hatszöges, grafénhez hasonló réteget kapunk. A grafénnal ellentétben a bizmutatomok

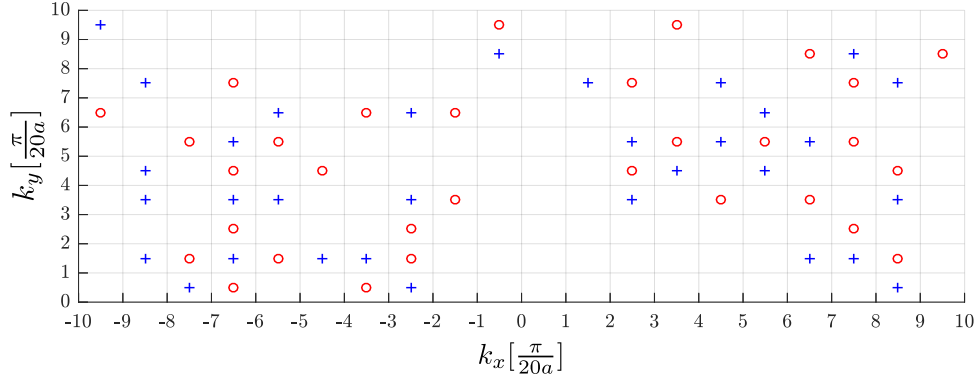
nem egy síkban helyezkednek el, a váltakozó magasság mértéke $1,74 \text{ \AA}$. A bizmut vékonyréteg sávszerkezetében egy fél elektronvoltos, topologikus tiltott sáv található [95].



2.4. ábra. A bizmutén vékonyréteg \mathbb{Z}_2 -invariánsának meghatározása „Wilson-loop” módszerrel. A bal oldali ábra a teljes spektrum, a jobb oldali a sűrű rész kinagyítva.

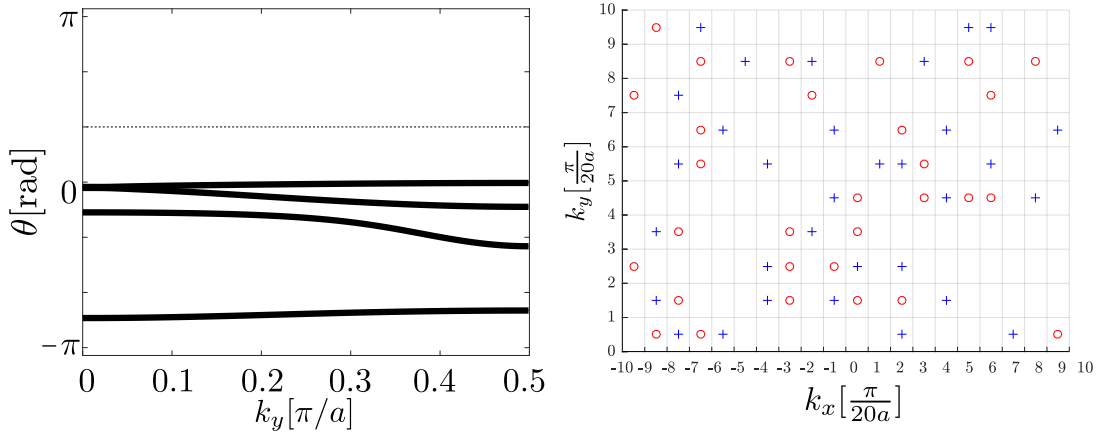
A 2.4 ábrán a SIESTA által konvergált Hamilton-operátor segítségével készített ábra látható, melyben a k_y momentumvektor-komponens függvényében ábrázoltam a Wannier-állapotok „Wilson-loop” mátrixának sajátértékeinek fázisát. Egy, a momentum tengellyel párhuzamos vonallal elmetszve a diagramot le kell számolni, hogy összesen hány alkalommal keresszünk a spektrum vonalait. A keresztesések számának paritása megadja a \mathbb{Z}_2 -invariánst. A 2.4 ábra bal oldalán a „Wilson-loop” teljes szerkezete látható. Az ábra közepén található sűrű tartomány közelített verzióját mutatja a jobb oldali ábra. Mindkét esetben egy szaggatott vonallal jelzem az általam választott fázisértéket, melynél az elmetszést végeztem és fekete, teli körrel jelöltem a kereszteséseket. A bal oldali ábrán egy, míg a jobb oldalin három keresztesés figyelhető meg, mindkét esetben a paritás 1, ami azt jelenti, hogy ezen rendszer \mathbb{Z}_2 -invariánsa 1, tehát időtükrözésinvariáns topologikus szigetelő. Ez a megfigyelés összhangban van az erről az anyagról készült korábbi tanulmánnyal [95].

Ugyanezen a rendszeren elvégeztem a csempe-módszer segítségével is a vizsgálatot. A Brillouin-zónát egy 20×10 -es rácson osztottam fel a $[-\pi/a : \pi/a]$ intervallumon mindkét momentumvektor-komponens szerint és k_y -ban pozitív térfelet választottam. Kiszámítottam a csempékben a Berry-fluxusok és Berry-mértékpoteenciálok különbségét. A 2.5 ábrán a csempékben kék '+'-jellel jelöltem, ha a csempe belsejében a különbség értéke +1 volt, piros karikával, ha negatív és nulla esetén nem tettem szimbólumot. A szimbólumok számának különbsége 1, aminek paritása szintén egy, így a \mathbb{Z}_2 -invariáns értéke is 1, amiből szintén az következik, hogy a rendszer időtükrözésinvariáns topologikus szigetelő.



2.5. ábra. A bizmutén rendszer \mathbb{Z}_2 -invariánsának meghatározása csempe-módszerrel.

Hexagonális bór-nitrid



2.6. ábra. A h-BN rendszeren végzett kétféle \mathbb{Z}_2 -invariáns meghatározási módszer. A bal oldali „Wilson-loop” spektrumból leolvasható, hogy a rendszer triviális. A jobb oldali ábra mutatja a csempe-módszer eredményét, ahol a szimbólumok számának különbsége 2, azaz a rendszert ez az eljárás is triviálisnak jósolja.

A következő példa az egyrétegű hexagonális bór-nitrid, mely a grafénhez hasonló két-dimenziós, sík geometriai rendszer. Az elemi cellában két atom, bór és nitrogén található. Az egyrétegű hexagonális bór-nitrid (röviden: h-BN) egy triviális szigetelő, sávszerkezetében a \mathbf{K} -pontban egy 4,56 eV nagyságú tiltott sáv található [96]. Az analízist az előző példához hasonlóan végeztem el. Egy relaxált, jól konvergált Hamilton-operátort nyertem ki a SIESTA-val, amin a „Wilson-loop” és csempe-módszer segítségével meghatároztam a \mathbb{Z}_2 -invariánst. A kétféle eljárást összefoglaltam a 2.6 ábrán. A bal oldalon a „Wilson-loop” eredménye látható. Könnyen található olyan tartomány – például a szaggatott vonal mentén – ahol a spektrum egyetlen vonalát sem metsszük k_y -tengellyel párhuzamos egyenesekkel. Ennek a paritása 0, vagyis a \mathbb{Z}_2 -invariáns is nulla, amiből az következik, hogy a rendszer triviális szigetelő. Fontos megjegyezni, hogy a spektrum minden vonala

kétszeresen degenerált. Az ábra jobb oldalán az előző példához hasonló 20×10 -es felosztás látszik, ahol a szimbólumok jelentése is megegyezik. A jelek számának különbsége 2, melynek paritása nulla, ami megerősíti a „Wilson-loop” módszer eredményét, miszerint a rendszer triviális szigetelő.

3. fejezet

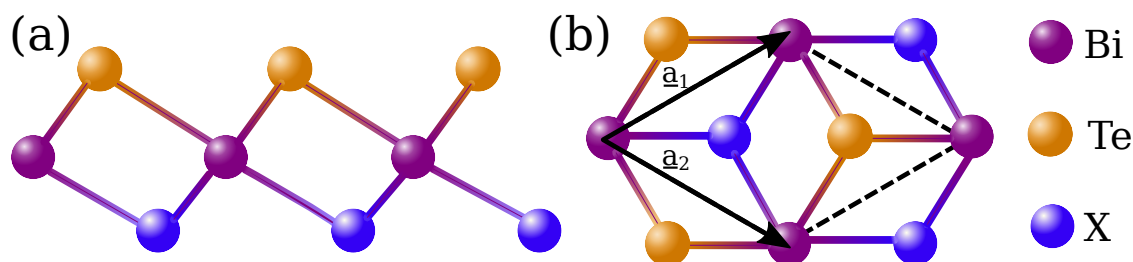
A bizmut tellurohalidek

A grafén eredendően kicsi spin-pálya kölcsönhatásának felerősítésére egy lehetséges út, ha más, van der Waals-típusú anyagokkal kombináljuk [2, 97, 27]. Az ötvöző anyagnak erős spin-pálya csatolással kell rendelkeznie, így a nehéz elemekből álló anyagcsaládok közül érdemes választani. Ezenkívül az elméleti vizsgálatok szempontjából előnyös, ha az ötvöző és a grafén rácsállandói egymással kommenzurábilisak. Ekkor nagy valószínűséggel található kis méretű, kevés atomot tartalmazó, de energetikailag stabil közös elemi cella, ami felgyorsítja a numerikus számításokat. Doktori munkámban az úgynevezett bizmut tellurohalidekre esett a választás, ugyanis ezen anyagok mindhárom feltételt teljesítik: van der Waals-rétegekből épül fel a tömbi rendszer, nehéz elemeket tartalmaz és rácsállandóik a grafénnal kommenzurábilisak.

Ebben a fejezetben röviden bemutatom az anyagcsalád tulajdonságait, különös tekintettel a spin-pálya kölcsönhatás és a Rashba-felhasadás erősségére. A közelmúltban a BME Fizikai Intézetében Csonka Szabolcs által vezetett kísérleti csoporttal közös publikációnkban jelentettünk meg a világon elsőként bizonyítékot az anyagcsalád egyik tagjának egyetlen rétegből álló szerkezetéről [98]. A második alfejezetben a kísérleti eredményeket megerősítő elméleti számolásaimat mutatom be.

3.1. A BiTeX anyagcsalád

A bizmut tellurohalidek családjának három tagja van. Közös mindháromban, hogy egy háromszögrácsba rendezett bizmut atomokból álló réteget fog közre egy tellúr és jód, klór vagy bróm réteg. Az összetétel alapján az anyagcsalád jele a BiTeX, ahol X lehet Cl, I vagy Br. Az atomi szerkezet a 3.1 ábrán látható. A három réteg elemei között ionos kötés áll fenn, míg két nagyobb egység között a kölcsönhatás másodrendű, van



3.1. ábra. A BiTeX anyagcsalád geometriai struktúrája oldal- (a) és felülnézetből (b). Az $\mathbf{a}_{1,2}$ vektorok az elemi cella rácsvektorait jelölik.

der Waals-típusú [99]. A BiTeX anyagok szerkezete a grafithoz hasonlítható, csak grafén rétegek helyett ebben az esetben a tellúr–bizmut–X háromrétegek találhatók, melyekben az elemek háromszöges elrendezésben helyezkednek el.

Röntgen pordiffrakciós mérésekkel már 1995-ben megállapították, hogy a tömbi BiTeI -nek és a BiTeBr -nak közös, $P3m1$ pontcsoportja van, ami azt jelenti, hogy a háromrétegek függőlegesen eltolhatóak egy rácsállandóval, azonban a BiTeCl szimmetriacsoportja $P6_3mc$, vagyis minden második réteg függőleges tengely mentén tükrözve fordul elő [100]. A kísérleti rácsállandók és kötéshosszok a 3.1 táblázatban megtalálhatók.

A BiTeX család népszerűségét leginkább a kiemelkedő Rashba-felhasadásnak köszönheti [101]. A Rashba típusú felhasadás félvezetők sáv szerkezetében a spin-pálya csatolás és a kristálytér aszimmetriájának következménye [102]. A korábbi fejezetekben a relativisztikus effektusokat elhanyagoltam, ez sokszor jogos feltételezés a szilárdtest-fizikában, mert a relativisztikus effektusokból származó energiakorrekciók a finomszerkezeti állandó második hatványával arányosak, ami négy nagyságrenddel kisebb, mint az elektronok kinetikus energiája. Megváltozik a helyzet, ha az elektronok nehéz ionok környezetében mozognak. Egyetlen elektront vizsgálva és a Dirac-egyenletből kiindulva, ha azt a fénysebesség reciprokának hatványai szerint sorba fejtjük, akkor külön választhatjuk a nagy járulékot, ami az elektronokat írja le, a pozitronoktól [11]. Ha ezt megtesszük, első rendben éppen a Pauli-féle Hamilton-operátorhoz jutunk [103]. A következő rendben három új tag jelenik meg. Az első tag az elektron kinetikus energiájához és a mágneses energiához adódó relativisztikus korrekció. E tagról szilárdtest-fizikában szinte minden esetben megfelelkezhetünk [11]. A második tag az úgynevezett Darwin-tag, amely az atomok Coulomb-terében csak az s pályák esetén fontos, a BiTeX családra azonban jellemző, hogy a Fermi-energia környékén a p pályák dominánsak, így a mostani vizsgálatban ezt a járulékot is el lehet hanyagolni [99]. Az utolsó tag a spin-pálya csatolás, ugyanis, ügyelve

a helyes normálásra, a Hamilton-operátor a következőképpen néz ki [11]:

$$H_{SOC} = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \mathbf{s} \cdot (\nabla U(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}), \quad (3.1)$$

ahol $U(\mathbf{r})$ egy külső elektromos potenciál, m_e az elektron tömege, e a töltése és c a fénysebesség. Ez a járulék különösen egyszerű alakot ölt, ha kihasználjuk, hogy az elektron egy atom gömbszimmetrikus elektromos terében mozog, ilyenkor ugyanis $U(\mathbf{r}) = U(r)$, emiatt

$$\nabla U(\mathbf{r}) = \frac{dU(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (3.2)$$

A spin-pálya kölcsönhatást leíró járulék

$$H_{SOC} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{s} \quad (3.3)$$

alakra hozható. Ebben a felírásban felismerhetjük az elektron pálya-impulzusmomentumának $\hbar \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ operátorát, ekkor

$$H_{SOC} = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}. \quad (3.4)$$

Ha a fenti Hamilton-operátorban a külső elektromos potenciál nem az iontörzstől származik, hanem valamilyen homogén tér járuléka, akkor a megfelelő skalárpotenciál a következőképpen jelenik meg a Hamilton-operátorban:

$$H_{SOC} = \frac{\hbar e}{4m_e^2 c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}). \quad (3.5)$$

Válasszuk az elektromos teret \hat{z} irányúnak! Ekkor a fenti operátor átírható a

$$H_R = \alpha_R (\mathbf{s} \times \mathbf{k}) \cdot \hat{z} \quad (3.6)$$

alakra, amelyet Rashba Hamilton-operátornak szokás nevezni és α_R , úgynevezett Rashba-paraméter hordozza az elektromos tér nagyságát és az egyéb atomfizikai konstansokat.

Ennek az operátornak a jelenléte a kristály sáv szerkezetében módosítani fogja az elektron energia-impulzus diszperziós relációját a következőképpen:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \alpha_R |\mathbf{k}|. \quad (3.7)$$

Az amúgy parabolikus sáv szerkezet felhasad két, egymást metsző parabolára. Legyen a

(3.7) spektrumnak minimumhelye \mathbf{k}_0 és értéke E_0 . Ezek kifejezhetőek az anyagra jellemző konstansokkal:

$$\mathbf{k}_0 = \pm \frac{\alpha_R m^*}{\hbar^2 \sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E_0 = -\frac{\alpha_R^2 m^*}{2\hbar^2}. \quad (3.8)$$

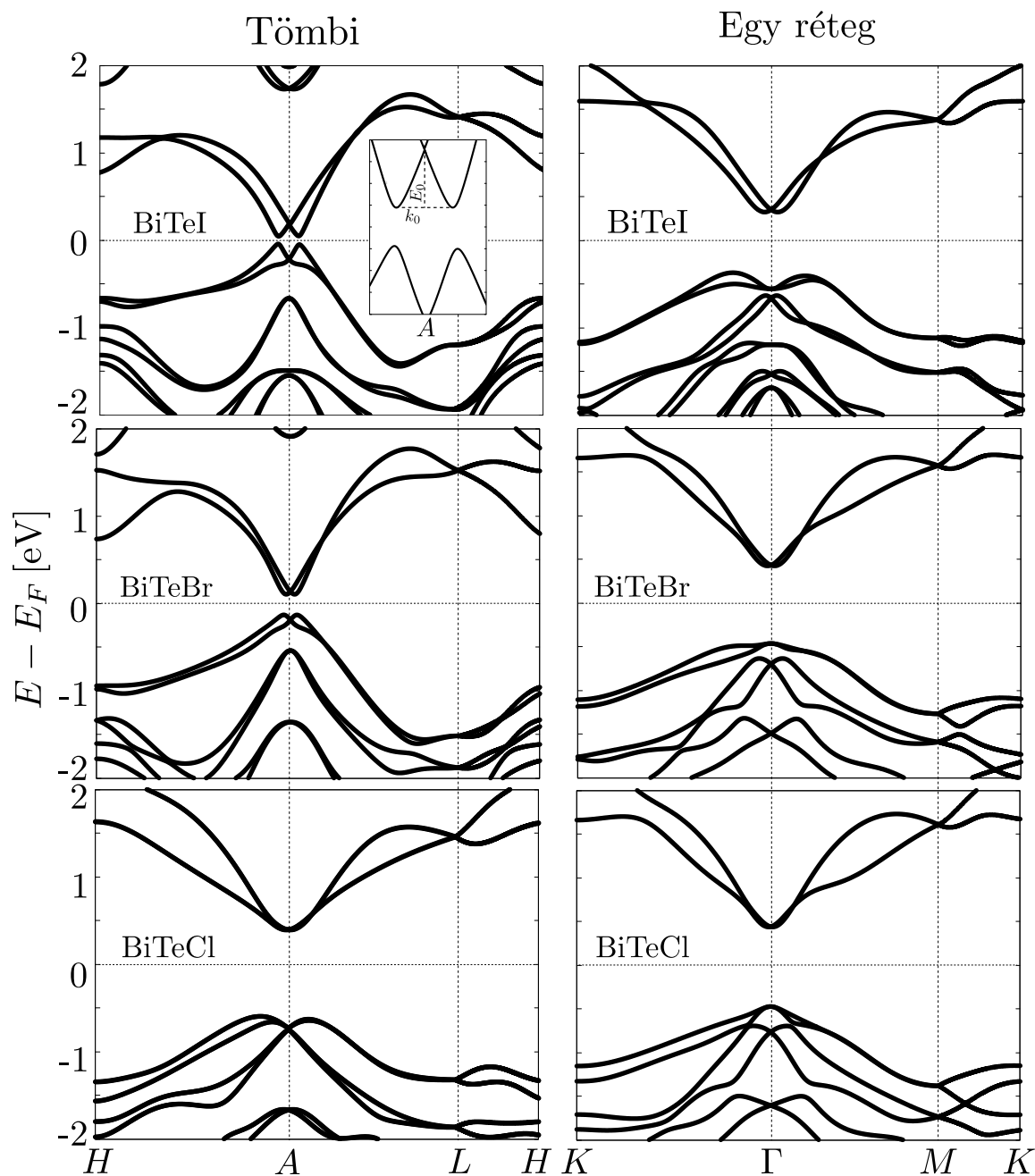
Ha a sávszerkezetben meghatározzuk a felhasadás minimumának helyét és a felhasadás nagyságát, segítségével leolvashatjuk az α_R Rashba-állandót, hiszen:

$$\alpha_R = 2 \frac{E_0}{k_0}. \quad (3.9)$$

2011-ben Ishizaka és kollégái tömbi BiTeI rendszer felületén ARPES méréseket hajtottak végre, melynek segítségével képesek voltak meghatározni a Rashba-tagot, melyre $\alpha_R = 3,8 \text{ eV\AA}$ értéket kaptak [101]. Ez az érték kimagasló az ismert félvezetők között.

A háromfajta anyag tömbi rendszerének és egyetlen egységet tartalmazó vékonyrétegének elektromos tulajdonságainak vizsgálatát a SIESTA programcsomag segítségével végeztem. A sávszerkezetek a 3.2 ábrán láthatóak. A bal oldali oszlop a tömbi, míg a jobb oldali a megfelelő vékonyréteg energia diszperziós relációját mutatja a Brillouin-zóna magas szimmetriájú pontjait összekötő egyenesek mentén a Fermi-energia közelében. A vezetési sávok Rashba-felhasadása minden esetben jól megfigyelhető a zóna közepén. A kapott geometriai paramétereket, a tiltott sáv méretét és a (3.9) egyenlet segítségével meghatározott α_R paramétereket a különböző elrendezésekre a 3.1 táblázatban foglaltam össze. A geometriai paramétereket, különös tekintettel a síkra merőleges rácsállandóra, nem tökéletesen adja vissza a SIESTA számolás, azonban a dolgozatomban nem is az atomok elrendeződése a leglényegesebb kérdés, hanem a rendszerek elektromos tulajdonságai, melyek jó egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel.

Bahramy és munkatársai 2011-ben $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ modell keretein belül vizsgálta, vajon miért ennyire kimagaslóan nagy a Rashba-paraméter értéke a tömbi BiTeI esetén. Másodrendű perturbációszámítással három fontos tényezőt állapítottak meg, ami befolyásolja a paraméter nagyságát: a spin-pálya kölcsönhatás nagysága, az egymást követő sávok energiakülönbsége (minél kisebb, annál nagyobb az α_R) és a sávok karakterének szimmetriái. Röviden: adott anyagcsaládra, minél közelebb vannak egymáshoz a valencia és vezetési sávok (a tiltott sáv minél kisebb), annál hatékonyabban erősítik a spin-pálya kölcsönhatás nagyságát és növelik ezzel a felhasadást. A BiTeX család esetén az atomi spin-pálya csatolást a bizmut ion nagy rendszáma okozza, az inverziószimmetria hiánya következtében



3.2. ábra. A BiTeX tömbi és egy réteg vastagságú rendszerek sávszerkezetei a magas szimmetriájú útvonalak mentén. A tömbi BiTeI esetében a beékelte ábra az A pont környékén mutatja a Rashba-felhasadást.

a mátrixelemek megengedettek, így válik jó jelöltté a Rashba-felhasadás vizsgálatához. A tiltott sáv és a paraméter összefüggését a 3.1 táblázat alapján is láthatjuk: minél kisebb a tiltott sáv, annál nagyobb a paraméter.

Minden rendszer esetén a következőképpen végeztem a számítógépes vizsgálatot. GGA típusú PBE funkcionált, továbbá Rivero és kollégái által illesztett pseudopotenciálokat használtam [66, 104]. Elsőként a tömbi rendszert szimuláltam le, a kezdő geometriát

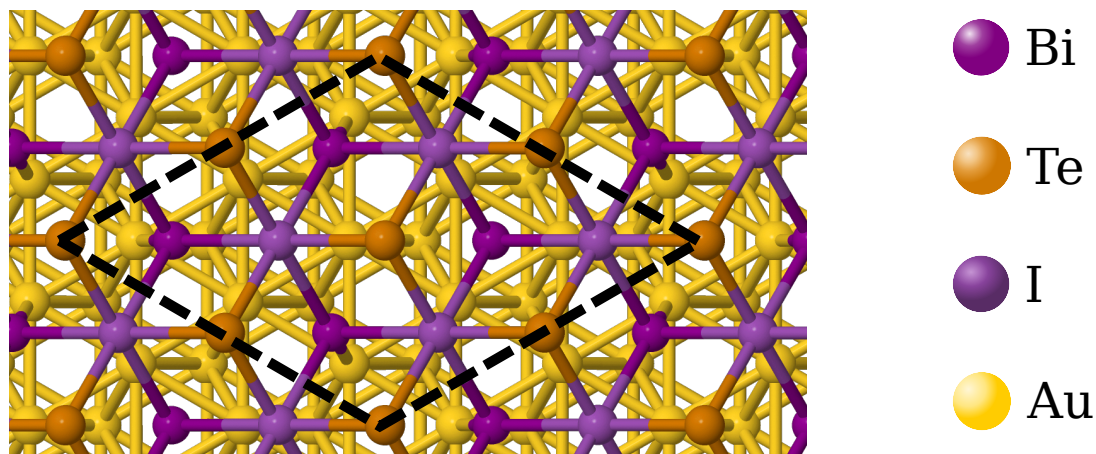
	Tömbi rendszer			Egyetlen egység		
	BiTeI	BiTeBr	BiTeCl	BiTeI	BiTeBr	BiTeCl
a [Å]	4,33	4,22	4,24	4,27	4,24	4,22
a_{kis} [Å]	4,34	4,23	4,24	N.A.	N.A.	N.A.
c [Å]	6,61	6,51	12,01	N.A.	N.A.	N.A.
c_{kis} [Å]	6,59	6,49	12,40	N.A.	N.A.	N.A.
Te–Bi [Å]	3,06	3,05	3,03	3,05	3,03	3,04
Bi– X [Å]	3,27	3,09	2,96	3,23	3,04	2,90
α_R [eVÅ]	4,5	2,9	0,3	1,6	0,9	0,6
tiltott sáv [meV]	128	231	971	689	878	898

3.1. táblázat. A BiTeX tömbi és egyetlen egységet tartalmazó rendszereinek geometriai és elektromos paramétereit. A síkbeli (a) és síkra merőleges (c) rácsállandók mellett a Bi atomok Te illetve $X = \text{I, Br, Cl}$ elemekkel létrejövő kötések hosszait is feltüntettem. A táblázat tartalmazza a (3.9) képlet segítségével meghatározott Rashba-paramétereket (α_R) és a tiltott sávok nagyságát is. A második és negyedik sorban a „kis” jelzés a kísérleti értékre vonatkozó adatot jelöli [100] alapján.

a kísérleti értékekre állítottam. Ezután elvégeztem a SIESTA valós és reciproktérbeli integráljainak konvergáltatását. A konvergáltatott értékekkel a spin-pálya csatolás figyelembevétele nélkül relaxáltattam a geometriát, majd az így kapott pozíciókon egy pont számolást végeztem, immár a spin-pálya kölcsönhatás figyelembevételével. Az izolált vékonyréteg rendszereket szintén a kísérletileg ismert geometria adatokkal indítottam, de a rendszer kiterjedését a rétegre merőleges irányban 20 \AA méretre növeltem elkerülve a rétegek közötti kölcsönhatást. A valós térbeli integrálok levágási hosszának megfelelő energiát a konvergáltatás után 1000 Ry -re állítottam, míg az impulzus térbeli integrálok felbontására tömbi rendszerben $36 \times 36 \times 20$ felosztás a megfelelő, egyetlen egységet tartalmazó rendszer esetén $36 \times 36 \times 1$.

Fontosnak tartom ismét kiemelni, hogy a geometriai paramétereket nem minden esetben adják vissza tökéletesen a fent ismertetett számolások. Különösen igaz ez a tömbi rendszerekben a síkok távolságára. Jóllehet, ezek nagy mértékben befolyásolhatják az elektromos tulajdonságokat, a Rivero és kollégái által illesztett pseudopotenciálok éppen a GGA funkcionál PBE paraméterezésének ezen hibáját kompenzálják ki. Láthatóan a tiltott sáv nagysága és a Rashba-paraméter kielégítő pontossággal adódik a szimulációk során. A pseudopotenciálok illesztésénél nagy hangsúlyt fektettek a különböző anyagok elektromos és topologikus tulajdonságainak reprodukálhatóságára, így a fenti eljárás ezzel validálható.

3.2. Az egyrétegű BiTeI



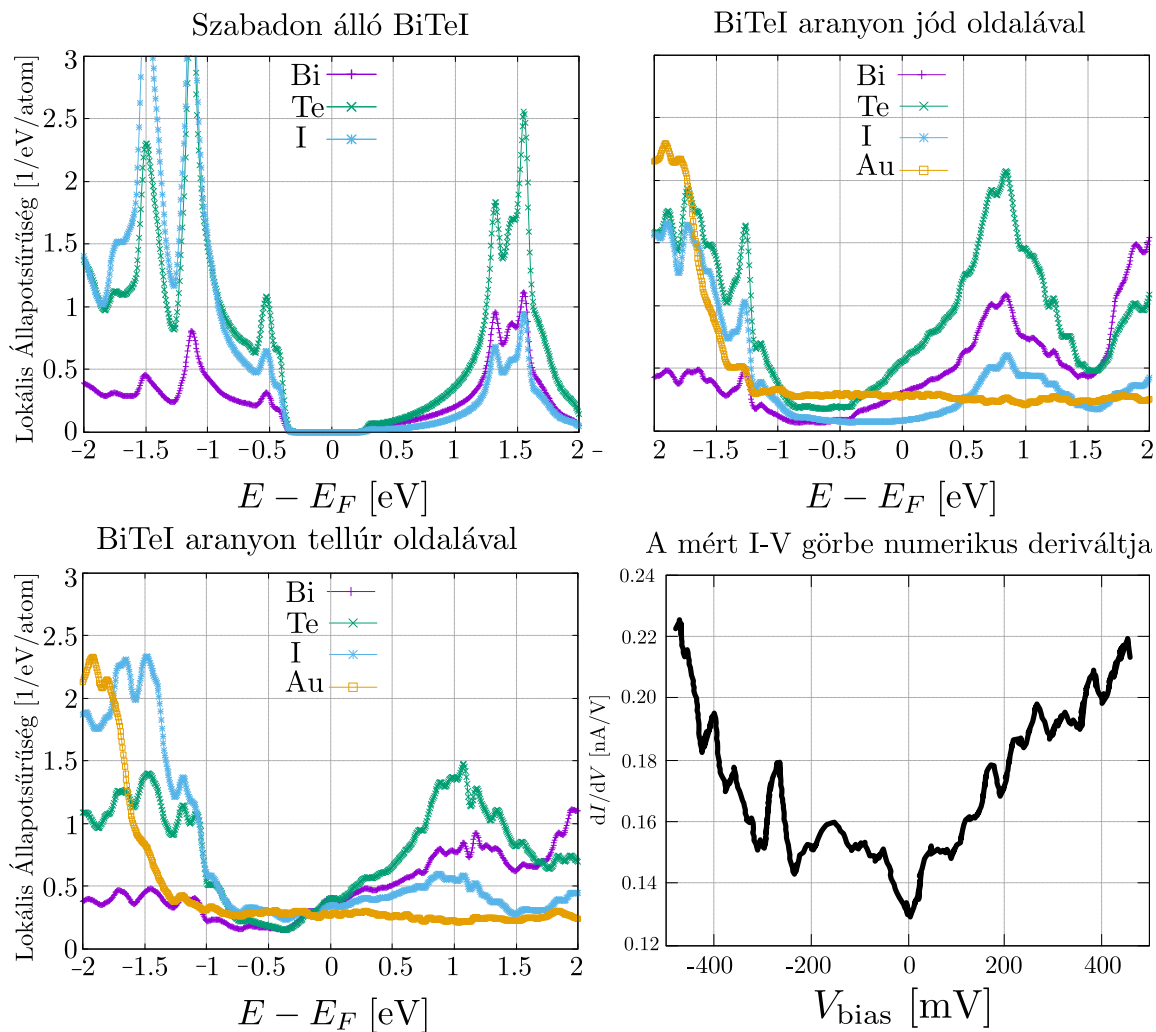
3.3. ábra. Jód oldalával aranyra helyezett BiTeI geometriája. A fekete szaggatott vonal jelöli az elemi cellát.

2018-ban a világon elsőként sikerült egyetlen egységnyit lehasítani BiTeI tömbi rendszerből és arany hordozón stabilizálni [R1]. A kísérleti módszer alapja az a feltevés volt, hogy a BiTeI tömb utolsó rétege, legyen az jód vagy tellúr, nagyobb erővel köt az arany réteghez, mint a tömbi rendszer egységei egymáshoz, de az egységekben fellépő Bi-Te és Bi-I kötéseknel viszont gyengébb, így maguk az egységek nem szakadnak szét.

A rendszer elektromos tulajdonságait a SIESTA segítségével vizsgáltam. Az arany hordozót 6 réteggel szimuláltam az [111] irány mentén, melynek az egyik szélén az utolsó két réteget az arany kísérleti rácsállandójával rögzítettem. A másik szélére került rá a BiTeI réteg. A jód és tellúr oldali verziókat is külön-külön megvizsgáltam. Ebben az elrendezésben az arany egy, a grafénhoz hasonló hatszöges szerkezetben látszik, melynek kísérleti rácsállandója $2,86 \text{ \AA}$, míg a BiTeI-é $4,34 \text{ \AA}$, így ha a BiTeI-ből egy 2×2 -es elemi cellát veszünk, az aranyból pedig 3×3 -sat, akkor egy olyan kommenzurábilis szerkezetet kapunk, amelyben a rácsállandók eltérése százalék alatti, amely várhatóan nem módosítja számottevően az eredményeket [105].

A szabadon álló és aranyra helyezett BiTeI-en lokális állapotsűrűséget számítottam, ami a 3.4 ábrán látható. Az állapotsűrűség jól mutatja a 3.1 táblázatban is feltüntetett tiltott sáv nagyságát. Közvetlenül a Fermi-energia felett az állapotsűrűséghez a legnagyobb járulékot a tellúr atomok adják, majd a bizmut és végül a jód.

Megváltozik az állapotsűrűség az aranyra helyezett BiTeI esetén. Legnagyobb hatása az aranyra, hogy vezető révén megtölti állapotokkal a tiltott sávot, tehát az aranyra helyezett BiTeI már nem lesz szigetelő. Fülöp Bálint STM segítségével $I - V$ méréseket



3.4. ábra. Szabadon álló, illetve tellúr és jód oldalával 6 réteg aranyra helyezett BiTeI projektált állapotossűrűsége a Fermi-energia környékén. A jobb alsó STM ábra a [98] publikációból lett átemelve.

végzett a rendszeren, melyekből numerikusan dI/dV értékeket számítottak (lásd 3.4, jobb alsó ábra). A kísérleti mérések következtetései megegyeztek az általam számított állapotossűrűségből levonható tanulságokkal, ugyanis nem találtak szigetelő tulajdonságot, és a dI/dV görbék is aszimmetrikusak voltak, hasonlóan a számolt állapotossűrűséghez.

Megvizsgáltuk a kísérlet alapfeltevését is, miszerint az aranyhoz nagyobb energiával köt a BiTeI egyréteg, mint a rétegek egymáshoz, azonban a rétegen belüli kötéseknél gyengébben, így egy réteg nem szakad szét. VASP (*The Vienna Ab initio Simulation Package* egy, a SIESTA programcsomaghoz hasonló sűrűségfüggvény-elméleten alapuló számítógépes program¹) számolásokat végeztünk melyeknek az eredménye a 3.2 táblázatban

¹Az energetikai vizsgálatokat a SIESTA helyett azért a VASP-pal végeztük, mert a SIESTA lokalizált bázisának nagy hátránya, hogy különböző konfigurációk energetikai szempontból nem hasonlíthatóak össze, így a kötési energiák származtatása komplikált.

Kötések	Kötési energiák
$\text{Au}^6\text{-I-Bi-Te} \rightarrow \text{Au}^6+\text{BiTeI}$	681 meV
$\text{Au}^6\text{-Te-Bi-I} \rightarrow \text{Au}^6+\text{BiTeI}$	969 meV
$\text{BiTeI-BiTeI} \rightarrow \text{BiTeI}+\text{BiTeI}$	543 meV
$\text{Te-Bi-I} \rightarrow \text{Te-Bi+I}$	2,74 eV
$\text{I-Bi-Te} \rightarrow \text{I-Bi+Te}$	3,64 eV

3.2. táblázat. Kötési energiák a VASP programcsomag segítségével számolva PBE funkcionálokkal és Grimme korrekcióval [109]. Az értékek a kivonással jelölt kötések szétszakításához szükséges energiát mutatják.

található [106, 107]. Az eredményekből leolvasható, hogy a kísérleti felvetést megerősítik a szimulációk. Az első két sorban az arannyal ionos kötést alkotott BiTeI leszakításához szükséges energia található tellúr vagy jód oldallal az arany felé. A harmadik sorban két BiTeI réteg szétválásához szükséges disszociációs energiát tüntettem fel. Megfigyelhető, hogy a kötési energia az arany felületre nagyobb, mint a BiTeI rétegek közötti kölcsönhatás. Ebből az következik, hogy ha a BiTeI tömböt arany felületre nyomjuk, majd felemeljük, nagyobb valószínűséggel szakad le BiTeI réteg a tömbről és marad az aranyon. Az utolsó két sorban a BiTeI egység szétszakításához szükséges energiabefektetés található, amely kétszer-háromszor akkora, mint az előbb említett két kölcsönhatás, ezért nagyon valószínűtlen, hogy az exfoliált rétegben található BiTeI egységek szétszakadjanak BiI+Te vagy BiTe+I egységekre.

Annak érdekében, hogy a fenti analízis pontosságát ellenőrizzük, egy másik kétdimenziós, van der Waals-anyag, a grafén példáján is megvizsgáltuk az energetikai viszonyokat. Grafén esetén 57 meV/atom eredményt kaptunk, ami jó egyezést mutat a kísérleti értékekkel: 62 ± 5 meV/atom [108].

3.3. Összefoglalás

A fejezetben részletesen bemutatam a BiTeX anyagcsalád előnyeit a doktori munka problémafelvetésének szemszögéből. Van der Waals-heterostruktúrák lévén exfoliálásukkal vékony rétegek állíthatók elő belőlük, melyeket aztán grafénnal lehet kombinálni. Az általam készített SIESTA szimulációkkal sávszerkezet számításokat végeztem, melyekből a Rashba-paramétereket származtattam. A kísérlet által megmért kimagasló α_R értéket a DFT eredmények megerősítik. A kapott geometriák és az elektromos tulajdonságaik alapján a BiTeX család jó jelölt grafén alapú heterostruktúrák kialakításához.

A Csonka Szabolcs által vezetett, BME-n működő kísérleti csoporttal közösen pub-

likált cikkünkben bemutattuk, hogy BiTeI tömbi rendszerből arany hordozón lehetséges egyetlen egységnyit lehasítani. Számolásainkkal hozzájárultunk a kísérleti eredmények mélyebb megértéséhez. Ehhez a BiTeI rendszer állapotosságát határoztam meg arany hordozón és szabadon. A levonható következtetések a DFT számolásokból az STM mérésekkel összhangban vannak.

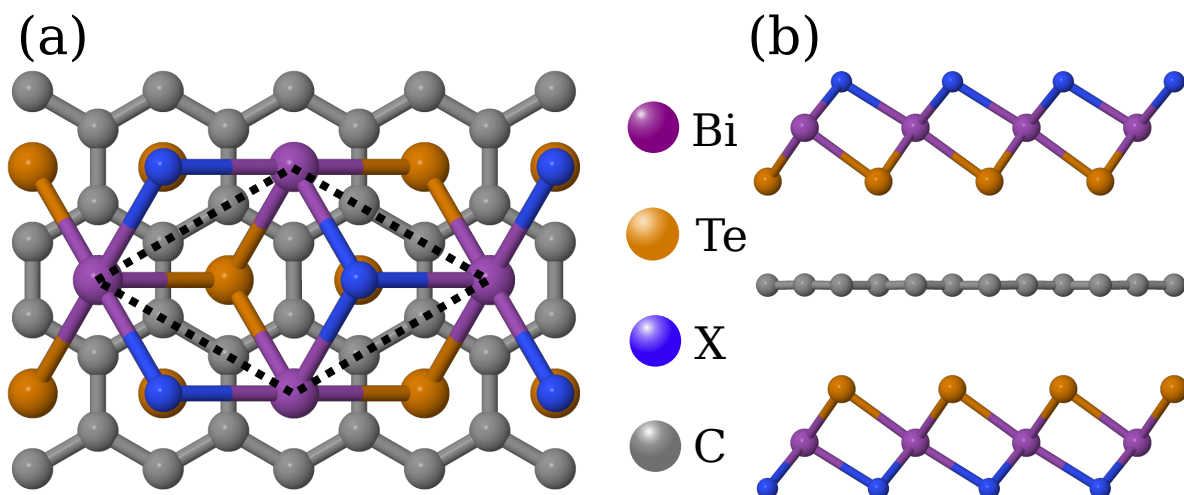
A VASP programcsomag segítségével meghatároztuk a kötési energiákat a BiTeI konstituenek és az arany között. A számolások megerősítették a kísérlet alapfelvetését, miszerint az aranyhoz a BiTeI egy egysége erősebben köt, mint a BiTeI egységek egymáshoz, de gyengébb, mint a BiTeI-ben az elemek közötti kölcsönhatás. Így lehetséges, hogy a BiTeI-ből egyetlen réteg leváljon és az aranyhoz köt, de valószínűtlen, hogy az egység szétszakadna. Az eredményeinket a 2D Materials folyóiratban publikáltuk 2018-ban [R1].

4. fejezet

BiTeX–grafén heterostruktúrák

Az előző fejezetben megismert BiTeX anyagcsalád remek jelölt a grafén alapú heterostruktúrák létrehozásához. A két rendszer rácsállandói összeegyeztethetők a megfelelően megválasztott rácsvektorok segítségével, így lehetséges egy kevés atomot tartalmazó közös elemi cella megvalósulása, mely megkönnyíti az elméleti vizsgálatot. Azonban nem tagadható le, hogy az egyezés nem tökéletes, továbbá a kísérleti munkák során a különböző anyagok fabrikálásánál előfordulhat, hogy az egyezés hiányától függetlenül is mechanikai feszültség ébred az anyagban [110]. Az elmúlt években komoly kísérleti és elméleti erőfeszítések történtek, hogy a deformációkat szándékosan előidézve azok hatását megvizsgálják [111, 112, 113, 114].

Ebben a fejezetben a grafén és BiTeX anyagokból képzett heterostruktúrák DFT vizsgálatát fogom bemutatni. Elsőként körbejárom a lehetséges elrendezéseket, részletesen kitérve a geometriai és elektromos tulajdonságaikra. A következő alfejezetben származtatom a sűrűségfukcionál-elmélet számításokból a 2.3.3 fejezetben ismerttetett módszerek segítségével a \mathbb{Z}_2 -invariánst, és megmutatom, hogyan változnak a topologikus tulajdonságok mechanikai feszültség hatására. Ezután egy egyszerű szoros kötésű közelítés segítségével feltérképezem a topologikus fázisdiagramot és a topologikus fázis megjelenésének lehetséges okait a grafén alacsony energiás szabadsági fokaiban. A vizsgálatokból kinyert információk segítségével egy mélyebb, a mechanikai deformációkat pontosabban figyelembe vevő effektív modell felépítésére is lehetőség nyílik, melyet az ötödik fejezetben részletezek.



4.1. ábra. A BiTeX–grafén szendvics szerkezet felül- (a), illetve oldalnézetből (b).

4.1. BiTeX-grafén rendszerek

Elsőként Kou és munkatársai mutatták meg 2014-ben, hogy a grafén és BiTeX anyagokból képzett heterosztruktúrák robusztus topologikus szigetelők. [105]. Elrendezéseikben olyan geometriákat vizsgáltak, melyekben egyetlen grafén réteget fogott közre két oldalról BiTeX, inverziószimmetrikus elrendezésben. Az így kialakuló, úgynevezett „szendvics” alakzat a 4.1 ábrán látható. DFT számolásokkal kimutatták, hogy a rendszer sáv szerkezetében egy nagyjából 70-80 meV-os topologikus tiltott sáv található, amelyet kizárólag a spin-pálya kölcsönhatás nyit a grafén szerű sávokban. Motiválódva a kutatási eredményeikből megvizsgáltuk a grafén és BiTeX összetételéből kialakítható lehetséges konfigurációkat és a SIESTA programcsomag segítségével kiszámítottuk a várható geometriai paramétereiket és elektromos tulajdonságaikat.

A vizsgált rendszereket a következőképpen építettem fel. A BiTeX rendszerek síkbeli rácsállandói közel esnek egymáshoz, amint azt a 3.1 táblázatban összegyűjtöttem: $a_{\text{BiTeX}} = 4,34 \text{ \AA}, 4,24 \text{ \AA}, 4,27 \text{ \AA}$, ha $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ rendre. Ezek az értékek közel $\sqrt{3}$ -szorosai a grafén rácsállandójának, ami $a_{\text{C}} = 2,46 \text{ \AA}$. Így, ha a grafén elemi celláját 30° -kal elforgatjuk, kommenzurábilis rendszert tudunk létrehozni a BiTeX és a grafén között. Ez egy maximum 1,8 %-os eltérést jelent. A grafén rácsállandója rögzíthető a kísérleti értékhez, ugyanis minden geometriai relaxáció során azt találtam, hogy a kialakult szerkezetben a grafén rácsállandójához konvergál a rendszer. Ez érthető, a grafén egy relatíve nagy merevségű anyag [115], továbbá a BiTeX rendszerek kvázi-kétdimenziósak, így a belső kötések elcsavarodásával könnyebben tudják csökkenteni a feszültséget, mint a grafén.

Az így kialakult elemi cella összesen 6 szénatomot és 1 tellúr, 1 halogén és 1 bizmut atomot tartalmaz. A rácsállandók illesztésén túl a síkokat egymáshoz képest még szabadon eltolhatjuk, de Kou és munkatársai energetikai vizsgálatokkal megmutatták, hogy a legstabilabb konfiguráció, ha a nehéz elemek mindig a szénatomok által képzett hatszögek közepén ülnek, amint ez a 4.1 ábrán is látható [105].

Összesen 21 lehetséges geometriát vizsgáltam meg a SIESTA programcsomag segítségével. Mindhárom BiTeX konstituens esetén 6 konfigurációt:

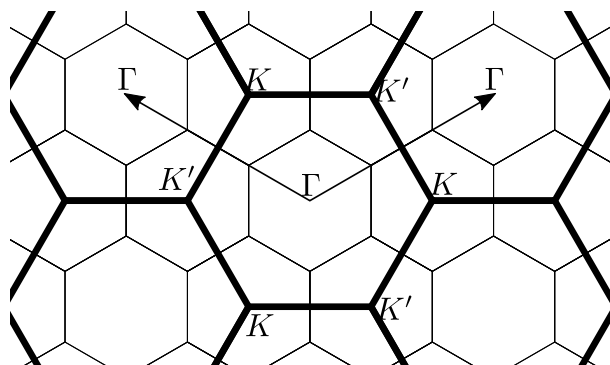
- egy réteg BiTeX halogenid, illetve tellúr oldalával a grafén felé,
- két réteg BiTeX tellúr oldalukkal a grafén felé,
- szendvics elrendezés,
- szendvics elrendezés, de egyik oldalról kettő BiTeX réteg, a másik oldalról aszimmetrikusan csak egy,
- olyan szendvics elrendezés, amelyben mindkét oldalon két BiTeX található,
- a „vegyes szendvicseket”, amikor különböző BiTeX rétegek veszik körül a grafént.

Ezeket a 4.1 táblázatban összegyűjtöttem. Minden esetben kiszámítottam a grafén és a BiTeX rétegek közötti távolságot, a sávszerkezetükben fellépő tiltott sáv nagyságát és annak \mathbb{Z}_2 topologikus invariánsát.

Az egy oldalas szerkezeteknél, amikor nem a tellúr oldala nézett a grafén felé, minden esetben fémes rendszert találtam, míg a tellúr oldalával képzett geometriák esetén nyílt egy tiltott sáv, de annak nagysága 1 meV nagyságrendű volt, és triviális. Az ilyen kisméretű tiltott sávok DFT szintű reprodukálása kétséges, így alapvetően félfémesnek tekintem ezeket a rendszereket. A hagyományos szendvics elrendezéseknél a számolások alapján megerősíthető Kou és munkatársai állítása, miszerint mindhárom esetben hasonló nagyságú, 42-43 meV-os topologikus tiltott sáv nyílik a Brillouin-zóna közepén. Fontos megjegyezni, hogy az említett publikációban a szerzők azt állítják, hogy a szendvics elrendezésben a topologikus tiltott sáv jelenlétét a meglévő inverziószimmetria okozza. Láthatóan a „vegyes szendvics” elrendezések esetén is nyílik topologikus tiltott sáv, amely esetben az inverzió nem teljesül tökéletesen, azonban a graféntől legtávolabbi rétegekben van csak különbség, így arra lehet következtetni, hogy az inverziónak lokálisan kell érvényesülnie.

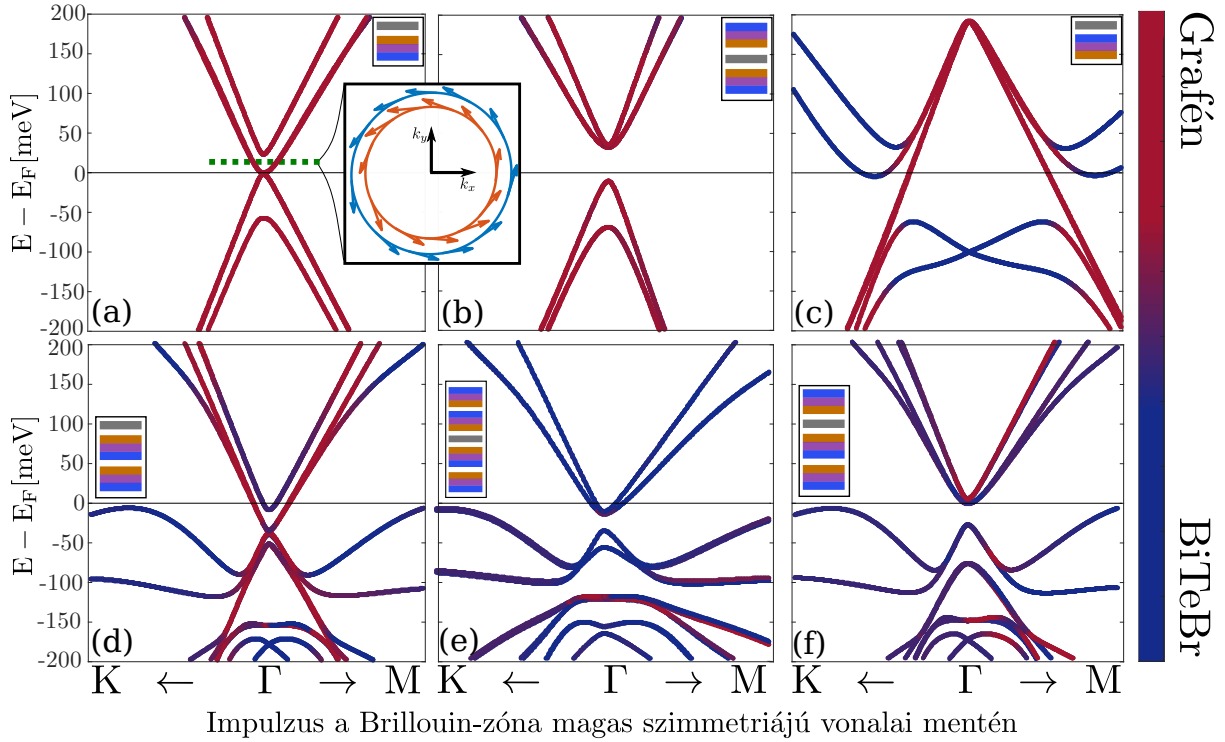
Konfiguráció	$d[\text{Å}]$	E_{gap} [meV]	\mathbb{Z}_2
BiTeI - C	3,44	≈ 1	0
$2 \times \text{BiTeI}$ - C	3,42	fémes	N.A.
BiTeI - C [I oldal]	3,35	fémes	N.A.
BiTeI - C - BiTeI	3,45	44	1
BiTeI - C - $2 \times \text{BiTeI}$	3,46	fémes	N.A.
$2 \times \text{BiTeI}$ - C - $2 \times \text{BiTeI}$	3,44	fémes	N.A.
BiTeCl - C	3,46	≈ 1	0
$2 \times \text{BiTeCl}$ - C	3,44	fémes	N.A.
BiTeCl - C [Cl oldal]	3,00	fémes	N.A.
BiTeCl - C - BiTeCl	3,46	41	1
BiTeCl - C - $2 \times \text{BiTeCl}$	3,44	fémes	N.A.
$2 \times \text{BiTeCl}$ - C - $2 \times \text{BiTeCl}$	3,53	fémes	N.A.
BiTeBr - C	3,44	≈ 1	0
$2 \times \text{BiTeBr}$ - C	3,39	fémes	N.A.
BiTeBr - C [Br oldal]	3,09	fémes	N.A.
BiTeBr - C - BiTeBr	3,46	42	1
BiTeBr - C - $2 \times \text{BiTeBr}$	3,45	fémes	N.A.
$2 \times \text{BiTeBr}$ - C - $2 \times \text{BiTeBr}$	3,44	fémes	N.A.
BiTeI - C - BiTeCl	3,44	42	1
BiTeI - C - BiTeBr	3,47	44	1
BiTeBr - C - BiTeCl	3,44	43	1

4.1. táblázat. A megvizsgált konfigurációk geometriai és elektromos paramétereit. Az első oszlop tartalmazza a geometriákat, ahol C jelöli a grafén réteget. A BiTeX tellúr oldalával néz a grafén felé, minden olyan esetben, ahol ez nincs specifikálva. A második oszlop a grafén és BiTeX rétegek közötti távolság Å-ben. A harmadik oszlop mutatja a SIESTA által számított tiltott sáv nagyságát meV-ban, ahol a fémes azt jelenti, hogy nincs tiltott sáv. Az utolsó oszlop a számított \mathbb{Z}_2 -invariáns értékét jelöli.



4.2. ábra. A kétatomos (vastag) és hatatomos (vékony) elemi cellájú grafén Brillouin-zónái. Jól kivehető, hogy a kisebb rács középebe esnek a nagyobb rendszer K - és K' -pontjai.

Általában a grafén sáv szerkezetében a jellegzetes Dirac-kúpokat a K -pont környékén találjuk. A grafén szokásos, két szénatomot tartalmazó elemi cellájának megfelelő Brillouin-zóna háromszor akkora, mint az általam használt, hat szénatommal rendelkező



4.3. ábra. Elektromos sávszerkezet ábrái a kiválasztott konfigurációkon a BiTeBr esetén bemutatva a Γ -pont környékén. A sávok színezése a BiTeBr és grafén súlyának megfelelően történt, ha a sáv főként grafén jellegű, akkor piros színnel színeztem, ha BiTeBr, akkor késsel. A piktoqramok a sávszerkezetek mellett a megfelelő geometriai elrendezést mutatják a 4.1 ábrának megfelelő színezéssel. Az (a) és (b) al-ábrák közé beékelt kép egy sematikus reprezentációja a spin irányoknak egy energiakontúron 20 meV energián. A nyilak a $k_x - k_y$ síkban mutatják a spin várható értékek irányát.

elemi cellához tartozó. A kétféle reciprokrács-teret a 4.2 ábrán hasonlítottam össze. Jól látható, hogy kisebb Brillouin-zóna (mely a valós térben a nagyobb elemi cellának felel meg) közepe éppen az eredeti zóna sarkaiba esik. Az eltolás-invariancia miatt a kisebb zóna közepébe „hatjogatódnak” be az eredeti zónának megfelelő K - és K' -pontok, ezért a Dirac-kúpokat az általam használt rendszer Γ -pontjában is megtaláljuk, és nem csak a K pontban, ahogyan azt a szokásos ábrázolásokon megszokhattuk.

Az energia diszperziós relációk a 4.3 ábrán láthatóak a BiTeBr és grafén által képzett konfigurációkra a Γ -pont környékén. A sávszerkezet színezésénél figyelembe vettem, hogy az adott sáv milyen súllyal hordoz grafén, illetve BiTeBr járulékot. A piros színnel jelölt sávok grafén, míg a késsel színezettek BiTeBr súlyt jelentenek. Jól látható, hogy az egyoldalas szerkezetben ((a) jelű al-ábra) a grafén Dirac-kúpjai megváltoznak, de felismerhetőek maradnak, viszont a tiltott sáv elhanyagolható. A következő ábrán a szendvics elrendezésben a Γ -pontban egy 42 meV-os tiltott sáv nyílik, amely már topologikus. Az egyoldalas, de bróm oldalával grafén felé néző esetben ((c) jelű al-ábra) a grafén Dirac-

pontja a Fermi-energia fölé csúszott, így a rendszer vezető maradt. A maradék három esetben ((d)-(f) jelű al-ábrák) a tellúr oldalú elrendezésekkel szemben a Dirac-pont vagy jelentősen feljebb csúszott a Fermi-energiához képest, vagy BiTeBr karakterrel rendelkező sávok populálták be a Fermi-szintet távolabb a Γ -ponttól és tették fémessé a rendszert. A beékelte ábra az (a) és (b) al-ábrák közé egy sematikus reprezentációja a spin várható értékek irányának a $k_x - k_y$ síkban egy konstans, 20 meV-os energiakontúron a tellúr oldalú, egyoldalas rendszernek. A két karika közötti távolság \mathbf{k} -térben túl kicsi ahhoz, hogy szemléltetni lehessen, ezért felnagyítva mutatja meg az ábra. A nyilak a belső, illetve a külső körben egy irányba mutatnak, amiből az következik, hogy a spin struktúra a grafén alternált Dirac-kúpjain helikális. Ez összhangban van Jeremejev és kollégái korábbi tanulmányával, akik hasonló elrendezésben vizsgáltak BiTeCl-t és grafént [116].

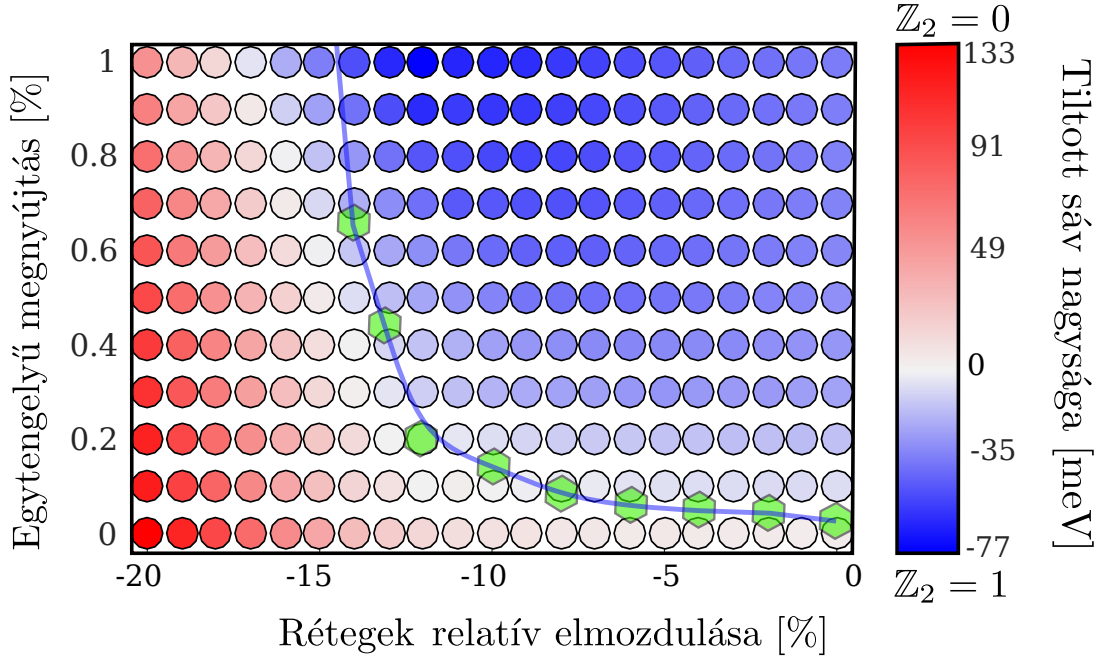
A megmutatott sáv szerkezetek a BiTeBr és grafén összetételéből képzett konfigurációkra vonatkoztak, de nagyon hasonló állítások tehetők a BiTeI és BiTeCl esetén is.

A következő alfejezetben azokra az esetekre fogok koncentrálni, amelyekben a Fermi-energia környékét a grafén jellegű sávok dominálták megváltozott Dirac-kúpok formájában. Ilyenből kétféle konfigurációt találtam. Az egyik az egyoldalas rendszer, amikor a BiTeX rendszer a tellúr oldalával néz a grafén felé. Ekkor a módosult Dirac-kúpokban elhanyagolható mértékű tiltott sáv nyílik. A másik a szendvics elrendezés, melyet Kou és munkatársai 2014-ben részletesen megvizsgáltak [105], ezért a következőkben az egyoldalas szerkezeteket fogom körbejárni. Tanulmányozom a mechanikai deformációk hatását a rendszer elektromos tulajdonságaira.

4.2. Fázisdiagram

A továbbiakban a BiTeBr tellúr oldalával grafén felé néző egyoldalas rendszer elektromos tulajdonságait fogom megvizsgálni a mechanikai deformációk függvényében. A legfontosabb állításokat ezen a rendszeren mutatom be, de az alfejezet végén kitérek a BiTeCl és BiTeI anyagokkal képzett heterostruktúrák fázisdiagramjaira is.

Kétféle mechanikai feszültség hatását vizsgáltam DFT eszközökkel. A síkbeli, egytengelyű megnyújtást úgy szimuláltam, hogy a rendszer közös rácsvektorainak egy kiválasztott szén-szén kötéssel párhuzamos komponenseit megnyújtottam, elrontva ezzel a háromfogsú szimmetriát. A számolások során a rácsvektorokat rögzítettem, de az atomi pozíciók relaxálását engedélyeztem a SIESTA programcsomagban. Ezzel egy időben a rendszerre merőleges nyomást a grafén és a BiTeBr rétegek közötti távolság változtatásá-

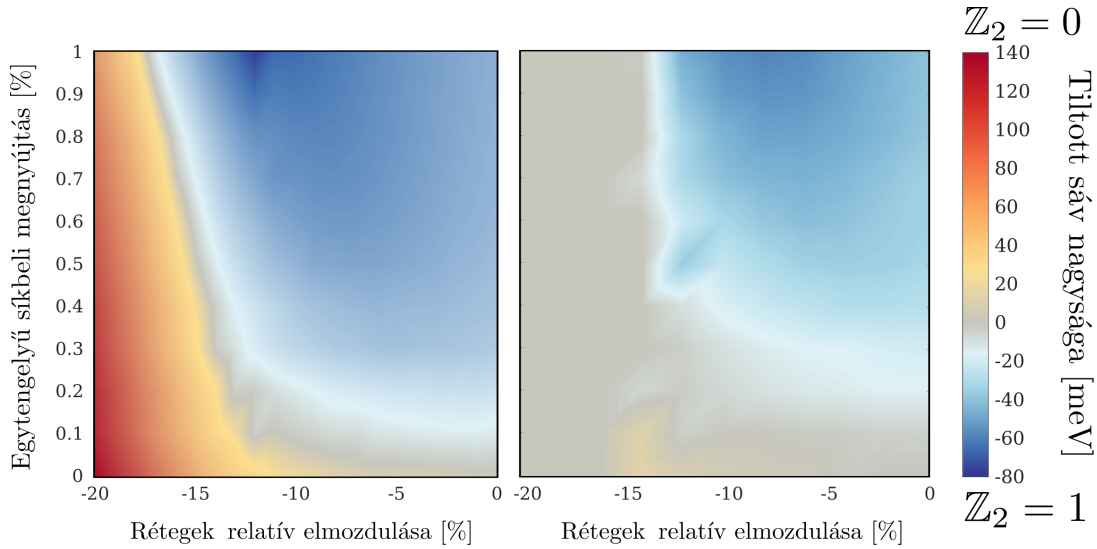


4.4. ábra. A BiTeBr-grafén rendszer nyomás-nyújtás fázisdiagramja. A körök mutatják a SIESTA számolásból kapott tiltott sáv nagyságát és topologikus invariánsát. A kék karikák a topologikus szigetelőt, míg a pirosak a triviális ábrázolják. A zöld hatszögek (összekötve egy kék tentatív görbével) a szoros kötésű model fázishatárát jelölik.

val értem el. Hasonlóan az egytengelyű nyújtáshoz, a rétegtávolságok és a rácsvektorok rögzítése mellett, a síkban az atomok helyzetének teljes geometriai relaxációját engedélyeztem. A konvergálatás után kiszámítottam a rendszer energia diszperziós relációját, és egy minimumkereső függvény segítségével megállapítottam, hogy van-e, és ha van, mekkora a tiltott sáv. A tömbi rendszer SIESTA számolások során kinyert Hamiltonoperátorának segítségével, a 2.3.2 fejezetben bemutatott módszerrel meghatároztam a \mathbb{Z}_2 -invariáns értékét, ha a rendszerben tiltott sáv volt. Az így kapott nyomás-nyújtás fázistérben minden pont jellemezhető a tiltott sáv nagyságával és topologikus invariánsával. A jobb átláthatóság kedvéért a triviális tiltott sáv nagyságát pozitív, míg a topologikus tartományt negatív előjellel jelölöm.

A BiTeBr-grafén rendszer fázisdiagramja a 4.4 ábrán látható. A vízszintes tengelyen a rétegek közötti távolságot tüntettem fel százalékban, ahol 0% jelenti az optimális rétegtávolságot, -20% pedig az eredeti rétegtávolság 80%-án számított értékeket. A függőleges tengelyen a síkbeli, egytengelyű megnyújtást jelöltem, százalékban, ahol 0% a nyújtatlan állapot. Az egyes karikák mutatják, hogy mely értékeknél számítottam ki a tiltott sávot és a topologikus invariánst. A színkódolás jelöli, hogy a tiltott sáv topologikus (kék) vagy triviális (piros).

A fázisdiagramról leolvasható, hogy mindkét típusú mechanikai deformáció nagy ha-



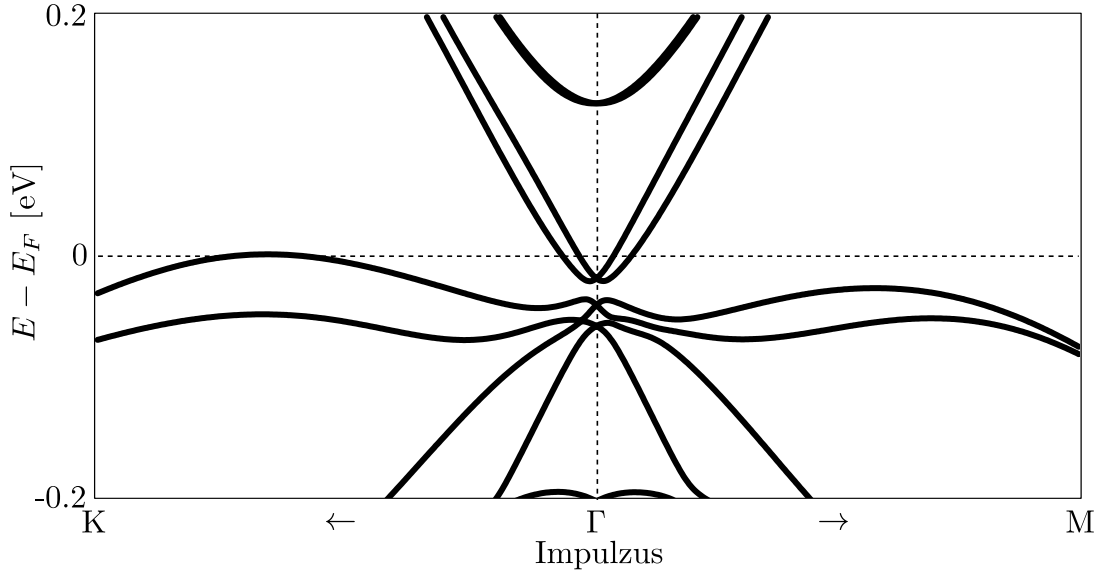
4.5. ábra. A BiTeCl (bal) és BiTeI (jobb) alapú BiTeX–grafén heterorendszerek nyomásnyújtás fázisdiagramjai. A kék tartományok a topologikus szigetelőt, míg a pirosak a triviális tiltott sávot mutatják. Szürke színnel a fémes állapotot ábrázoltam.

tással van a rendszer elektromos tulajdonságaira. Megfigyelhető, hogy a mechanikai megnyújtás hatására az eredetileg triviális tiltott sáv nagysága csökken, mígnem egy bizonyos nyújtottságnál a tiltott sáv bezárul. Tovább növelve a megnyújtást a sáv újra kinyílik, de ekkor már a topologikus invariánsa 1 lesz. Hasonlóan, nyomás hatására a triviális tiltott sáv erősödik, az eredetileg esetlegesen jelenlévő topologikus tiltott sáv bezárul, majd triviálisként újranyílik.

Fontos megjegyezni, hogy a legnagyobb, 20%-os relatív összenyomás a SIESTA számítások alapján 20 GPa nyomásnak felel meg, mely a mai kísérleti technikákkal rutinszerűen megvalósítható [117, 118, 119].

A BiTeCl és BiTeI fázisdiagramok a 4.5 ábrán megtalálhatóak. A BiTeCl (bal oldali al-ábra) a BiTeBr-hoz hasonlóan viselkedik, megnyújtás hatására topologikus, míg összenyomás hatására triviális tiltott sáv nyílik benne és ennek a kettőnek a versenye határozza meg egy adott nyomás, megnyúlás pontban a tiltott sáv nagyságát és topologikus invariánsát. A BiTeI ezzel szemben eltérő tulajdonságokat mutat. Megnyúlás hatására ez a rendszer is topologikus szigetelő lesz, de nyomás hatására a topologikus tiltott sáv bezáródása után fémes marad. Ez a viselkedés a sáv szerkezet alapján könnyen megérthető. A 4.6 ábrán látható egy húzásmentes BiTeI-grafén rendszer sáv szerkezete a Γ -pont környékén, 15%-os nyomás mellett. Jól látható, hogy BiTeI karakterű sávok bepopulálják a Fermi-energiaszintet és teszik fémessé a rendszert.

Az eltérő viselkedés oka a kilépési munkák közötti különbségben keresendő. A tellúr



4.6. ábra. BiTeI-graphene egyoldalas konfiguráció sávszerkezete 15%-os síkbeli relatív elmozdulás mellett a Γ -pont környékén.

oldali BiTeBr és BiTeCl egyrétegek kilépési munkája Fiedler és munkatársai számolásai alapján 4,5 és 4,7 eV [120]. Ez az érték közel van a grafén kilépési munkájához, melyet Yu és munkatársai 4,6 eV-nak számoltak [121]. Ezért, amikor a tellúr oldali BiTeCl vagy BiTeBr rendszer van der Waals-kölcsönhatást képez a grafénnal, a Fermi-szintjeik közel esnek egymáshoz, így a grafén Dirac-kúpja a BiTeCl és BiTeBr tiltott sávjának közepébe esik. Mivel az említett rendszerek tiltott sávja elegendően nagy, csak nagy nyomás hatására képesek a Fermi-szint közelében jelentősen megváltoztatni a sávszerkezetet a BiTeBr vagy BiTeCl karakterű sávok. Ezzel szemben a BiTeI-re számított kilépési munka fél elektronvolttal nagyobb, ami még elég ahhoz, hogy egyensúlyi helyzetben a grafén Dirac-kúpja a BiTeI tiltott sávjába essen, viszont a BiTeI-karakterű sávok közelebb esnek a Fermi-szinthez, így már kisebb nyomás értékek esetén is képesek elérni azt, fémessé téve a rendszert.

4.3. Egy egyszerű kép

Az előző alfejezetben bemutattam, hogy az egyoldalas BiTeX–grafén rendszerek elektromos tulajdonságaira milyen hatással vannak a mechanikai deformációk. Megmutattam, hogy már nem túl nagy ($< 1\%$) síkbeli, egytengelyű nyújtás hatására a rendszer topológus szigetelővé válik. A 4.3 ábra alapján a tellúr oldali egyoldalas, illetve a szendvics BiTeX–grafén rendszerek elektromos tulajdonságait a Fermi-energia környékén a szénatomok p_z -pályái szabják meg. A jelenség mélyebb megértése érdekében egy effektív szoros

kötésű közelítést dolgoztam ki a szendvics, illetve az egyoldalas rendszerek leírására. A modell csupán a grafén alacsony energiás szabadsági fokaira koncentrálok. Alapja a hétköznapi grafén szoros kötésű modellje, de a BiTeX rendszerek perturbációját is figyelembe véve, a halogenidek mintázatának megfelelően alternáltam a szén-szén kötéseket. Ezen túlmenően tekintetbe vettem az indukált spin-pálya kölcsönhatást is. A modell segítségével mélyebben megérthetjük, hogy miért alakul ki topologikus fázisátmenet egytengelyű mechanikai húzás hatására, továbbá az ismertett közelítés alkalmas több atomból álló tartományok vizsgálatára, ugyanis a közelítés kevesebb szabadsági fokot tartalmaz, mint egy DFT számolás, így hő- vagy spintranszport számolásokat végezhetünk vele [S1].

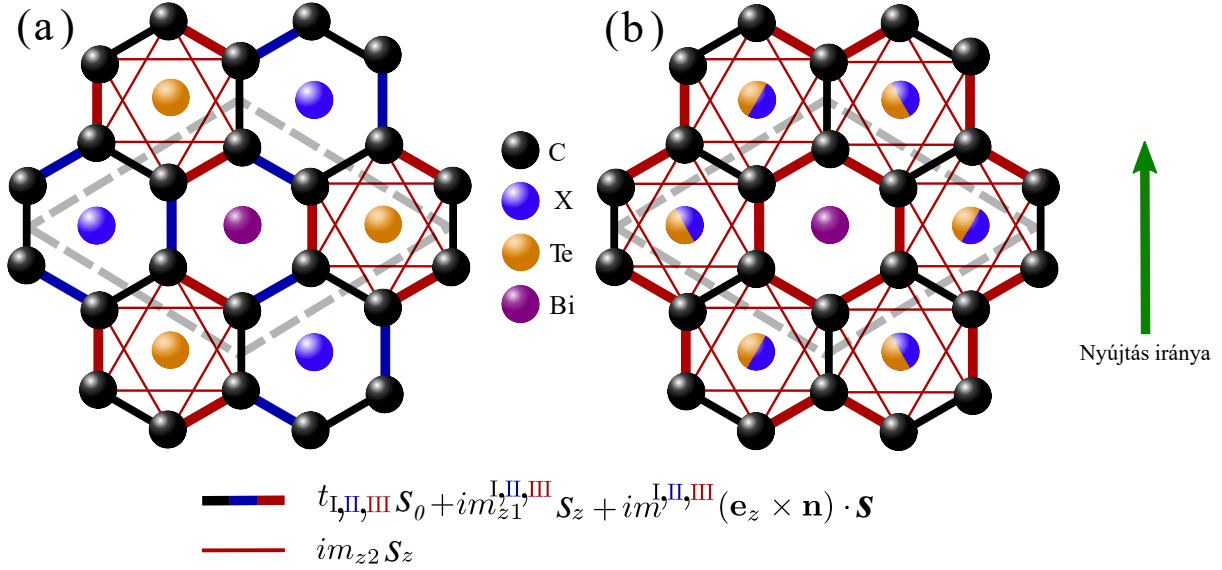
A heterostruktúra leírására javasolt modell a rendszer C_{3v} szimmetriájának szem előtt tartásával a lehető legkevesebb paramétert tartalmazza. A szokásos t hopping-integrálokon túl az elsőszomszéd szén-szén kötéseken az időtükrözési invarianciát megtartó legáltalánosabb spin-pálya csatolást is figyelembe vettem ims alakban, ahol \mathbf{m} egy valós, három komponensű vektor, $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$ a Pauli-mátrixok vektora, amely a spin szabadsági fokokon hat. A másodsomszéd kötéseken Kane és Mele nyomán további spin-pálya csatolást figyelembe vevő tagot vezettem be $im_{z2}s_z$ alakban, ahol m_{z2} egy valós paraméter [22]. A C_{3v} szimmetria megszorítja az \mathbf{m} vektor síkbeli komponenseit, minden esetben a kötések irányára merőlegesen kell mutatnia [122]. A megszorítások miatt érdemes az \mathbf{m} vektort felbontani síkbeli m és a síkból kifelé mutató m_{z1} tagokra. Ekkor az $\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}$ vektor a következőképpen írható:

$$\mathbf{m} \cdot \mathbf{s} = m(\mathbf{e}_z \times \mathbf{n}) \cdot \mathbf{s} + m_{z1}s_z, \quad (4.1)$$

ahol \mathbf{e}_z egy, a grafén síkjára merőleges egységvektor és \mathbf{n} egy adott kötés normálisával párhuzamos egységvektor. Spin-pálya kölcsönhatást csak azokban a hatszögekben tartottam meg, amelyeknek a közepe egy tellúratom felett van. Ez a sík van ugyanis a legközelebb a grafén réteghez.

A figyelembe vett paraméterek így összesen a háromféle elsőszomszéd hopping-integrál $t_{I,II,III}$, az elsőszomszéd spin-pálya csatolást leíró $m_{z1}^{I,II,III}$ síkra merőleges irányban és $m^{I,II,III}$ a síkban. Ezen kívül a másodsomszéd kötéseken a Kane-Mele modellnek megfelelő spin-pálya csatolás nagysága: m_{z2} .

A szoros kötésű modell sematikus reprezentációja a 4.7 ábrán található. A bal oldali ábra mutatja az egyoldalas, míg a jobb oldali a szendvics elrendezést. Általában a perturbálatlan grafén rendelkezik egy extra inverziós szimmetriával és minden hatszög



4.7. ábra. A szoros kötésű modell sematikus illusztrációja egyoldalas (a) és szendvics (b) elrendezésben. A tellúr és X atomok alternáló színezése a (b) ábrán a rendszer inverziós szimmetriáját mutatja.

közepe inverziós centrumként viselkedik. Ez a szimmetria megváltozik a szendvics rendszer esetén, ekkor már csak azok a hatszögeközepek lesznek inverziós centrumok, amelyek a bizmutatomokkal egy egyenesen vannak. Ekkor a szimmetria összeköti a hopping és spin-pálya kölcsönhatási tagokat minden olyan hatszögben, amelynek a közepe felett nem bizmutatom van. Ebből viszont az következik, hogy a szendvics elrendezés esetén a 4.7 ábra jobb oldalán látható elrendezésben a piros és kék kötések megegyeznek, így $t_{\text{II}} = t_{\text{III}}$, $m^{\text{II}} = m^{\text{III}} = m$, $m_{z1}^{\text{II}} = m_{z1}^{\text{III}} = m_{z1}$ és $m^{\text{I}} = 0 = m_{z1}^{\text{I}}$. Ha az egyik BiTeX réteget eltávolítjuk, akkor megsértjük inverziószimmetriát, ekkor a kék és piros kötések már nem lesznek összekapcsolva. Továbbra is élek a feltételezéssel, miszerint a tellúratomnál távolabb lévő bizmut és X elemek nem járulnak hozzá a grafén spin-pálya kölcsönhatásának felerősítéséhez jelentősen. Így az egyoldalas szerkezetben összesen tíz különböző paraméter lesz: t_i , m^i , m_{z1}^i és m_{z2} ($i = \text{I, II, III}$).

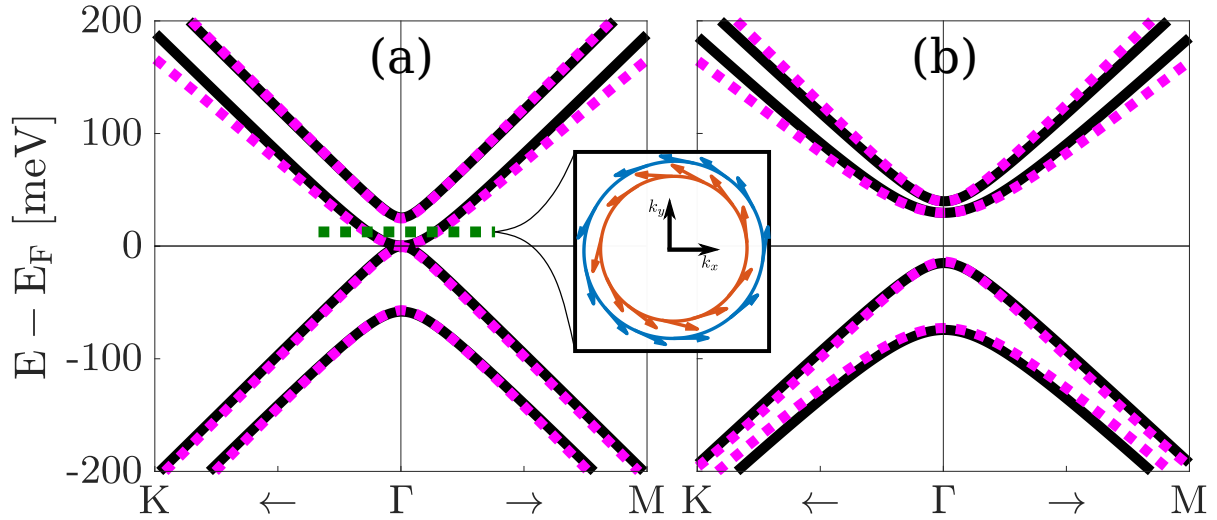
Ha a hatatomos grafén elemi cellájában a p_z szimmetriának megfelelő állapotokat $|C_{\alpha,p}\rangle$ -vel jelöljük, ahol p egy elemi cellán belül indexeli az atomokat, α pedig az elemi cellákat, akkor a valóstérbeli Hamilton-operátor a következőképpen írható fel:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \sum_{\alpha} \sum_{\tilde{p}} \left[t_{\text{II}} s_0 + im_{z1}^{\text{II}} s_z + im^{\text{II}} (\mathbf{e}_z \times \mathbf{n}_{\alpha, \alpha, \tilde{p}, \tilde{p}+1}) \cdot \mathbf{s} \right] |C_{\alpha, \tilde{p}}\rangle \langle C_{\alpha, \tilde{p}+1}| + \\
& + \sum_{\alpha} \sum_{\tilde{q}} \left[t_{\text{III}} s_0 + im_{z1}^{\text{III}} s_z + im^{\text{III}} (\mathbf{e}_z \times \mathbf{n}_{\alpha, \alpha, \tilde{q}, \tilde{q}+1}) \cdot \mathbf{s} \right] |C_{\alpha, \tilde{q}}\rangle \langle C_{\alpha, \tilde{q}+1}| + \\
& + \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} \sum_{\langle p, q \rangle} \left[t_{\text{I}} s_0 + im_{z1}^{\text{I}} s_z + im^{\text{I}} (\mathbf{e}_z \times \mathbf{n}_{\alpha, \beta, p, q}) \cdot \mathbf{s} \right] |C_{\alpha, p}\rangle \langle C_{\beta, q}| + \\
& + \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} \sum_{\langle p, q \rangle} im_{z2} s_z |C_{\alpha, p}\rangle \langle C_{\beta, q}| + \text{h.c.}, \tag{4.2}
\end{aligned}$$

ahol a $\langle . \rangle$ jelöli az elsőszomszéd, a $\langle \langle . \rangle \rangle$ a másodszozszéd kölcsönhatásokat és $\mathbf{n}_{\alpha, \beta, p, q}$ egy egységvektor, mely az α elemi cella p atomjából mutat a β elemi cella q atomja felé. A 4.7 ábrának megfelelően a \tilde{p} (\tilde{q}) szerinti összegzésben csak az A (B) típusú atomokat vesszük figyelembe.

A (4.2) szoros kötésű modellben az inverziószimmetrikus esetben 7, míg a nem-inverziószimmetrikus esetben 10 ismeretlen paraméter van. Meghatározásukhoz az *ab initio* számításokból nyert elektromos tulajdonságokat használtam. Az illesztés során figyelembe vettem a sávszerkezet alakját, a spin várható értékek irányát és a \mathbb{Z}_2 -invariáns értékét. Kiszámítottam a Brillouin-zóna magas szimmetriájú pontjait összekötő egyenesek mentén az energia diszperziós relációt a szoros kötésű modellben és a DFT-ben egyaránt. Ahogy impulzusban távolodunk el a Γ -ponttól, egyre kevésbé lesz igaz, hogy adott energiatartományon a szénatomok p_z pályái a dominánsak. Ezért a Fermi-szint környékéről ± 300 meV értékek között 8 sávot vettem figyelembe az illesztés során, összesen 720 impulzuspontban. A DFT és a szoros kötésű modell diszperziós relációja közötti különbséget minimalizáltam a legkisebb négyzetek módszere segítségével. A sokdimenziós paramétertérből a minimalizációs eljárás kiválaszt adott jósági határon belül egy pontot. Egy adott készletre megvizsgáltam a \mathbb{Z}_2 -invariáns értékét és a spin várható értékek irányát is. Azokat az értékeket fogadtam el jónak, amelyek mindhárom kritériumban megegyeznek a DFT eredményével.

Ezzel sikerült a szendvics és az egyoldalas szerkezet egyensúlyi állapotainak szoros kötésű modelljét megilleszteni. Az illesztett sávszerkezetek a 4.8 ábrán láthatóak BiTeBr-grafén rendszerekre. Az (a) ábra mutatja az egyoldalas szerkezetet, míg a (b) ábra a szendvicset. A vastag fekete vonal a DFT-ből kapott energia diszperziós reláció, míg a magenta színű szaggatott vonal a szoros kötésű modelltől nyert. A beékelte ábra az illesztett rendszer sematikus helikális spinstruktúráját mutatja adott, 20 meV-os ener-



4.8. ábra. Az illesztett szoros kötésű modellből és a DFT-ből nyert sávszerkezetek összehasonlítása egyoldalas (a) és szendvics (b) BiTeBr–grafén struktúrák esetén a Γ -pont környékén. A vastag fekete vonallal szedett sávok a DFT, míg a szaggatott magenta színű sávok a szoros kötésű modell energia diszperziós relációja. A beékelte kép (a) és (b) között mutatja az illesztett rendszer helikális spinstruktúráját egy 20 meV-os energiakon-túr mentén.

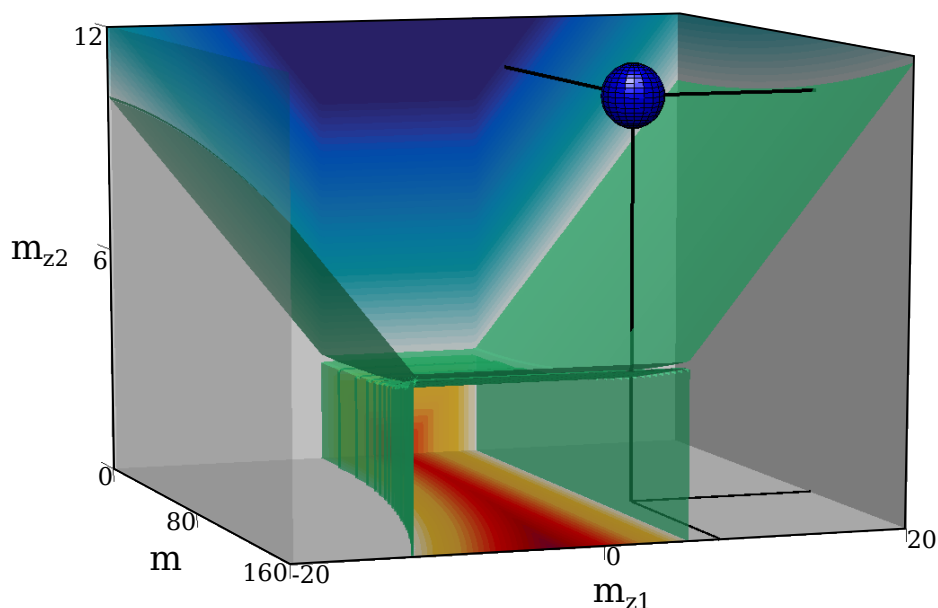
Rendszer	t_I	t_{II}	t_{III}	m^I	m^{II}	m^{III}	m_{z1}^I	m_{z1}^{II}	m_{z1}^{III}	m_{z2}
BiTeI - C	2400	2580	2369	-0,232	-403,1	-396,3	0,010	28,97	-3,797	-11,80
BiTeBr - C	2379	2382	2376	-0,586	147,3	188,9	3,227	4,434	7,533	-5,722
BiTeCl - C	2359	2369	2370	0,568	-29,95	-38,77	0,061	20,89	-5,685	-11,59
BiTeI sz.	2268	2274		0	146,9			7,304		11,15
BiTeBr sz.	2227	2210		0	138,4			11,90		10,64
BiTeCl sz.	2251	2258		0	129,8			6,040		9,900

4.2. táblázat. Az illesztett paraméterek táblázata meV-ban. Az első három sor az egyoldalas, míg az utolsó három sor a szendvics struktúrák illesztett paramétereit tartalmazza.

giakontúron a $k_x - k_y$ síkon. A karikák közötti impulzuskülönbség túl kicsi, hogy jól ábrázolható lehessen, így ezt felnagyítottam. Az illesztés során kapott paraméterkészletek a 4.2 táblázatban találhatóak.

Annak érdekében, hogy jobban megértsük a különböző paraméterek hogyan befolyásolják a rendszert, az egyszerűség kedvéért vizsgáljuk meg a BiTeBr–grafén rendszer szendvics szerkezetét. Elsőként tekintsük azt az esetet, ha semmilyen spin-pálya kölcsönhatást nem tételezünk fel. A t_i hopping amplitúdók közül kettőt az inverziós szimmetria összeköt, így az egyetlen paraméter a két változó hopping integrál közötti különbség. Ha a különbség nulla, a rendszer az egyszerű grafén, a Γ -pontban egymást érintő Dirac-kúpokkal. Ha a különbség véges, akkor az úgynevezett Kekulé-mintázatot kapjuk, amely egy véges, triviális tiltott sávot eredményez a Γ -pontban [123].

A spin-pálya csatolás hatásának vizsgálatához a szoros kötésű modellben az inverzió-



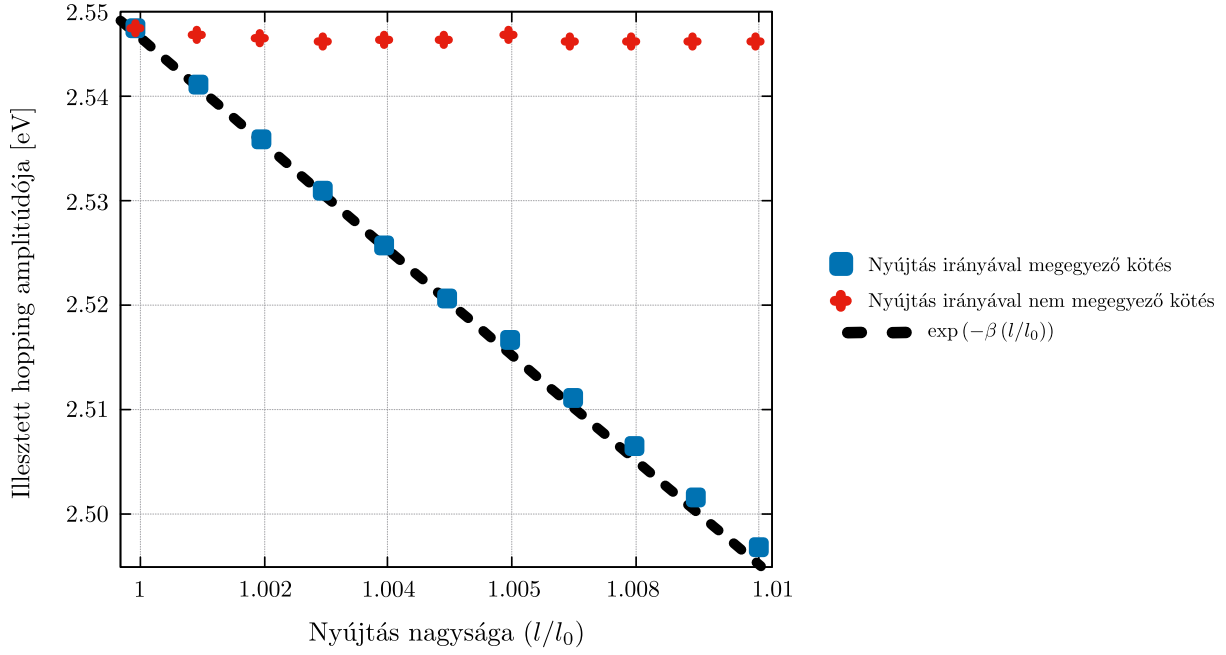
4.9. ábra. A BiTeBr–grafén szendvics szerkezet fázisdiagramja rögzített $t_I = 2227$ meV és $t_{II} = 2210$ meV értékek mellett. A kék gömb a 4.2 táblázatban megtalálható értékeket jelöli.

szimmetrikus esetben a Kekulé-mintázatot eredményező $t_I = 2227$ meV és $t_{II} = 2210$ meV értékeket rögzítettem és a maradék három paramétert, m -et, m_{z1} -et és m_{z2} -t változtattam. Minden egyes pontban kiszámítottam a tiltott sáv nagyságát és annak topologikus jellegét. Az így kapott háromdimenziós fázisdiagram a 4.9 ábrán látható. A kék gömb mutatja azt a tartományt, ahova az inverziószimmetrikus esetek illesztett paraméterei esnek. A fázishatárokat az áttetsző zöld felületek jelentik. A kék háttérű tartományok a topologikus, a piros háttérűek a triviális tiltott sávot jelentik, míg a szürke háttérűek a fémeket.

Megállapítható, hogy az elsőszomszéd, síkra merőleges spin-pálya kölcsönhatás (m_{z1}) a rendszert tiltott sáv nélküli, fémes állapotba vezeti. Az elsőszomszéd spin-pálya csatolás síkbeli komponense (m) triviális tiltott sávot indukál. A másodsomszéd $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ -csatolás (m_{z2}) topologikus tiltott sávot eredményez.

Geometriai deformációk hatása

Az illesztés során a geometriai deformációk elektromos tulajdonságokra gyakorolt hatását teljesen elhanyagoltam. Az illesztett paramétereket minden rendszer esetén az egyensúlyi szerkezetben számolt energia diszperziós relációkból nyertem ki. Annak érdekében, hogy az egytengelyű nyújtás és nyomás hatását megértsük, módosítani kell a szoros kötésű



4.10. ábra. A grafén hopping integráljainak illesztett értéke a síkbeli megnyújtás függvényében. A kék négyzetek a nyújtás irányába eső kötéseken értelmezett hopping amplitúdók illesztett nagyságát, a piros keresztet az egyéb irányban álló kötéseken vett integrálokat jelölik. A fekete szaggatott a vonal a (4.3) egyenlet alapján illesztett görbe. Az illesztés alapján β értéke 1.99.

közelítést. A síkbeli nyújtás következményeként a grafén elemi rácsvektorai eltorzulnak, a bezárt szögük többé nem 60° lesz, így a szimmetriák is sérülnek. Ennek hozadékai újabb és újabb paraméterek lennének, amelyek elbonyolítanák az analízist. Az egyszerűség kedvéért így feltételezem, hogy ez az effektus elhanyagolható első rendben, és csupán az atomok relatív elmozdulásaiból eredő hatásokat veszem figyelembe.

A nyújtás hatására az atomok pozíciói megváltoznak, minek következtében a szoros kötésű modell hopping és spin-pálya paraméterei is. A változást a következőképpen vettem figyelembe:

$$t'_i = t_i \cdot e^{-\beta(l/l_0-1)}, \quad (4.3)$$

ahol t'_i a nyújtás hatására a hopping megváltozása, t_i az eredeti hopping, l_0 a szén-szén kötés hossza nyugalmi állapotban és l a szénatomok közötti távolság a nyújtás következményeként [124, 125]. A β paramétert az irodalomban Grüneisen-paraméternek nevezik és egy állandó, amelyet ≈ 3 nagyságúnak szokás választani grafén esetén a DFT számolások és a kísérleti eredmények alapján [126]. A β paraméter információt hordoz áttételesen a DFT pszeudopotenciáljáról, ezért annak érdekében, hogy a DFT és a szoros kötésű modell

¹Ebben a kifejezésben a hopping amplitúdókat egységesen t -vel jelöltem, de a transzformációt az összes hopping paraméteren végrehajtottam.

egymással összeegyeztethető lehessen a BiTeX rétegek nélküli, sima grafén esetén elvégeztem az egytengelyű nyújtás hatásának vizsgálatát. Spin-pálya nélküli szoros kötésű modellben csak a hopping integrálok értékét változtatva illesztettem a sáv szerkezetet a DFT-hez, és kinyertem a különböző t_i hopping amplitúdók nagyságát. A kapott értékekre a (4.3) egyenletnek megfelelő görbét illesztettem, amelyből a β paraméter értéke meghatározható.

Az illesztés eredménye a 4.10 ábrán látható. A kék négyszögek szimbolizálják azoknak a hopping amplitúdóknak az illesztés során kapott értékét, amelyek olyan szén-szén kötések mentén vannak értelmezve, amelyek párhuzamosak az egytengelyű nyújtás irányával. A piros keresztet ezzel szemben a más irányokban álló kötések mentén vett hoppingokat jelölik. A fekete szaggatott vonal a (4.3) kifejezés alapján illesztett görbe, melyből β -t meghatároztam. Az illesztés eredményeképpen $\beta = 1,99$ adódott. Ez nem tér el jelentősen az irodalmi $\beta \approx 3$ értéktől [125], de azt jelzi, hogy az általam használt, Rivero és munkatársai által konvergáltatott pszeudopotenciálok keményebbek, mint más, az irodalomban használtak [104]. Az ábráról leolvasható továbbá, hogy a megnyúlás jelentősen csak a mechanikai deformáció irányával párhuzamos kötések mentén értelmezett hoppingokat befolyásolja.

A fent vázolt eljárással, figyelembe véve a mechanikai megnyúlás hatását, megvizsgálható a topologikus fázishatár a szoros kötésű modellben is. Elsőként az egytengelyű nyújtást nem tartalmazó pontokban (a 4.4 ábrán az x -tengely mentén haladva) minden nyomás értéknél megillesztettem a sáv szerkezetet a modellhez. A kapott paramétereket ezután rögzítettem, majd a (4.3) egyenlet alapján eltorzítottam őket, azokon a kötések mentén, amelyek a nyújtás irányával párhuzamosak voltak. Következőként az l/l_0 értéket addig növeltem egyről, ameddig a szoros kötésű közelítésben az eredendően triviális tiltott sáv be nem zárult és egy topologikus ki nem nyílt. Azokat a pontokat, ahol a tiltott sáv eltűnt, a 4.4 ábrán zöld vonallal jelöltem, néhány reprezentatív pontot pedig zöld hatszögekkel kiemeltem. Jól látható, hogy az általam használt egyszerű kép a mechanikai megnyúlás figyelembevételére a szoros kötésű közelítésben jól visszaadja a DFT számolásból kapott fázishatárt.

A fenti analízis alapján két dolog megállapítható. Elsőként, hogy az egyoldalú BiTeX–grafén rendszerek topologikus jellegét eredendően két paraméter befolyásolja jelentősen: a másodsomszéd Kane-Mele típusú spin-pálya kölcsönhatás nagysága és a Kekulé-féle elsőszomszéd kötésalternálás amplitúdója. Eredendően, nyugalmi helyzetben a két hatás kiátlagolja egymást és a rendszer fémes marad (nem számolva a meV-nál kisebb tiltott

sávot a Γ -pontban). Másodszor egytengelyű mechanikai megnyúlás hatására a spin-pálya kölcsönhatás felerősödni látszik, ugyanis az eredendően triviális tiltott sáv lecsökken, bezárul, majd egy topologikus nyílik helyette.

Eredményeimről a *Nanoscale* és az *Applied Sciences* folyóiratokban publikált közleményeimben is beszámoltam [R2], [R3].

A jelenség mélyebb megértése érdekében a következő fejezetben egy másik szoros kötésű modellt vezetek le a 2.1.3 alfejezetben bemutatott eljárás segítségével a grafénra. A közelítés során figyelembe veszem a Kekulé-típusú kötésalternálást, a Kane–Mele-féle másodsomszéd spin-pálya kölcsönhatást. Az egytengelyű nyújtás hatását szofisztikáltabban, a rácstorzulás hatásait is kezelő módszerrel közelítem.

4.4. Összefoglalás

A fejezetben bemutattam a BiTeX–grafén heteroszerkezetek geometriai és elektromos tulajdonságainak vizsgálatát. Hatféle konfigurációt vizsgáltam meg részletesen minden anyag esetén: egyoldalas szerkezetekből a tellúr, illetve x atom oldali elrendezést, az inverziószimmetrikus szendvics geometriát, illetve ezeknek különböző kombinációit. A geometriai paramétereket összegyűjtöttem a 4.1 táblázatban. A DFT analízis megmutatta, hogy grafén p_z pályák dominálta sávok a Fermi-szint környékén két esetben találhatóak: a tellúr oldali egyoldalas, illetve a szendvics elrendezésben. Az egyoldalas konfiguráció esetén nem található tiltott sáv, de jól kivehetőek egy ± 300 meV-os energiasávban a grafén torzított Dirac-kúpjai.

Kiválasztva a tellúr oldali egyoldalas szerkezeteket megvizsgáltam, hogy a nyomás és a síkbeli egytengelyű nyújtás milyen hatással van az elektromos tulajdonságaikra. Azt találtam, hogy mindkét mechanikai deformáció jelentősen befolyásolja a sáv szerkezetet. Általában elmondható, hogy nyomás hatására triviális tiltott sáv nyílik, amelyet az egytengelyű nyújtás igyekszik bezárni, majd újra kinyitja, de ez esetben már topologikusként. A kapott fázisdiagramok megtekinthetők a 4.4 és a 4.5 ábrákon.

Fontos megjegyezni, hogy a BiTeI másképpen viselkedik a BiTeBr és BiTeCl rendszerekhez képest, ugyanis nyomás hatására nem triviális tiltott sáv indukálódik, hanem fémes marad a rendszer. Ez azzal a ténnyel hozható összefüggésbe, hogy míg a BiTeCl és BiTeBr rétegek tellúr oldali kilépési munkája a grafénnal jó egyezést mutat, a BiTeI-é fél elektronvolttal nagyobb. Ebből az következik, hogy mikor a kétféle rendszert összeillesztjük, előbbi esetén a Fermi-energiák egybeesnek, így az eredendően elektronvolt nagy-

ságrendű tiltott sávval rendelkező BiTeX anyagok vezetési sávjai messze esnek a grafén Dirac-kúpjaitól, addig a második esetben már közelebb lesznek, így nyomás hatására a BiTeI sávok kisebb nyomás esetén is már képesek a Fermi-szintet bepopulálni és fémessé tenni a rendszert.

A mechanikai feszültség hatásainak jobb megértése érdekében egy szoros kötésű modellt alkottam az egyoldalas és a szendvics szerkezetekre. Figyelembe vettem elsőszomszéd hopping-integrálokat, elsőszomszéd spin-pálya kölcsönhatást és Kane-Mele típusú másodszoyszéd spin-pálya csatolást egyaránt. A paramétereket a rendszer szimmetriái szorították meg. A megmaradt változókat a DFT sáv szerkezetéhez illesztettem. A kapott paraméterek megtekinthetők a 4.2 táblázatban. Az illesztés pontosságát a 4.8 ábrán személtettem.

Kiindulva a szendvics szerkezet paramétereiből kikövetkeztethető, hogy a különböző paraméterek milyen hatást gyakorolnak a rendszer elektromos tulajdonságaira. Ebből megállapítható, hogy egyedül a másodszoyszéd spin-pálya kölcsönhatás felelős a topológikus tulajdonságokért. A legnagyobb hatást a hopping-integrálok közötti különbségek okozzák, az úgynevezett Kekulé-féle kötésalternálás.

Az egytengelyű mechanikai feszültség hatását, az atomok relatív elmozdulása segítségével a (4.3) alapján vettem figyelembe. Az egyenletben szereplő β paraméter nagyságát a saját számolásaimhoz igazítottam, úgy, hogy a sima grafén megnyújtásával és a szoros kötésű modell illesztésével a β -t származtattam. Az illesztés pontossága a 4.10 ábrán látható. A megnyújtás figyelembevételével sikerült a DFT fázishatárokat reprodukálni a modelltől.

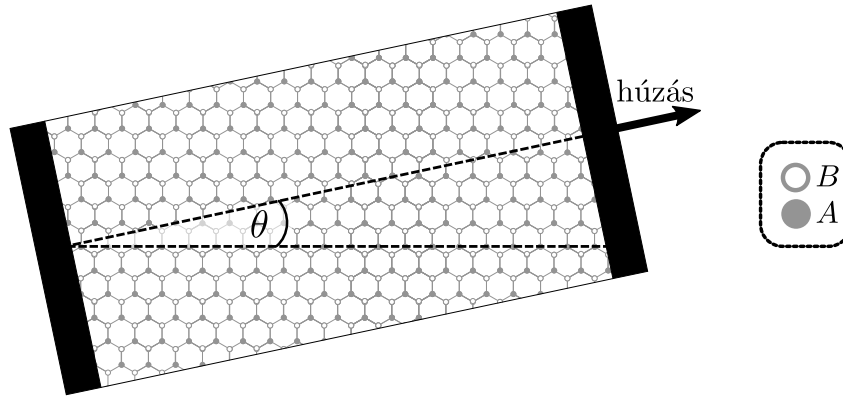
5. fejezet

A grafén, mint topologikus szigetelő

Az előző fejezetben bemutatott eredmények szerint a grafén-BiTeX heterostruktúrákban a topologikus fázist leginkább három összetevő versenye határozza meg. A grafén réteghez legközelebb eső tellúr atomok befolyásolják a körülöttük lévő szén-szén kötéseket. Ennek a zavarnak a periódusa megegyezik a tellúr atomok pozícióival. Amint azt már az előző fejezetben bemutattam, a grafén és a BiTeX réteg kielégítő megbízhatósággal formál kompenzurábilis szupercellát, így a tellúr atomok által keltett zavar éppen Kekulé-O típusú. A másik fontos szereplő a grafénba a BiTeX réteggel való kölcsönhatás következtében indukálódott spin-pálya kölcsönhatás. Ez a zavar is, a tellúr atomoknak köszönhetően, ugyanazt a periodicitást hordozza, mint a Kekulé-O típusú kötésalternálás, azonban, mint kiderült, a fontos paraméter a másodsomszéd spin-pálya csatolás, hasonlóan Kane és Mele 2005-ös modelljéhez [22]. Az utolsó résztvevő a mechanikai feszültség. Az egytengelyű húzás hatása kettős. Egyrészt megváltoztatja a grafén elemi cellájának alakját, így a Brillouin-zónáét is, melyből következően elrontja a grafénra jellemző szimmetriát. Másrészt a húzás következtében elmozdulnak egymáshoz képest az atomok, tehát a köztük lévő kötések is változnak, ami szintén befolyásolja a rendszer elektromos tulajdonságait.

A fent részletezett eredményektől ösztönözve, most a 2.1.3 fejezetben bemutatott eljárás segítségével a grafén módosított modelljét mutatom be. Figyelembe veszem a Kekulé-O kötésalternálás, a másodsomszéd spin-pálya kölcsönhatás és a mechanikai feszültség szerepét szoros kötésű közelítésben. A modelltől, az alacsony energiás szabadsági fokokra koncentrálna, egy effektív Hamilton-operátort vezetek le, melynek segítségével megérthetővé válik a 4.4 ábrán bemutatott fázisdiagram.

5.1. A mechanikai feszültség hatása



5.1. ábra. Az egytengelyű nyújtás demonstrálása grafén szalagon. θ jelöli a húzás irányát. A koordináta-rendszer a 2.1.3 alfejezetben bemutatott modellel megegyező, a $\theta = 0^\circ$ felel meg az x -tengely irányú nyújtásnak, amely az úgynevezett zig-zag irány a grafén szalagon.

Az irodalomban a mechanikai feszültség leírására leggyakrabban a szoros kötésű közelítés és a rugalmasságtan kombinációját használják [127, 128, 129, 130, 131]. A leírni kívánt mechanikai feszültség a grafén síkjába eső egytengelyű nyújtás, ahogyan ez az 5.1 ábrán is látható. A húzás következtében az atomok eredeti, $\tilde{\mathbf{x}}$ pozíciójukhoz képest elmozdulnak. Az $\mathbf{u}(\tilde{\mathbf{x}})$ elmozdulás vektortér a következőképpen írható: $\mathbf{u}(\tilde{\mathbf{x}}) = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \tilde{\mathbf{x}}$, ahol $\boldsymbol{\varepsilon}$ a megnyúlást leíró deformációtenzor. Az atom új pozíciója felírható, mint:

$$\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{x}} + \mathbf{u}(\tilde{\mathbf{x}}) = (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \tilde{\mathbf{x}}. \quad (5.1)$$

Mivel a grafén kétdimenziós, így az atomok pozíciója is kétkomponensű vektorokkal jellemezhető, ezért \mathbf{I} a 2×2 egységmátrix. A mechanikai deformációt homogénnek tételezem fel, ami azt jelenti, hogy minden atom ugyanazt a hatást érzi, tehát $\boldsymbol{\varepsilon}$ helyfüggetlen. Általában elmondható, hogy ha $\tilde{\mathbf{r}}$ reprezentál egy vektort az egyensúlyi állapotban lévő grafén rácsban, akkor az feszültség hatására az

$$\mathbf{r} = (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \tilde{\mathbf{r}} \quad (5.2)$$

vektorra transzformálódik.

Általában a kristályos anyagokban a deformációtenzor ($\boldsymbol{\varepsilon}$) és a feszültségtenzor ($\boldsymbol{\tau}$)

között a következő kapcsolat áll fenn [132]:

$$\tau_{kl} \stackrel{E}{=} \lambda_{klmn} \varepsilon_{mn},^1 \quad (5.3)$$

ahol λ_{klmn} negyedrendű tenzor a rugalmassági modulus. Összeszámolható a deformációs tenzor szimmetriatulajdonságai alapján, hogy általános esetben a λ_{klmn} tenzornak legfeljebb 21 független eleme van. A tényleges független elemek száma azonban ennél kevesebb lehet kristályokban, ugyanis a kristályok szimmetriatulajdonságai összefüggéseket teremtenek a λ_{klmn} tenzor különböző elemei között [132]. Amikor a mechanikai deformációt csak a grafén síkjára korlátozzuk, akkor a síkban végbemenő deformáció meghatározásához csak két deformációs állandó szükséges, akár csak az izotrop testek esetében. Ez azt jelenti, hogy a hatszöges grafén kristály a nyújtás során izotrop testként viselkedik [132]. Tudni szeretnék, hogy a mechanikai megnyújtás hatására az atomok milyen pozíciókba mozdulnak el, így az (5.3) definíciót meg kell fordítani:

$$\varepsilon_{kl} = S_{klmn} \tau_{mn}. \quad (5.4)$$

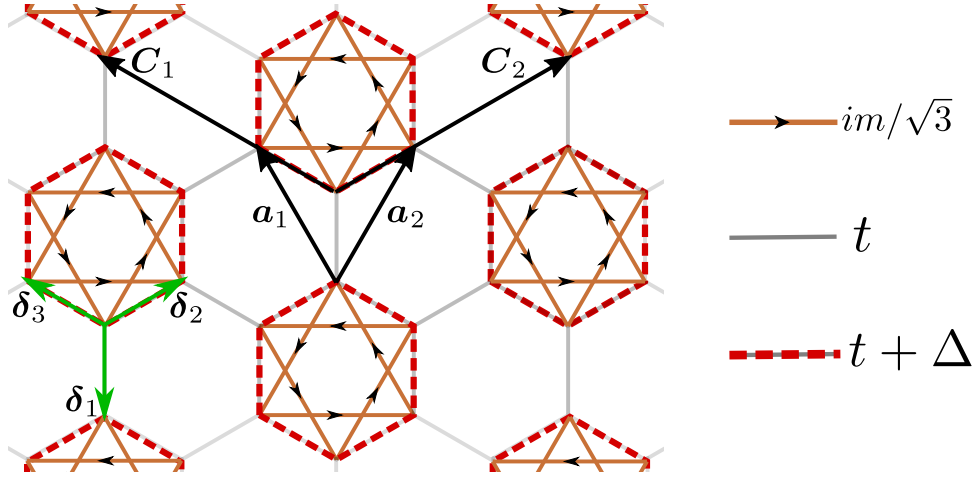
Adott feszültség hatására végbemenő deformáció leírására a két rugalmassági állandó megválasztható (S_{xxxx} , S_{xyyy} [132]) a húzás nagyságának (ϵ ²) és a Poisson-számnak (ρ) [125]. A Poisson-szám grafit esetére ismert, $\rho = 0,165$, így a dolgozat további részében a Poisson-számot ismertnek tételezem fel, és csupán egyetlen hangolható paramétert, az ϵ -t tartom meg [133]. Hogy a deformációt tetszőleges szögű (θ) nyújtás esetén leírassunk, a deformációtenzort el kell forgatni:

$$\varepsilon = \epsilon \begin{pmatrix} \cos^2\theta - \rho \sin^2\theta & (1 + \rho) \cos\theta \sin\theta \\ (1 + \rho) \cos\theta \sin\theta & \sin^2\theta - \rho \cos^2\theta \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

A deformáció a szénatomok közötti kötések hosszúságát megváltoztathatja, így a szoros kötésű közelítésben figyelembe kell venni, hogy a szomszédos szénatomok közötti hopping-integrál nagysága (t) megváltozik. A Slater-Koster eljárásban a t hoppingot a $V_{pp\pi}$ integrál jelöli, amely már csak a távolságtól függ [46]. D. A. Papaconstantopoulos és társai DFT és szoros kötésű közelítésben vizsgálták a szén különböző allotrópjait [134]. A szénatomok közötti távolság függvényében illesztették a $V_{pp\pi}$ integrál nagyságát, és

¹Az Einstein-konvenció szerint az azonos indexekre automatikusan érvényes a kiösszegzés. A dolgozat további részében az átláthatóság kedvéért a jelölést elhagyom.

²A húzás nagyságának ϵ -nal való jelölése nem vezethet tévedésre, mert a deformációtenzort a vastaggal szedett ε szimbólummal jelölöm.



5.2. ábra. A perturbált grafénrác sematikus ábrája. A piros szaggatott vonallal jelölt hatszögek jelölik a Kekulé-O típusú kötésalternálást Δ erősséggel, míg a barna irányított vektorok a másodsomszéd spin-pálya kölcsönhatást, $im/\sqrt{3}$ magnitúdóval (az itt bevezetett $1/\sqrt{3}$ -as faktornak a későbbiekben kényelmi szempontokból lesz jelentősége). A már korábban bevezetett $\mathbf{a}_{1,2}$ rácsvektorok mellett feltüntettem az alternálás periódusának megfelelő $\mathbf{C}_{1,2}$ vektorokat és a δ_i kötésvektorokat.

azt találták, hogy egy exponenciális levágással csökken $V_{pp\pi}$ nagysága. Az ő eljárásuk nyomán a t hoppingok nagyságának változását a következő, kötésvektorok változásától függő szorzófaktorokkal veszem figyelembe:

$$d_i = e^{-\beta(|\delta_i|/a_{cc}-1)}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (5.6)$$

A β paraméternek a 4.3 alfejezetben bevezetett és illesztéssel meghatározott $\beta = 2$ értéket használtam. Az a_{cc} továbbra is a grafénban lévő elsőszomszéd szén-szén kötések hosszúsága, $1,42 \text{ \AA}$, és a δ_i vektorok az 5.2 ábra alapján a szomszédos szénatomok közötti kötések irányába mutatnak.

Az (5.6) definícióban bevezetett szorzófaktorok segítségével a (2.13) Hamilton-operátor alakja a következőképpen változik:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Gr} = & t \sum_{\underline{m}} d_1 |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{a}| + \\ & + d_2 |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{a} + \mathbf{a}_2| + d_3 |B, \underline{m} \cdot \underline{a}\rangle \langle A, \underline{m} \cdot \underline{a} + \mathbf{a}_1| + \text{h.c.} . \end{aligned} \quad (5.7)$$

5.2. Kekulé-O torzulás és spin-pálya kölcsönhatás leírása

A 4.3 alfejezetben megmutattam, hogy a BiTeX réteg tellúr atomjai a közeli szénatomok kötéseit megváltoztatják. A tellúr atomok elhelyezkedésének periodicitása megegyezik, az irodalomban csak Kekulé-O típusúnak nevezett alternálással. E kötésalternálás megfigyelhető az 5.2 ábrán. A szürke méhsejtrács a grafén szénatomjainak rendszerét jelöli, melyre minden harmadik hatszögben a kötéseket piros szaggatott vonallal emeltem ki, melyre úgy lehet gondolni, hogy a szokásos t erősségű hopping-integrálon felül egy Δ nagyságú csatolás is megjelenik. A piros hatszögekre úgy is tekinthetünk, mintha benzol molekulák lennének ráhelyezve a grafén rácsra. Ebből a felismerésből következik az alternálás elnevezése, Kekulé³ tiszteletére.

Az 5.2 ábrán továbbá a Kekulé alternálással megegyező periodicitású másodsomszéd spin-pálya kölcsönhatást is feltüntettem az irányított barna vektorokkal. A spin-pálya kölcsönhatás erősségét $m/\sqrt{3}$ -nak vettem, ahol m egy valós szám, így összességében az $im/\sqrt{3}$ megőrzi az időtükrözés invarianciát. A megjelenő extra $1/\sqrt{3}$ faktornak később kényelmi szempontból lesz jelentősége. A 4.3 fejezetben bevezetett m_{z2} -ből a z_2 indexet az egyszerűség kedvéért le hagytam, így ebben a fejezetben az m valós szám nem a síkon belül értelmezett elsőszomszéd spin-pálya kölcsönhatás nagyságát jelöli, hanem a másodsomszéd Kane-Mele típusú spin-pálya csatolást.

A kétféle zavar ugyanolyan periodicitását jellemző rácsvektorokat jelölik a \mathbf{C}_1 és \mathbf{C}_2 vektorok, a szokásos kétatomos grafén elemi cellájának rácsvektorai és a δ_i kötésvektorok mellett. A nagyobb periodicitást hordozó \mathbf{C}_1 és \mathbf{C}_2 vektorok a grafén elemi rácsvektoraiból előállíthatóak a következőképpen:

$$\mathbf{C}_1 = 2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \quad (5.8)$$

$$\mathbf{C}_2 = -\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2.$$

Elsőként a Kekulé típusú perturbáció Hamilton-operátorát írom fel valós térben ugyan-

³August Kekulé német származású, 19-dik századi vegyész volt, aki 1865-ben felfedezte, hogy a benzolban a szénatomok tökéletes hatszögben helyezkednek el [135].

azon a bázison, amelyen a grafénét:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Kek}} = & \Delta \sum_{\underline{M}} d_2 |B, \underline{M} \cdot \underline{C}\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2| + d_1 |B, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2| + \\ & + d_3 |B, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1| + d_2 |B, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1| + \\ & + d_1 |B, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1| + d_3 |B, \underline{M} \cdot \underline{C}\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1| + \text{h.c.}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

ahol $\underline{M} \cdot \underline{C}$ végigfut a Bravais-cellákon: $\underline{M} \cdot \underline{C} = M_1 \mathbf{C}_1 + M_2 \mathbf{C}_2$, M_1 és M_2 egész számokkal.

Következő lépésként, hasonlóan a Kekulé-torzításhoz, a másodsomszéd spin-pálya kölcsönhatás Hamilton-operátora valós térben a következőképpen írható fel:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{SOC}} = & \frac{im}{\sqrt{3}} \sum_{\underline{M}} d_5 |B, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2\rangle \langle B, \underline{M} \cdot \underline{C}| + d_4 |B, \underline{M} \cdot \underline{C}\rangle \langle B, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1| + \\ & + d_6 |B, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1\rangle \langle B, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2| + d_5 |A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2| + \\ & + d_4 |A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2| + d_6 |A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_2\rangle \langle A, \underline{M} \cdot \underline{C} + \mathbf{a}_1| + \text{h.c.} . \end{aligned} \quad (5.10)$$

A spin-pálya kölcsönhatás esetén a $d_{4,5,6}$ faktorok eltérnek a $d_{1,2,3}$ -tól, ugyanis ebben az esetben a másodsomszéd szénatomok közötti kötésvektorokat kell figyelembe venni:

$$\begin{aligned} d_4 &= e^{-\beta(|\mathbf{a}_1|/\sqrt{3}a_{cc}-1)}, \\ d_5 &= e^{-\beta(|\mathbf{a}_2|/\sqrt{3}a_{cc}-1)}, \\ d_6 &= e^{-\beta(|(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)|/\sqrt{3}a_{cc}-1)}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

A teljes rendszer Hamilton-operátora a következőképpen áll elő:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{h}_\uparrow & 0 \\ 0 & \hat{h}_\downarrow \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

Mivel a teljes Hamilton-operátor diagonális a spin szabadsági fokokban megfelelően megválasztott bázis esetén, a fel- és le-spin komponenseket külön-külön lehet kezelni [22]:

$$\hat{h}_{\uparrow/\downarrow} = \hat{H}_{\text{Gr}} + \hat{H}_{\text{Kek}} \pm \hat{H}_{\text{SOC}}, \quad (5.13)$$

melyből (5.12) megkapható a 2.1.3 fejezetben bevezetett s_i spinorok segítségével is felír-

ható:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Gr}} \otimes s_0 + \hat{H}_{\text{Kek}} \otimes s_0 + \hat{H}_{\text{SOC}} \otimes s_z. \quad (5.14)$$

Ahhoz, hogy a rendszer energia diszperziós relációját megkapjuk, vegyük a bevezetett $\hat{H}_{\text{Gr}} + \hat{H}_{\text{Kek}} + \hat{H}_{\text{SOC}}$ Hamilton-operátor Fourier-transzformáltját! A transzformáció szabálya megegyezik a 2.1.3 alfejezetben bevezetett (2.14) definícióéval, azonban ügyelni kell a megváltozott periodicitásra. Bár a transzformáció triviális matematikai átalakítások sorozata, az átláthatóság kedvéért néhány lépést kiemelek. A \hat{H}_{Gr} Hamilton-operátor Fourier-transzformáltját már a 2.1.3 alfejezetben levezettem, most vizsgáljuk meg közelebbről az (5.2) első tagját:

$$\begin{aligned} & \sum_{M_1, M_2} |B, M_1 \mathbf{C}_1 + M_2 \mathbf{C}_2\rangle \langle A, M_1 \mathbf{C}_1 + M_2 \mathbf{C}_2 + \mathbf{a}_2| = \quad (5.15) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{M_1, M_2} e^{i\mathbf{k}(M_1(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) + M_2(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1))} |B, \mathbf{k}\rangle e^{-i\mathbf{k}'(M_1(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) + M_2(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1) + \mathbf{a}_2)} e^{-i\mathbf{k}'\delta_1} \langle A, \mathbf{k}'| = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{M_1, M_2} |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k}'| e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})(M_1(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) + M_2(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1))} e^{-i\mathbf{k}'(\overbrace{\mathbf{a}_2 + \delta_1}^{\delta_2})} \end{aligned}$$

Elsőként végezzük el az összegzést M_1, M_2 -re:

$$\sum_{M_1=1}^{N_1} \sum_{M_2=1}^{N_2} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})(M_1(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) + M_2(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1))} \quad (5.16)$$

Az N_1 és N_2 összegzési határookra igaz, hogy $N_1 \cdot N_2 = N/3$, ahol N az eredeti, grafén elemi cella méretű elemi cellák száma a teljes mintában. Az exponenst a legutóbbi kifejezésben átírhatjuk:

$$M_1(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) + M_2(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1) = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \end{pmatrix}. \quad (5.17)$$

Érdeemes a \mathbf{k} és \mathbf{k}' vektorokat a reciprokrács-vektorok lineáris kombinációja szerint kifejezni, hasonlóan a 2.1.3 fejezetben bemutatott eljáráshoz: $\Delta\mathbf{k} = \Delta k_1 \cdot \mathbf{b}_1 + \Delta k_2 \cdot \mathbf{b}_2$, ahol $\Delta k_i = \frac{l}{N_i}$ és $l = 0 \dots N_i - 1$. Ezzel:

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \Delta k_1 & \Delta k_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \end{pmatrix} = \\ & = \begin{pmatrix} \Delta k_1 & \Delta k_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2\pi & 0 \\ 0 & 2\pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Az (5.16) kifejezés egy harmonikus sor, amelyet könnyedén felösszegezhetünk. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy N_1 és N_2 egyenlő egymással! Ha az exponens $2\pi i$ -nek egész számú többszöröse, akkor a kifejezés értéke éppen $N/3$ -lesz, minden más esetben nulla. Korábban, a grafén példájánál, ez csak úgy fordulhatott elő, ha Δk_1 nulla volt, ugyanis a legközelebbi egész az egy, viszont Δk_1 egy jól meghatározott tartományon vehet csak fel értékeket, emlékeztetőül: $\Delta k_i = \frac{l}{N_i}$ és $l = 0 \dots N_i - 1$. Most viszont egy kifejezésen belül a Δk_i számok lineáris kombinációja szerepel, így más esetek is lehetségesek. Általában úgy fogalmazható meg a probléma, hogy mi a következő lineáris egyenletrendszer megoldása:

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta k_1 \\ \Delta k_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix}, \quad (5.19)$$

ahol z_1 és z_2 egész számok lehetnek. Az egyenletrendszer megoldásából a következő lehetséges Δk_i számok következnek:

$$\begin{aligned} \Delta k_1 &= \frac{1}{3}(2z_1 + z_2), \\ \Delta k_2 &= \frac{1}{3}(z_1 + 2z_2). \end{aligned} \quad (5.20)$$

Ha figyelembe vesszük, hogy a Δk_i számok csak 0-nál nagyobb, de 1-nél kisebb értékeket vehetnek fel, akkor a lehetséges megoldások az első Brillouin-zónán belül értelmezett impulzusokat adnak. Ennek a megoldásnak összesen három különböző esete van. A lehetséges kombinációk: $(0, 0)$, $(1/3, 2/3)$ és $(2/3, 1/3)$. Az utolsó két kombinációt felírhatjuk az úgynevezett Kekulé-hullámszámvektor segítségével, így a lehetséges hullámszámvektorok [136, 128]:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{0}, \pm \mathbf{G}, \quad (5.21)$$

ahol

$$\mathbf{G} = \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2). \quad (5.22)$$

Ezzel az (5.16) kifejezést felírhatjuk a következőképpen:

$$\sum_{M_1=1}^{N_1} \sum_{M_2=1}^{N_1} e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})(M_1(2\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)+M_2(2\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_1))} = \frac{N}{3} (\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'+\mathbf{G}} + \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'-\mathbf{G}}). \quad (5.23)$$

Így az (5.15) példaként kiemelt Fourier-transzformációt el tudjuk végezni:

$$\begin{aligned} & \sum_{M_1, M_2} |B, M_1\mathbf{C}_1 + M_2\mathbf{C}_2\rangle \langle A, M_1\mathbf{C}_1 + M_2\mathbf{C}_2 + \mathbf{a}_2| = \\ & = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{k}} |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k}| e^{-i\mathbf{k}\delta_2} + |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k} + \mathbf{G}| e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\delta_2} + |B, \mathbf{k}\rangle \langle A, \mathbf{k} - \mathbf{G}| e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\delta_2}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Elvégezve a Fourier-transzformációt az (5.13) kifejezés minden egyes tagján az impulzustérbeli szoros kötésű modell a következőképpen írható:

$$\hat{h}(\mathbf{k}) = \underline{\Psi}_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \Omega & \Gamma \\ \Gamma^\dagger & -\Omega^\dagger \end{pmatrix} \underline{\Psi}_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad (5.25)$$

ahol

$$\underline{\Psi}_{\mathbf{k}} = \left(|B\mathbf{k}\rangle \quad |B, \mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad |B, \mathbf{k} - \mathbf{G}\rangle \quad |A, \mathbf{k}\rangle \quad |A, \mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad |A, \mathbf{k} - \mathbf{G}\rangle \right), \quad (5.26)$$

$$\Gamma = \begin{pmatrix} (t + \frac{2\Delta}{3}) s(\mathbf{k}, \mathbf{0})/2 & \frac{\Delta}{3} s(\mathbf{k}, \mathbf{G}) & \frac{\Delta}{3} s(\mathbf{k}, -\mathbf{G}) \\ \frac{\Delta}{3} s(\mathbf{k} + \mathbf{G}, -\mathbf{G}) & (t + \frac{2\Delta}{3}) s(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{0})/2 & \frac{\Delta}{3} s(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{G}) \\ \frac{\Delta}{3} s(\mathbf{k} - \mathbf{G}, \mathbf{G}) & \frac{\Delta}{3} s(\mathbf{k} - \mathbf{G}, -\mathbf{G}) & (t + \frac{2\Delta}{3}) s(\mathbf{k} - \mathbf{G}, \mathbf{0})/2 \end{pmatrix}, \quad (5.27)$$

$$\Omega = \frac{im}{3\sqrt{3}} \begin{pmatrix} s'(\mathbf{k}, \mathbf{0}) - s'^*(\mathbf{k}, \mathbf{0}) & s'(\mathbf{k}, \mathbf{G}) - s'^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}, -\mathbf{G}) & s'(\mathbf{k}, -\mathbf{G}) - s'^*(\mathbf{k} - \mathbf{G}, \mathbf{G}) \\ s'(\mathbf{k} + \mathbf{G}, -\mathbf{G}) - s'^*(\mathbf{k}, \mathbf{G}) & s'(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{0}) - s'^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{0}) & s'(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{G}) - s'^*(\mathbf{k} - \mathbf{G}, -\mathbf{G}) \\ s'(\mathbf{k} - \mathbf{G}, \mathbf{G}) - s'^*(\mathbf{k}, -\mathbf{G}) & s'(\mathbf{k} - \mathbf{G}, -\mathbf{G}) - s'^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{G}) & s'(\mathbf{k} - \mathbf{G}, \mathbf{0}) - s'^*(\mathbf{k} - \mathbf{G}, \mathbf{0}) \end{pmatrix}. \quad (5.28)$$

A bevezetett függvények pedig a következők:

$$s(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = d_1 e^{-i\mathbf{k}\delta_1} \left(e^{-i\mathbf{p}\delta_3} + e^{-i\mathbf{p}\delta_2} \right) + d_2 e^{-i\mathbf{k}\delta_2} \left(e^{-i\mathbf{p}\delta_1} + e^{-i\mathbf{p}\delta_2} \right) + d_3 e^{-i\mathbf{k}\delta_3} \left(e^{-i\mathbf{p}\delta_3} + e^{-i\mathbf{p}\delta_1} \right), \quad (5.29)$$

$$s'(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = d_4 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_1} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{a}_1} + d_5 e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_2} + d_6 e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{a}_2}. \quad (5.30)$$

5.3. Az alacsony energiás modell

A következő lépés a rendszer alacsony energiás modelljének felírása. Ehhez Taylor-sorba kell fejteni az s és s' függvényeket a nulla energiás pontok körül. Korábban, a sima grafén esetén ezek a \mathbf{K} -pontok voltak. Jelen pillanatig azonban nem esett szó a mechanikai feszültség szerepéről azon kívül, hogy a hopping energiák nagysága megváltozik a d_i szorzófaktorok szerint. Az egytengelyű nyújtásnak azonban vannak más következményei is. Ahogyan Vozmediano és kollégái rámutattak, a mechanikai feszültség hatása megragadható egy \mathbf{A} pseudo-vektorpotenciál segítségével, ami a korábban (5.5) kifejezéssel bevezetett deformációs tenzonnal az alábbi kapcsolatba hozható [131]:

$$A_x = \frac{\beta}{2a_{cc}} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}), \quad (5.31)$$

$$A_y = -\frac{\beta}{2a_{cc}} (2\varepsilon_{xy}).$$

A sorfejtést a mechanikai feszültség alá helyezett grafén esetén azon pont körül kell elvégezni, ahol a diszperziós reláció nulla. Naumis és kollégái megmutatták, hogy első rendben ez a pont a $\mathbf{K}_D = \pm(\mathbf{G} + \mathbf{A})$, ahol $\mathbf{G} = (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon})^{-1} \tilde{\mathbf{G}}$ [128]. Az előjelet az (5.27) és az (5.28) mátrixelemeiben található függvények argumentumának megfelelően kell megválasztani. A nyújtás hatására az (5.29) és (5.30) függvényekben a valós térbeli vektorokat az (5.2) összefüggésnek megfelelően egy extra $\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}$ faktorial meg kell szorozni és a függvényeket a \mathbf{K}_D pont körül sorbafejteni az impulzus és a mechanikai feszültség nagysága (ε) szerint.

Fontos észrevétel, hogy a d_i szorzófaktorok is a mechanikai deformáció függvényei, így

azokat is sorba kell fejteni:

$$d_i \approx 1 - \beta \left(\frac{|(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{I}) \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i|}{a_{cc}} - 1 \right) = 1 - \beta \left(\frac{\sqrt{(\boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i + \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i)^\top (\boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i + \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i)}}{a_{cc}} - 1 \right) \approx \quad (5.32)$$

$$\approx 1 - \frac{\beta}{a_{cc}^2} \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i^\top \boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i, \quad i = 1, 2, 3.$$

A fenti kifejezés végeredménye módosul, ha $i = 4, 5, 6$, ilyenkor ugyanis a nevezőben szereplő a_{cc} helyett a $\sqrt{3}a_{cc}$ a helyes, így

$$d_4 \approx 1 - \frac{\beta}{3a_{cc}^2} \tilde{\boldsymbol{a}}_1^\top \boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\boldsymbol{a}}_1, \quad (5.33)$$

$$d_5 \approx 1 - \frac{\beta}{3a_{cc}^2} \tilde{\boldsymbol{a}}_2^\top \boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\boldsymbol{a}}_2,$$

$$d_6 \approx 1 - \frac{\beta}{3a_{cc}^2} (\tilde{\boldsymbol{a}}_1 - \tilde{\boldsymbol{a}}_2)^\top \boldsymbol{\varepsilon} (\tilde{\boldsymbol{a}}_1 - \tilde{\boldsymbol{a}}_2).$$

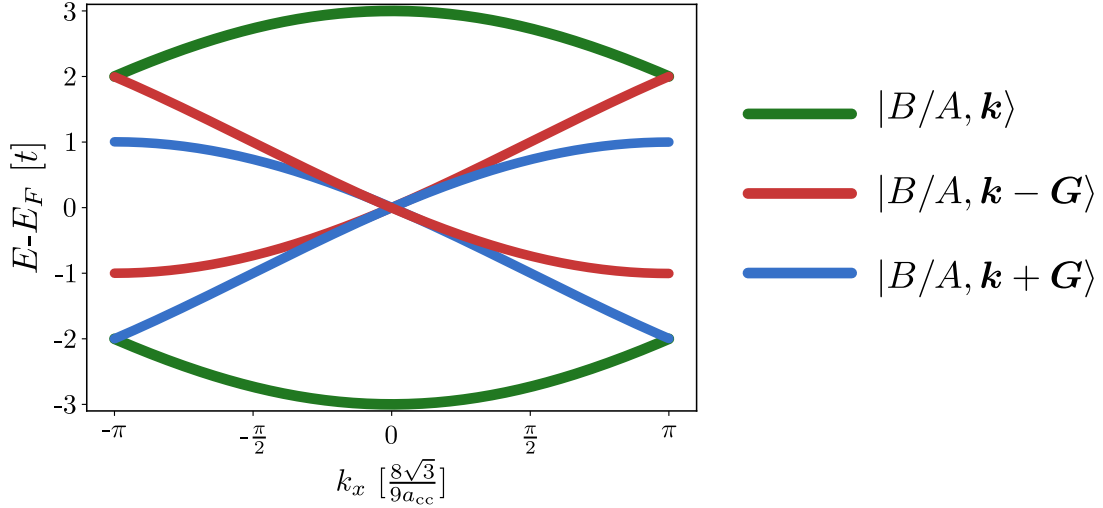
Tekintsük a kicsi impulzus paraméternek a \mathbf{q} vektort! A sorfejtést ekkor a $\mathbf{K}_D + \mathbf{q}$ pont körül kell végezni. Példaként az $s(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{0})$ függvény:

$$s(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{0}) \approx \sum_{i=1}^3 \left[1 - i\mathbf{q}(\mathbf{1} + \boldsymbol{\varepsilon})\tilde{\boldsymbol{\delta}}_i - i\mathbf{A}\tilde{\boldsymbol{\delta}}_i - \right. \quad (5.34)$$

$$\left. - (\mathbf{A}\tilde{\boldsymbol{\delta}}_i)(\mathbf{q}\tilde{\boldsymbol{\delta}}_i) - \beta\tilde{\boldsymbol{\delta}}_i^\top \boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i / a_{cc}^2 + i(\mathbf{q}\tilde{\boldsymbol{\delta}}_i)(\beta\tilde{\boldsymbol{\delta}}_i^\top \boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\boldsymbol{\delta}}_i) / a_{cc}^2 \right] e^{-i\mathbf{G}\tilde{\boldsymbol{\delta}}_i}.$$

A sorfejtés után a függvények argumentumában érdemes egy $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} - \mathbf{A}$ eltolást végezni, mellyel jobban követhető a Dirac-kúpok mozgása.

Ehhez hasonlóan az összes többi átalakítás elvégezhető. A sorfejtések után beazonosítható, hogy melyek azok az állapotok, amelyek a magas energiájú sávokhoz tartoznak. A teljes Hamilton-operátor összesen 6 sávot ír le. A hat sávból kettő kicsi \mathbf{q} számok esetén is tartalmaz véges járulékot, az alacsony energiás modellben ezek leválaszthatóak a modellünkről. Ennek szemléltetésére elkészítettem az (5.25) effektív modell energia diszperziós relációját egy kiválasztott útvonal mentén, tiszta grafén esetén az 5.3 ábrán. A sávok színezése a szerint történt, hogy mely báziselemhez tartoznak. Kivehető, hogy a négy alacsony energiás sáv a következő bázison írható fel:



5.3. ábra. Az (5.25) effektív modell energia diszperziós relációja egy kiválasztott útvonal mentén. A sávok színezése jelöli, hogy mely báziselemhez tartoznak. Jól látszik, hogy magasan fekvő sávok a $|B, \mathbf{k}\rangle$ és az $|A, \mathbf{k}\rangle$ állapotokhoz tartoznak. Az ábra elkészítésénél $\Delta = 0$, $m = 0$, $\xi = 0$ és $t = 1$ beállításokat használtam. Az alacsony energiás részeknél jól láthatóan nem jelennek meg $|B/A, \mathbf{k}\rangle$ súlyú sávok.

$$\begin{pmatrix} |B, \mathbf{q} + \mathbf{G}\rangle \\ |B, \mathbf{q} - \mathbf{G}\rangle \\ |A, \mathbf{q} + \mathbf{G}\rangle \\ |A, \mathbf{q} - \mathbf{G}\rangle \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -|A, \mathbf{q} - \mathbf{G}\rangle \\ |B, \mathbf{q} - \mathbf{G}\rangle \\ |B, \mathbf{q} + \mathbf{G}\rangle \\ |A, \mathbf{q} + \mathbf{G}\rangle \end{pmatrix}. \quad (5.35)$$

A második esetben kényelmi szempontból a bázist elforgattam [128]. Ezen az új bázison az alacsony energiás szabadsági fokokra felírható modell a következő:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{alacsony}}(\mathbf{q}) = & -\frac{3}{2}a_{\text{cc}} \left(t + \frac{2\Delta}{3} \right) \left[\boldsymbol{\sigma} \mathbf{A} \otimes \tau_z + \boldsymbol{\sigma} (\mathbf{1} + (1 - \beta) \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{q} \otimes \tau_0 \right] - \quad (5.36) \\ & -\frac{\Delta}{2} \left[(\beta \text{Sp}(\boldsymbol{\varepsilon}) - 2) \sigma_z \otimes \tau_x - a_{\text{cc}}^2 (\mathbf{A} \times \mathbf{q})_z \sigma_0 \otimes \tau_y + a_{\text{cc}}^2 \mathbf{A} \mathbf{q} \sigma_0 \otimes \tau_x \right] + \\ & + \frac{m}{2} \left[\mathbf{A} \mathbf{q} \sigma_z \otimes \tau_z - \left(\frac{\beta}{2} \text{Sp}(\boldsymbol{\varepsilon}) - 2 + 3 \mathbf{A} \mathbf{q} \right) \sigma_0 \otimes \tau_z \right] + \\ & + m \left[\mathbf{A} + \mathbf{q} + \left(1 - \frac{\beta}{2} \right) \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{q} - \frac{\beta}{4} \text{Sp}(\boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{q} \right] \sigma_x \otimes \boldsymbol{\tau}', \end{aligned}$$

ahol $\boldsymbol{\tau}' = (\tau_x, -\tau_y)$ a Pauli-mátrixok vektora, amely a völgy-szabadsági fokokon hat. A fenti kifejezés jelentősen leegyszerűsödik abban az esetben, ha a Kekulé-torzítás (Δ) és a spin-pálya kölcsönhatás (m) szerint is kis zavarokat vizsgálunk, ami azt jelenti, hogy csak a lineáris tagokat hagyjuk meg. Ezzel egy effektív Hamilton-operátorhoz jutunk, amely

megragadja a fő jellemvonásait a megperturbált grafén elektromos tulajdonságainak:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -v [\boldsymbol{\sigma} \mathbf{A} \otimes \tau_z + \boldsymbol{\sigma} \mathbf{q} \otimes \tau_0] + \Delta \cdot \sigma_z \otimes \tau_x - m \cdot \sigma_z \otimes \tau_0, \quad (5.37)$$

ahol $v = 3a_{\text{cc}}/2t$ a Fermi-sebesség ($\hbar = 1$ egységrendszerben). Emlékeztetőül: a fenti Hamilton-operátor csak az egyik spinkomponens sorba fejtett közelítése. A (5.13) képlet alapján azonban könnyedén felírható a teljes rendszer alacsony energiás modellje, azonban továbbra is igaz, hogy a két komponens külön-külön kezelhető.

Az (5.37) alacsony energiás modellt diagonalizálva megkapható a négy sajátérték:

$$E(\mathbf{q}) = \pm \sqrt{\xi^2 + \Delta^2 + v^2 |\mathbf{q}|^2 + m^2 \pm 2 \sqrt{\xi^2 \Delta^2 + (v^2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{q})^2 + \Delta^2 m^2}}, \quad (5.38)$$

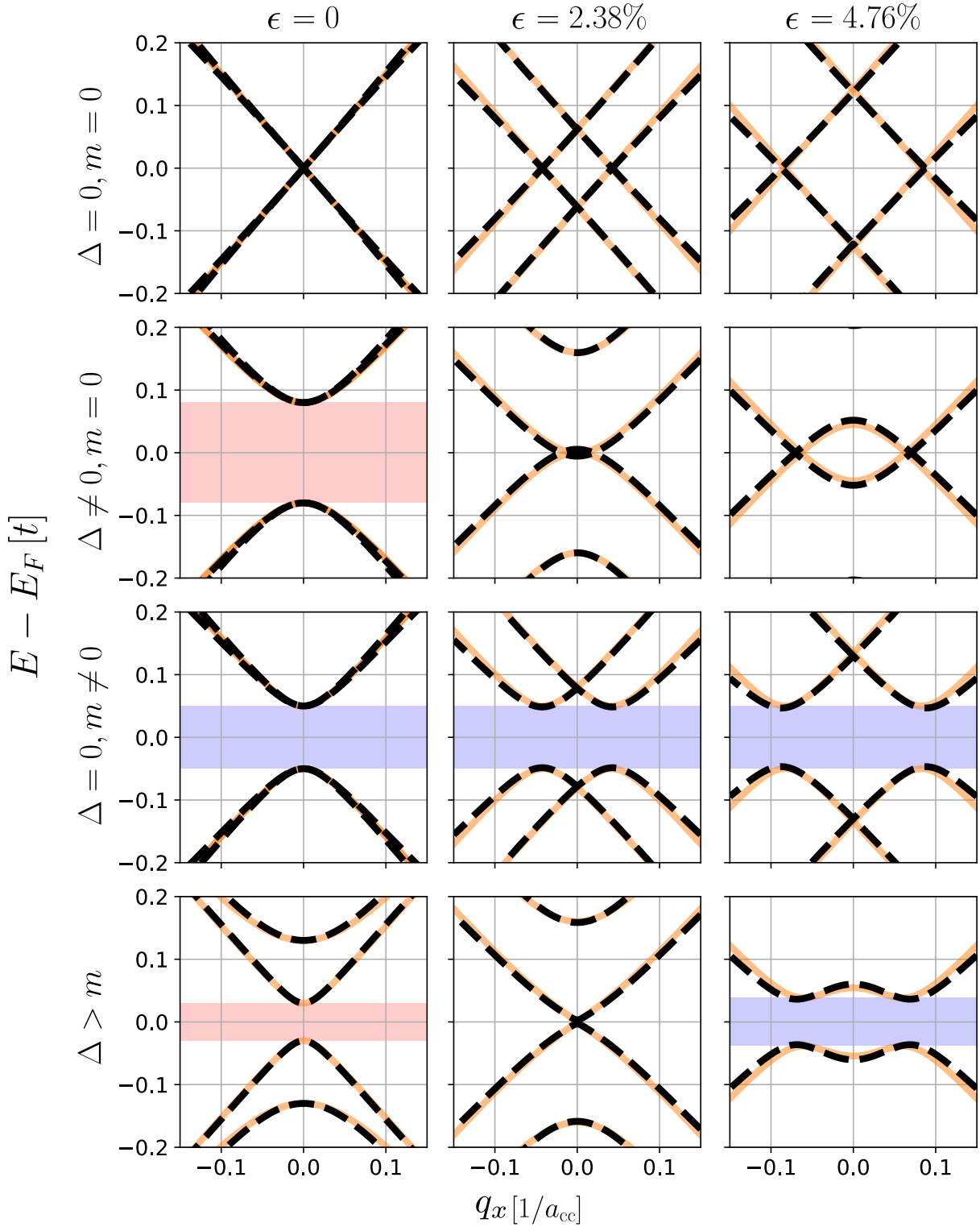
ahol bevezettem a

$$\xi = v \frac{\beta}{2a_{\text{cc}}} \epsilon (1 + \rho) \quad (5.39)$$

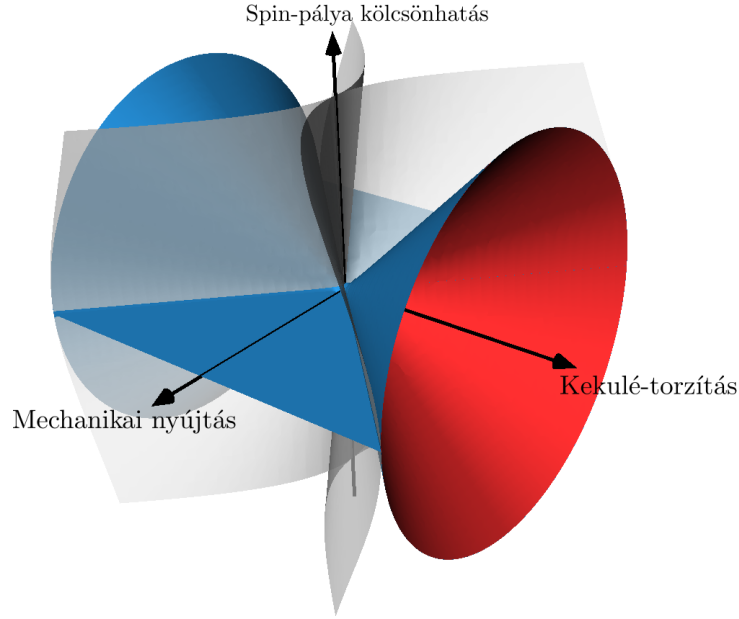
paramétert. A sajátértékek ugyanolyan alakúak mindkét spin orientáció esetén, ez jól látható, az egyetlen előjelet hordozó m paraméternek a négyzete szerepel a képletben.

Annak érdekében az eljárás hitelességéről meggyőződhesünk a fenti sávok mellett a sorfejtés előtt álló szoros kötésű modell energia diszperziós relációját kiszámítottam többféle paraméterkiosztás mellett. A kétféle modell összevetése az 5.4 ábrán látható a \mathbf{G} -pont környékén. Minden esetben fekete szaggatott vonal jelöli az alacsony energiás, míg narancssárga a szoros kötésű modell sáv szerkezetét. Az egytengelyű nyújtás iránya egybeesett az x -tengellyel.

Az első sorban a tiszta grafén példája látható, balról jobbra növelve a nyújtás nagyságát. Megfigyelhető a jól ismert tulajdonsága a Dirac-kúpoknak, amint lineárisan a húzás erősségével eltávolodnak a nulla impulzustól, de tiltott sáv nem keletkezik. A következő sorban a Kekulé-torzítást bekapcsoltam, de spin-pálya kölcsönhatás nincs. Ekkor a Δ paraméterrel arányos tiltott sáv nyílik a nulla impulzusban, mely húzás hatására csökkenni kezd, míg be nem zárul. További húzás hatására a torzított Dirac-kúpok eltávolodnak egymástól. Az ábrákon piros sáv jelöli a topologikus tiltott sávot. A következő ábraszorozaton Kekulé-torzítás nincs figyelembe véve, csak a spin-pálya csatolás. Ekkor jól láthatóan a nyújtás nincs kihatással a topologikus tiltott sáv nagyságára, csupán a diszperziós reláció minimumhelyei vándorolnak el a nulla impulzusú pontból. Az utolsó ábrán vegyesen szerepel Δ és m és a Kekulé-torzítás nagysága nagyobb. Ekkor nulla nyújtás esetén egy triviális tiltott sáv található, mely húzás hatására csökken, bezárul, majd újra



5.4. ábra. Az alacsony energiás (5.37) és a szoros kötésű modell (5.13) energia diszperziós relációi a nulla impulzus környékén. Előbbit szaggatott fekete vonallal, míg utóbbit narancssárga görbével jelöltem. A topologikus tiltott sávot kék, míg a triviálisat piros sáv jelöli. Minden panelen, ahol másképpen nem jelöltem, $m = 0,04t$ és $\Delta = 0,08t$. A húzás iránya az x -tengellyel párhuzamos, $\theta = 0$.



5.5. ábra. Az (5.38) energia diszperziós relációból kinyert fázisdiagram. A kúp pirossal színezett belső felében elhelyezkedő paraméterek triviális tiltott sávot eredményeznek, míg azon kívül topologikus. A fázishatárokat a kívül kézzel, belül pirossal színezett kúpok felszíne és a kézzel jelölt sík jelentik. A valencia sáv minimuma a nulla impulzuspontban van, ha a paraméterek a szürke áttetsző felület és a kúpok felszíne közötti tartományból kerülnek ki. A szürke felületek közötti tartományban valamilyen véges impulzusnál található a minimumok helye.

kinyílik, ám ekkor már topologikus.

Az (5.38) diszperziós relációt megvizsgálva feltérképezhető a tiltott sáv nyitásának mechanizmusa. Az $E(q_x, q_y)$ függvénynek minimuma van a $\mathbf{q} = (0, 0)$ pontban, ha

$$2\xi^2 \leq \sqrt{\Delta^2(\Delta^2 + 4m^2)} + \Delta^2. \quad (5.40)$$

Ekkor a tiltott sáv nagysága:

$$E_G = 2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 + m^2} - 2\sqrt{\xi^2\Delta^2 + \Delta^2m^2}. \quad (5.41)$$

A tiltott sáv bezárul nulla impulzusnál akkor, ha a mechanikai nyújtás nagyságára a következő kifejezés teljesül:

$$\xi = \sqrt{\Delta^2 - m^2}, \quad (5.42)$$

akkor a valencia és vezetési sáv egyetlen pontban találkozik, ahogyan az az 5.4 ábrason is megfigyelhető. Abban az esetben, ha a nyújtás értéke nagyobb, mint az (5.40) feltételből következik, akkor a valencia sáv minimumhelye elvándorol a nulla impulzus-

ponttól valamilyen véges momentum értékhez és a tiltott a sáv nagysága

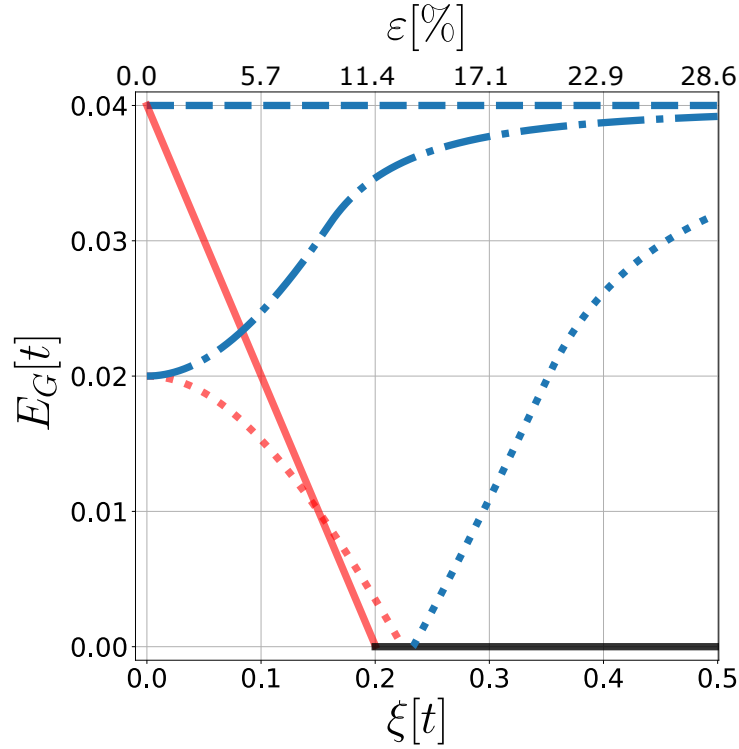
$$E_G = 2m\sqrt{1 - \frac{\Delta^2}{\xi^2}}. \quad (5.43)$$

A sávok minimumhelyeinek keresése során a nyújtás relatív iránya az eredményeket nem befolyásolja. A minimumhelyek konkrét (q_x, q_y) koordinátái számszerűen mások lesznek, de a kvantitatív következtetések nem változnak. A nyújtás irányának megváltoztatása kitranszformálható a (q_x, q_y) tengelyek elforgatásával. Ezt korábbi tanulmányok eredményei is megerősítik [128, 137].

A fenti kifejezéseket foglalja össze az 5.5 ábra, amely a rendszer topologikus fázisdiagramja. Az egymást érintő kúpok belső felületének piros színe jelöli, hogy az oda eső paraméterek triviális tiltott sávot eredményeznek. Ezzel szemben a kúpon kívüli pontok — amelyeket kék színnel jelöltem — mutatják a topologikus tartományt. A fázishatárok a kúpok felszínei és a kékkel jelölt sík. A szürke áttetsző felületek választják el egymástól azokat az eseteket, amikor a valencia sáv minimumhelye a nulla impulzuspontba esik (ezek a szürke felületek és a kúpok felszíne közötti tartomány) és amikor a minimumhely valamilyen véges impulzusnál lesz (a két szürke áttetsző felület közötti térrészbe eső paraméterek esetén).

A mechanikai nyújtás hatását a tiltott sáv nagyságára az 5.6 ábrán mutatom be. A tiltott sáv nagyságának és topologikus invariánsának fejlődését ábrázoltam a megnyújtás nagyságának függvényében különböző paraméterkiosztások esetén. Ha csak a Kekulé-torzítás aktív, akkor az eredeti tiltott sáv nagyságát a nyújtás lineárisan csökkenti, majd meg is szünteti, amint azt a pirosból feketébe forduló egyenesek mutatják. Azonban, ha csak a másodsomszéd spin-pálya kölcsönhatás hat a grafénre, a nyújtás nem befolyásolja a tiltott sáv nagyságát. Ezt a szaggatott kék vonal jelöli. Ha $\Delta > m$, akkor az eredetileg triviális tiltott sávot elsőként a deformáció nullává teszi, majd újra kinyitja, de akkor már topologikus lesz, ahogy ezt a pontozott pirosból kékbe forduló görbe mutatja. A pontszaggatott kék görbe az $m > \Delta$ esetet ábrázolja, amikor is a nyújtás a Kekulé-torzítás hatását csökkentve növeli a topologikus tiltott sáv nagyságát.

Ez alapján megállapítható, hogy az eredeti feltevés, miszerint a spin-pálya kölcsönhatás erősödik a mechanikai deformáció hatására, módosításra szorul. A Kekulé-O típusú kötésalternálás befolyása az energia diszperziós relációra gyengül a nyújtás miatt, viszont a spin-pálya csatolás a húzásra ellenálló. Ez érthető az alapján, hogy a deformáció a Dirac-kúpokat, mint láttuk, elmozdítja egymástól. A Kekulé típusú torzítás a völgyek



5.6. ábra. Az effektív modellből nyert tiltott sávok evolúciója a mechanikai feszültség függvényében különböző paraméterelosztások mellett. A kék színezés minden esetben a topologikus tiltott sávot, míg a piros a triviálisat jelöli. A teli görbe az $m = 0$ és $\Delta = 0,04t$, a szaggatott az $m = 0,04t$ és $\Delta = 0$, a pontszaggatott a $\Delta = 0,01t$ és $m = 0,02t$, a pontozott a $\Delta = 0,03t$ és $m = 0,02t$ paraméterek mellett készült.

közötti szórással hat az elektromos tulajdonságokra, így érzékeny a kúpok mozgására. Ezzel szemben a spin-pálya kölcsönhatás a völgyeken belüli szabadsági fokokat köti össze, ami viszont a kúpok relatív helyzetére érzéketlen. Ezek a megállapítások összhangban vannak a korábbi fejezetek *ab initio* számolásaival.

5.4. Összefoglalás

A fejezetben a korábbi eredményekből motiválódva felépítettem egy, az egytengelyű nyújtás hatását szisztematikusan figyelembe vevő szoros kötésű modellt. Az elmélet tartalmazta a Kekulé-O féle kötésalternálásból eredő hopping-amplitúdókülönbségeket és a Kane-Mele típusú másodsomszéd spin-pálya kölcsönhatást. A kapott modellt a disperziós reláció minimumhelyei körül sorbafejtve és a lineáris tagokat megtartva jutottam el egy effektív, a grafén alacsony energiás szabadsági fokait jól leíró modellhez. A releváns paraméterek (mechanikai feszültség nagysága, Kekulé-torzítás erőssége és spin-pálya csatolás nagysága) függvényében körbejártam a lehetséges tiltott sáv nyitó mechaniz-

musokat. Megállapítottam, hogy a Kekulé-O és spin-pálya kölcsönhatás versenyében a mechanikai feszültség úgy jut szerephez, hogy a Kekulé-O járulékát csökkenti, míg a spin-pálya csatolást nem befolyásolja. Feltártam a rendszer topologikus fázisdiagramját a paraméterek függvényében. A kapott adatok a korábbi *ab initio* kutatásaink eredményeit megerősítik. Eredményeimet a Physical Review B szaklapban publikáltam [R4].

Összefoglalás

A dolgozatban a grafén és BiTeX anyagcsalád tagjaiból képzett heterorendszerek elméleti vizsgálatát mutattam be. A Csonka Szabolcs által vezetett kísérleti csoportnak 2018-ban sikerült elsőként BiTeI egyréteget előállítani arany felületen. A közös publikációnkban az aranyra helyezett és a szabadon álló BiTeI elektromos tulajdonságait vizsgáltam meg *ab initio* módszerek segítségével. A számolások eredményei jó egyezést mutattak az elvégzett STM mérésekből származtatott dI/dV görbékkel.

Következőként a grafén és BiTeX anyagokból felépített különböző struktúrák elektromos és geometriai tulajdonságait határoztam meg. Megállapítottam, hogy a tellúr oldalával grafén felé forduló BiTeX–grafén egyoldalas szerkezet 1 meV-nál kisebb tiltott sávval rendelkezik. Megvizsgáltam, hogy a mechanikai deformációk, mint egytengelyű nyújtás és összenyomás, milyen hatással vannak a rendszer elektromos tulajdonságaira. Megmutattam, hogy mindkét effektus jelentősen befolyásolja, de az egytengelyű nyújtás eredménye a legszembeszökőbb: hatására a rendszerben topologikus tiltott sáv nyílik. A jelenséget megmagyarázandó felépítettem egy szoros kötésű közelítést, melynek paramétereit a DFT energia diszperziós relációja segítségével megillesztettem. Ez alapján beazonosíthatóak voltak a legfontosabb paraméterek: a Kekulé-O típusú kötésalternálás és a másodsomszéd spin-pálya csatolás erőssége.

Kiindulva ezekből az eredményekből felépítettem egy, az egytengelyű nyújtást szisztematikusabban figyelembe vevő szoros kötésű közelítést a grafén p_z pályáira, melyeket a Kane-Mele típusú másodsomszéd spin-pálya kölcsönhatás és a Kekulé-torzítás perturbál. A kapott modellt sorbafejtve egy effektív Hamilton-operátort származtattam, melyből leolvasható, hogy a deformáció hatására a Kekulé-féle kötésalternálás befolyása gyengül, míg a spin-pálya csatolás a nyújtásra ellenálló.

Summary

In my thesis I investigated the electronic properties of BiTeX–graphene heterostructures. In 2018 Szabolcs Csonka’s group successfully exfoliated a BiTeI monolayer on gold surface. In our joint publication I performed *ab initio* calculations on BiTeI on gold surface and on free standing layer also. The obtained results are in good agreement with the STM measurements.

Next I explored the heterostructures consisting of different number of BiTeX layers with different orientations and graphene. I found that the single sided telluride faced arrangement has less than 1 meV gap. I studied the effect of mechanical distortion (uniaxial in-plane strain and pressure) on the electronic properties of the system. I discovered that both mechanisms have a huge impact on the band structure, the pressure widens the trivial gap, while strain drives it into a topological state. To understand the phenomena I developed a tight-binding description of the system and fitted the parameters to the *ab initio* energy spectrum. I identified the two most important parameters: the Kekulé-O type of bond alternation and the Kane-Mele type second nearest neighbour spin-orbit interaction.

Based on the DFT results I built a tight-binding model with the minimal number of parameters and treated the strain more systematically. Expanding the model linear in momentum and strain I obtained a Dirac-like equation that explains the found properties. As one applies strain to the system the effect of the Kekulé-O type bond alternation gets weakened, while the spin-orbit coupling stays resilient.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek és mentoraimnak Koltai Jánosnak és Oroszlány Lászlónak tanácsaikért, támogatásukért, lelkesedésükért, akik a nanofizika világában egy mikronnyi tökéletlenséget is képesek megbocsátani. Azért jöttem az ELTE fizika szakára, hogy fizikát tanuljak, de kiderült, hogy sokkal többel távozom a tanszékről, hála ezeknek a remek embereknek. Szeretném megköszönni Cserti Józsefnek, hogy mindig készen állt bölcsességével irányítani a munkámat és rámutatni, hol mászott el egy kettős faktor (vagy egy kettő, ki tudja már?). Köszönettel tartozom Colin J. Lambert professzornak, aki rövid, ám rettentő tartalmas angliai kirándulásomat felejthetetlen kalanddá varázsolta a molekuláris transzport világában. A szakmai iránymutatást és támogatást köszönöm a Biológiai Fizika Tanszék, az Anyagfizikai Tanszék, illetve a Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék munkatársainak, kiváltképp és semmiképpen sem fontossági sorrendben Kürti Jenőnek, Csordás Andrásnak, Visontai Dávidnak, Kukucska Gergőnek, Széchenyi Gábornak és Rakyta Péternek. Továbbá köszönöm szüleimnek, nagymamámnak és testvéreimnek, akiknek a lelki és anyagi támogatása nélkül a kapuig sem jutottam volna. Legfőképpen feleségemnek, Bukovinszki Orsolyának, aki végig mellettem volt és kitartott (*Vessző!*). Nagyszerű társ és kitűnő támasz ő nekem.

A kutatás a 2017-1.2.1-NKP-2017-00001. számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a „Nemzeti Kiválósági Program” finanszírozásában valósult meg.

Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-4 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

2020. december 14.

A doktori képzés alatt készült publikációk listája

A doktori értekezésben szereplő publikációk listája

- [R1] Bálint Fülöp, Zoltán Tajkov, János Pető, Péter Kun, János Koltai, László Oroszlány, Endre Tóvári, Hiroshi Murakawa, Yoshinori Tokura, Sándor Bordács, Levente Tapasztó and Szabolcs Csonka:
„Exfoliation of single layer BiTeI flakes”
2D Materials, **5**, 031013, (2018)
DOI: 10.1088/2053-1583/aac652
- [R2] Zoltán Tajkov, Dávid Visontai, László Oroszlány and János Koltai:
„Uniaxial strain induced topological phase transition in bismuth-tellurohalide-graphene heterostructures”
Nanoscale, **11**, 12704-12711, (2019)
DOI: 10.1039/C9NR04519H
- [R3] Zoltán Tajkov, Dávid Visontai, László Oroszlány and János Koltai:
„Topological Phase Diagram of BiTeX-Graphene Hybrid Structures”
Applied Sciences, **9**, 4330, (2019)
DOI: 10.3390/app9204330
- [R4] Zoltán Tajkov, János Koltai, József Cserti and László Oroszlány:
„Competition of topological and topologically trivial phases in patterned graphene based heterostructures”
Physical Review B, **101**, 235146, (2020)
DOI: 10.1103/PhysRevB.101.235146

Egyéb, a doktori képzés alatt született publikációk listája

- [S1] Zoltán Tajkov, Dávid Visontai, Péter Rakyta, László Oroszlány and János Koltai:
„Transport Properties of Graphene–BiTeI Hybrid Structures”
physica status solidi (c), **14**, 1700215, (2017)
DOI: 10.1002/pssc.201700215
- [S2] Péter Rakyta, Asma Alanazy, Andor Kormányos, Zoltán Tajkov, Gergely Kukucska,
János Koltai, Sara Sangtarash, Hatéf Sadeghi, József Cserti, Colin J. Lambert:
*„Magic number theory of superconducting proximity effects and Wigner delay times
in graphene-like molecules”*
The Journal of Physical Chemistry C, **11**, 6812-6822, (2019)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11161

Irodalomjegyzék

- [1] K. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. C. Neto, „2D materials and van der Waals heterostructures,” *Science*, vol. 353, no. 6298, p. aac9439, 2016. 1
- [2] A. Geim and I. Grigorieva, „Van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013. 1, 2, 4, 42
- [3] M.-Y. Li, C.-H. Chen, Y. Shi, and L.-J. Li, „Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications,” *Materials Today*, vol. 19, no. 6, pp. 322–335, 2016. 1
- [4] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. Firsov, „Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, 2004. 1
- [5] P. Vitanov, M. Milanova, E. Goranova, C. Dikov, P. Ivanov, and V. Bakardjieva, „Solar cell technology on the base of III–V heterostructures,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 253, p. 012044, IOP Publishing, 2010. 2
- [6] P. T. K. Loan, W. Zhang, C.-T. Lin, K.-H. Wei, L.-J. Li, and C.-H. Chen, „Graphene/MoS₂ heterostructures for ultrasensitive detection of dna hybridisation,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 28, pp. 4838–4844, 2014. 2
- [7] C.-C. Chen, Z. Li, L. Shi, and S. B. Cronin, „Thermoelectric transport across graphene/hexagonal boron nitride/graphene heterostructures,” *Nano Research*, vol. 8, no. 2, pp. 666–672, 2015. 2
- [8] W. Van Heddeghem, S. Lambert, B. Lannoo, D. Colle, M. Pickavet, and P. Demeester, „Trends in worldwide ICT electricity consumption from 2007 to 2012,” *Computer Communications*, vol. 50, pp. 64–76, 2014. 2
- [9] K. Kawamoto, J. G. Koomey, B. Nordman, R. E. Brown, M. A. Piette, M. Ting, and A. K. Meier, „Electricity used by office equipment and network equipment in the us: Detailed report and appendices,” tech. rep., Lawrence Berkeley National Lab., CA (US), 2001. 2
- [10] S. Lanzisera, B. Nordman, and R. E. Brown, „Data network equipment energy use and savings potential in buildings,” *Energy Efficiency*, vol. 5, no. 2, pp. 149–162, 2012. 2
- [11] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 3-Normal, Broken-Symmetry, and Correlated Systems*, vol. 3. Springer Science & Business Media, 2010. 2, 7, 8, 9, 14, 35, 43, 44

- [12] J. K. Asbóth, L. Oroszlány, and A. Pályi, *A Short Course on Topological Insulators: Band Structure and Edge States in One and Two Dimensions*, vol. 909 of *Lecture Notes in Physics*. BerlinXXX: Springer International Publishing, 1st ed., 2016. 2, 31, 34, 35, 36, 38
- [13] Y. Yan, Z.-M. Liao, X. Ke, G. Van Tendeloo, Q. Wang, D. Sun, W. Yao, S. Zhou, L. Zhang, H.-C. Wu, *et al.*, „Topological surface state enhanced photothermoelectric effect in Bi₂Se₃ nanoribbons,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 8, pp. 4389–4394, 2014. 2
- [14] J. Yao, J. Shao, Y. Wang, Z. Zhao, and G. Yang, „Ultra-broadband and high response of the Bi₂Te₃-Si heterojunction and its application as a photodetector at room temperature in harsh working environments,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 29, pp. 12535–12541, 2015. 2
- [15] J. Sotor, G. Sobon, and K. M. Abramski, „Sub-130 fs mode-locked Er-doped fiber laser based on topological insulator,” *Optics express*, vol. 22, no. 11, pp. 13244–13249, 2014. 2
- [16] J. Lee, J. Koo, Y. M. Jhon, and J. H. Lee, „A femtosecond pulse erbium fiber laser incorporating a saturable absorber based on bulk-structured Bi₂Te₃ topological insulator,” *Optics express*, vol. 22, no. 5, pp. 6165–6173, 2014. 2
- [17] J. Tang, L.-T. Chang, X. Kou, K. Murata, E. S. Choi, M. Lang, Y. Fan, Y. Jiang, M. Montazeri, W. Jiang, *et al.*, „Electrical detection of spin-polarized surface states conduction in (bi_{0.53}sb_{0.47})₂te₃ topological insulator,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 9, pp. 5423–5429, 2014. 2
- [18] J. Tian, I. Miotkowski, S. Hong, and Y. P. Chen, „Electrical injection and detection of spin-polarized currents in topological insulator bi₂te₂se,” *Scientific Reports*, vol. 5, p. 14293, 2015. 2
- [19] C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. D. Sarma, „Non-abelian anyons and topological quantum computation,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, no. 3, p. 1083, 2008. 3
- [20] M.-C. Chung, Y.-H. Jhu, P. Chen, C.-Y. Mou, and X. Wan, „A memory of Majorana modes through quantum quench,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–13, 2016. 3
- [21] J. Munkres, *Topology: Pearson New International Edition*. Pearson, 2013. 3, 29
- [22] C. Kane and E. Mele, „Quantum spin hall effect in graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 226801, 2005. 4, 30, 61, 70, 75
- [23] J. Sichau, M. Prada, T. Anlauf, T. Lyon, B. Bosnjak, L. Tiemann, and R. Blick, „Resonance microwave measurements of an intrinsic spin-orbit coupling gap in graphene: a possible indication of a topological state,” *Physical Review Letters*, vol. 122, no. 4, p. 046403, 2019. 4
- [24] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas, „Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 15, p. 155426, 2006. 4
- [25] J.-S. Jeong and H.-W. Lee, „Curvature-enhanced spin-orbit coupling in a carbon nanotube,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 7, p. 075409, 2009. 4
- [26] Y.-T. Zhang and F. Zhai, „Strain enhanced spin polarization in graphene with rashba spin-orbit coupling and exchange effects,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 3, p. 033705, 2012. 4

- [27] A. Avsar, J. Y. Tan, T. Taychatanapat, J. Balakrishnan, G. Koon, Y. Yeo, J. Lahiri, A. Carvalho, A. Rodin, E. O'Farrell, *et al.*, „Spin-orbit proximity effect in graphene,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2014. 4, 42
- [28] J. Zhou, Q. Liang, and J. Dong, „Enhanced spin-orbit coupling in hydrogenated and fluorinated graphene,” *Carbon*, vol. 48, no. 5, pp. 1405–1409, 2010. 4
- [29] M. J. Schmidt and D. Loss, „Edge states and enhanced spin-orbit interaction at graphene/graphane interfaces,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 16, p. 165439, 2010. 4
- [30] D. J. Griffiths and D. F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2018. 4, 8
- [31] E. U. Condon and G. H. Shortley, „The theory of atomic spectra,” 1935. 4
- [32] A. David, P. Rakytá, A. Kormányos, and G. Burkard, „Induced spin-orbit coupling in twisted graphene-transition metal dichalcogenide heterobilayers: Twistronics meets spintronics,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 8, p. 085412, 2019. 4
- [33] E. Gibney, „Surprise graphene discovery could unlock secrets of superconductivity,” *Nature*, vol. 555, no. 7695, 2018. 4
- [34] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, „Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices,” *Nature*, vol. 556, no. 7699, p. 43, 2018. 4
- [35] S. Carr, D. Massatt, S. Fang, P. Cazeaux, M. Luskin, and E. Kaxiras, „Twistronics: Manipulating the electronic properties of two-dimensional layered structures through their twist angle,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 7, p. 075420, 2017. 4
- [36] F. Razavi, G. Gross, H.-U. Habermeier, O. Lebedev, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, and A. Vigliante, „Epitaxial strain induced metal insulator transition in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 2, pp. 155–157, 2000. 5
- [37] X. Zhou, J. Kalikka, X. Ji, L. Wu, Z. Song, and R. E. Simpson, „Phase-change memory materials by design: A strain engineering approach,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 15, pp. 3007–3016, 2016. 5
- [38] J. Kalikka, X. Zhou, E. Dilcher, S. Wall, J. Li, and R. E. Simpson, „Strain-engineered diffusive atomic switching in two-dimensional crystals,” *Nature communications*, vol. 7, p. 11983, 2016. 5
- [39] A. Chen, J.-M. Hu, P. Lu, T. Yang, W. Zhang, L. Li, T. Ahmed, E. Enriquez, M. Weigand, Q. Su, *et al.*, „Role of scaffold network in controlling strain and functionalities of nanocomposite films,” *Science advances*, vol. 2, no. 6, p. e1600245, 2016. 5
- [40] A. Lahiri, T. Abinandanan, M. Gururajan, and S. Bhattacharyya, „Effect of epitaxial strain on phase separation in thin films,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 94, no. 11, pp. 702–707, 2014. 5
- [41] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. Saunders College, PhiladelphiaWeyl,Nachr.Akad.Wiss.110(1911)., 1976. 7

- [42] E. Schrödinger, „An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Physical Review*, vol. 28, no. 6, p. 1049, 1926. 8
- [43] M. Born and R. Oppenheimer, „Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927. 9
- [44] F. Bloch, „Quantum mechanics of electrons in crystal lattices,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, pp. 555–600, 1928. 9, 10
- [45] G. H. Wannier, „Dynamics of band electrons in electric and magnetic fields,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 34, no. 4, p. 645, 1962. 9
- [46] J. C. Slater and G. F. Koster, „Simplified LCAO method for the periodic potential problem,” *Physical Review*, vol. 94, no. 6, p. 1498, 1954. 10, 72
- [47] D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Mascicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, *et al.*, „Experimental review of graphene,” *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2012, 2012. 12
- [48] V. A. Dixit and Y. Y. Singh, „How much aromatic are naphthalene and graphene?,” *Computational and Theoretical Chemistry*, p. 112504, 2019. 12
- [49] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejon, „Tight-binding description of graphene,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 3, p. 035412, 2002. 13
- [50] C. Bena and G. Montambaux, „Remarks on the tight-binding model of graphene,” *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 9, p. 095003, 2009. 13
- [51] E. Spiegel and C. O’Donnell, *Incidence algebras*, vol. 206. CRC Press, 1997. 14
- [52] F. Haake, „Quantum signatures of chaos,” in *Quantum Coherence in Mesoscopic Systems*, pp. 583–595, Springer, 1991. 15
- [53] I. N. Bronshtein and K. A. Semendyayev, *Handbook of mathematics*. Springer Science & Business Media, 2013. 17
- [54] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004. 19, 21, 23
- [55] P. Hohenberg and W. Kohn, „Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964. 19
- [56] W. Kohn and L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965. 19
- [57] E. Engel and R. M. Dreizler, *Density functional theory*. Springer, 2013. 19
- [58] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015. 19
- [59] J.-L. Calais, „Density-functional theory of atoms and molecules,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 47, no. 1, pp. 101–101, 1993. 19

- [60] P. A. Dirac, „Note on exchange phenomena in the thomas atom,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, pp. 376–385, Cambridge University Press, 1930. 22
- [61] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, „Correlation energy of an electron gas at high density,” *Physical Review*, vol. 106, no. 2, p. 364, 1957. 22
- [62] D. M. Ceperley and B. Alder, „Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980. 23
- [63] L. A. Cole and J. P. Perdew, „Calculated electron affinities of the elements,” *Physical Review A*, vol. 25, pp. 1265–1271, 1982. 23
- [64] J. P. Perdew and A. Zunger, „Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981. 23
- [65] J. S. Arellano, L. M. Molina, A. Rubio, M. J. López, and J. Alonso, „Interaction of molecular and atomic hydrogen with (5, 5) and (6, 6) single-wall carbon nanotubes,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 5, pp. 2281–2288, 2002. 23
- [66] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, „Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996. 24, 46
- [67] W. E. Arnoldi, „The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem,” *Quarterly of applied mathematics*, vol. 9, no. 1, pp. 17–29, 1951. 24
- [68] E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, „The SIESTA method; developments and applicability,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 6, p. 064208, 2008. 25
- [69] L. Fernández-Seivane, M. A. Oliveira, S. Sanvito, and J. Ferrer, „On-site approximation for spin–orbit coupling in linear combination of atomic orbitals density functional methods,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 34, pp. 7999–8013, 2006. 25
- [70] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal, „The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002. 25
- [71] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, „Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, pp. 1494–1497, 1979. 25
- [72] N. Troullier and J. L. Martins, „Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical Review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991. 26
- [73] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, „Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems,” *Physical Review B*, vol. 40, pp. 3979–3995, 1989. 26
- [74] P. H. Meijer, „Kamerlingh onnes and the discovery of superconductivity,” *American Journal of Physics*, vol. 62, no. 12, pp. 1105–1108, 1994. 27

- [75] J. E. Avron, D. Osadchy, and R. Seiler, „A topological look at the quantum hall effect,” *Physics Today*, vol. 56, no. 8, pp. 38–42, 2003. 28, 29
- [76] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, „New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 6, p. 494, 1980. 28
- [77] M. Paalanen, D. Tsui, and A. Gossard, „Quantized hall effect at low temperatures,” *Physical Review B*, vol. 25, no. 8, p. 5566, 1982. 28
- [78] T. Ando, „Theory of quantum transport in a two-dimensional electron system under magnetic fields. III. many-site approximation,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 37, no. 3, pp. 622–630, 1974. 28
- [79] R. B. Laughlin, „Quantized hall conductivity in two dimensions,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5632, 1981. 28
- [80] Y. Aharonov and D. Bohm, „Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory,” *Physical Review*, vol. 115, no. 3, p. 485, 1959. 29
- [81] M. V. Berry, „Quantal phase factors accompanying adiabatic changes,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 392, no. 1802, pp. 45–57, 1984. 29
- [82] M. Berry, „Anticipations of the geometric phase,” *Physics Today*, vol. 43, no. 12, pp. 34–40, 1990. 29
- [83] F. D. M. Haldane, „Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the" parity anomaly",” *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 18, p. 2015, 1988. 30, 33
- [84] C. Kane and E. Mele, „ \mathbb{Z}_2 topological order and the quantum spin hall effect,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 14, p. 146802, 2005. 30
- [85] J. E. Moore and L. Balents, „Topological invariants of time-reversal-invariant band structures,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 12, p. 121306, 2007. 30
- [86] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, „Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells,” *Science*, vol. 314, no. 5806, pp. 1757–1761, 2006. 30
- [87] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, „Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells,” *Science*, vol. 318, no. 5851, pp. 766–770, 2007. 30, 36
- [88] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, „Quantized Hall conductance in a two-dimensional periodic potential,” *Physical Review Letters*, vol. 49, no. 6, p. 405, 1982. 33
- [89] M. Z. Hasan and C. L. Kane, „*Colloquium* : Topological insulators,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, 2010. 34
- [90] R. Yu, X. L. Qi, A. Bernevig, Z. Fang, and X. Dai, „Equivalent expression of \mathbb{Z}_2 topological invariant for band insulators using the non-abelian Berry connection,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 7, p. 075119, 2011. 36

- [91] T. Fukui, Y. Hatsugai, and H. Suzuki, „Chern numbers in discretized Brillouin zone: efficient method of computing (spin) hall conductances,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 74, no. 6, pp. 1674–1677, 2005. 37, 38
- [92] T. Fukui and Y. Hatsugai, „Quantum spin hall effect in three dimensional materials: Lattice computation of \mathbb{Z}_2 topological invariants and its application to Bi and Sb,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 76, no. 5, pp. 053702–053702, 2007. 37, 38
- [93] L. Fu and C. L. Kane, „Time reversal polarization and a \mathbb{Z}_2 adiabatic spin pump,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 19, p. 195312, 2006. 37
- [94] L. Oroszlány, J. Ferrer, A. Deák, L. Udvardi, and L. Szunyogh, „Exchange interactions from a nonorthogonal basis set: From bulk ferromagnets to the magnetism in low-dimensional graphene systems,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 22, p. 224412, 2019. 38
- [95] L. Chen, Z. Wang, and F. Liu, „Robustness of two-dimensional topological insulator states in bilayer bismuth against strain and electrical field,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 23, p. 235420, 2013. 39
- [96] D. Wickramaratne, L. Weston, and C. G. Van de Walle, „Monolayer to bulk properties of hexagonal boron nitride,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 44, pp. 25524–25529, 2018. 40
- [97] L. Kou, F. Hu, B. Yan, T. Wehling, C. Felser, T. Frauenheim, and C. Chen, „Proximity enhanced quantum spin hall state in graphene,” *Carbon*, vol. 87, pp. 418–423, 2015. 42
- [98] B. Fülöp, Z. Tajkov, J. Pető, P. Kun, J. Koltai, L. Oroszlány, E. Tóvári, H. Murakawa, Y. Tokura, S. Bordács, *et al.*, „Exfoliation of single layer bity flakes,” *2D Materials*, vol. 5, no. 3, p. 031013, 2018. 42, 49
- [99] M. S. Bahramy, R. Arita, and N. Nagaosa, „Origin of giant bulk Rashba splitting: Application to BiTeI,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 4, p. 041202, 2011. 43
- [100] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, R. V. Shpanchenko, and B. A. Popovkin, „Crystal Structures of Bismuth Tellurohalides BiTeX (X = Cl, Br, I) from X-Ray Powder Diffraction Data,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 114, no. 2, pp. 379–384, 1995. 43, 47
- [101] K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose, and Y. Tokura, „Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI,” *Nature Materials*, vol. 10, no. 7, pp. 521–526, 2011. 43, 45
- [102] E. Rashba and V. Sheka, „Symmetry of energy bands in crystals of wurtzite type ii. symmetry of bands with spin-orbit interaction included,” *New Journal of Physics*, vol. 17, no. 1, p. 050202, 1959. 43
- [103] W. Pauli, „Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons,” in *Wolfgang Pauli*, pp. 282–305, Springer, 1988. 43

- [104] P. Rivero, V. M. García-Suárez, D. Pereñíguez, K. Utt, Y. Yang, L. Bellaiche, K. Park, J. Ferrer, and S. Barraza-Lopez, „Systematic pseudopotentials from reference eigenvalue sets for DFT calculations,” *Computational Materials Science*, vol. 98, pp. 372–389, 2015. 46, 67
- [105] L. Kou, S.-C. Wu, C. Felser, T. Frauenheim, C. Chen, and B. Yan, „Robust 2D Topological Insulators in van der Waals Heterostructures,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10448–10454, 2014. 48, 53, 54, 57
- [106] G. Kresse and J. Hafner, „Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 1, p. 558, 1993. 50
- [107] G. Kresse and J. Furthmüller, „Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Physical review B*, vol. 54, no. 16, p. 11169, 1996. 50
- [108] R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, „Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 15, p. 155406, 2004. 50
- [109] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, „A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010. 50
- [110] P. Nemes-Incze, G. Kukucska, J. Koltai, J. Kürti, C. Hwang, L. Tapasztó, and L. P. Biró, „Preparing local strain patterns in graphene by atomic force microscope based indentation,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, 2017. 52
- [111] A. Castellanos-Gomez, R. Roldán, E. Cappelluti, M. Buscema, F. Guinea, H. S. J. van der Zant, and G. A. Steele, „Local Strain Engineering in Atomically Thin MoS₂,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 11, pp. 5361–5366, 2013. 52
- [112] M. Goldsche, J. Sonntag, T. Khodkov, G. J. Verbiest, S. Reichardt, C. Neumann, T. Ouaj, N. von den Driesch, D. Buca, and C. Stampfer, „Tailoring mechanically tunable strain fields in graphene,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 3, pp. 1707–1713, 2018. PMID: 29425440. 52
- [113] Y. Jiang, J. Mao, J. Duan, X. Lai, K. Watanabe, T. Taniguchi, and E. Y. Andrei, „Visualizing strain-induced pseudomagnetic fields in graphene through an hBN magnifying glass,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 5, pp. 2839–2843, 2017. 52
- [114] J. Martín-Sánchez, R. Trotta, A. Mariscal, R. Serna, G. Piredda, S. Stroj, J. Edlinger, C. Schimpf, J. Aberl, T. Lettner, J. Wildmann, H. Huang, X. Yuan, D. Ziss, J. Stangl, and A. Rastelli, „Strain-tuning of the optical properties of semiconductor nanomaterials by integration onto piezoelectric actuators,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 33, no. 1, p. 013001, 2017. 52
- [115] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, „Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008. 53
- [116] S. V. Eremeev, S. S. Tsirkin, I. A. Nechaev, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, „New generation of two-dimensional spintronic systems realized by coupling of rashba and dirac fermions,” *Scientific Reports*, vol. 5, p. 12819, 2015. 57

- [117] W. Fan, X. Zhu, F. Ke, Y. Chen, K. Dong, J. Ji, B. Chen, S. Tongay, J. W. Ager, K. Liu, H. Su, and J. Wu, „Vibrational spectrum renormalization by enforced coupling across the van der Waals gap between MoS₂ and WS₂ monolayers,” *Physical Review B*, vol. 92, p. 241408, 2015. 59
- [118] G. Vecchi, V. Giannini, and J. Gómez Rivas, „Surface modes in plasmonic crystals induced by diffractive coupling of nanoantennas,” *Physical Review B*, vol. 80, p. 201401, 2009. 59
- [119] A. K. Kleppe, M. Amboage, and A. P. Jephcoat, „New high-pressure van der waals compound Kr(H₂)₄ discovered in the krypton-hydrogen binary system,” *Scientific Reports*, vol. 4, p. 4989, 2014. 59
- [120] S. Fiedler, T. Bathon, S. V. Eremeev, O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, E. V. Chulkov, P. Sessi, H. Bentmann, M. Bode, and F. Reinert, „Termination-dependent surface properties in the giant-rashba semiconductors BiTeX (X= Cl, Br, I),” *Physical Review B*, vol. 92, no. 23, p. 235430, 2015. 60
- [121] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, and P. Kim, „Tuning the graphene work function by electric field effect,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 10, pp. 3430–3434, 2009. 60
- [122] R. Winkler, *Spin–Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*. Springer Tracts in Modern Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2003. 61
- [123] C. Gutiérrez, C.-J. Kim, L. Brown, T. Schiros, D. Nordlund, E. B. Lochocki, K. M. Shen, J. Park, and A. N. Pasupathy, „Imaging chiral symmetry breaking from Kekulé bond order in graphene,” *Nature Physics*, vol. 12, no. 10, pp. 950–958, 2016. 64
- [124] P. E. Turchi, A. Gonis, and L. Colombo, „Tight-binding approach to computational materials science, symposium held december 1-3, 1997, boston, massachusetts, usa. volume 491,” tech. rep., MATERIALS RESEARCH SOCIETY WARRENDALE PA, 1998. 66
- [125] V. M. Pereira, A. C. Neto, and N. Peres, „Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 4, p. 045401, 2009. 66, 67, 72
- [126] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, „The electronic properties of graphene,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009. 66
- [127] M. Oliva-Leyva and G. G. Naumis, „Understanding electron behavior in strained graphene as a reciprocal space distortion,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 8, p. 085430, 2013. 71
- [128] E. Andrade, R. Carrillo-Bastos, and G. G. Naumis, „Valley engineering by strain in Kekulé-distorted graphene,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 3, p. 035411, 2019. 71, 77, 79, 81, 85
- [129] H. Suzuura and T. Ando, „Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes,” *Physical review B*, vol. 65, no. 23, p. 235412, 2002. 71
- [130] J. L. Manes, „Symmetry-based approach to electron-phonon interactions in graphene,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 4, p. 045430, 2007. 71
- [131] M. A. Vozmediano, M. Katsnelson, and F. Guinea, „Gauge fields in graphene,” *Physics Reports*, vol. 496, no. 4-5, pp. 109–148, 2010. 71, 79

- [132] L. D. Landau, A. Kosevich, L. P. Pitaevskii, and E. M. Lifshitz, „Theory of elasticity,” 1986. 72
- [133] O. Blakslee, D. Proctor, E. Seldin, G. Spence, and T. Weng, „Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite,” *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 8, pp. 3373–3382, 1970. 72
- [134] D. A. Papaconstantopoulos, M. J. Mehl, S. C. Erwin, and M. R. Pederson, „Tight-binding hamiltonians for carbon and silicon,” *MRS Proceedings*, vol. 491, p. 221, 1997. 72
- [135] F. Kekulé, „Studies on aromatic compounds,” *Annalen der Chemie Und Pharmacial, Leipzig*, vol. 137, pp. 129–196, 1865. 74
- [136] L. González-Árraga, F. Guinea, and P. San-Jose, „Modulation of kekulé adatom ordering due to strain in graphene,” *Physical Review B*, vol. 97, p. 165430, 2018. 77
- [137] G. G. Naumis, S. Barraza-Lopez, M. Oliva-Leyva, and H. Terrones, „Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2D materials: a review,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 80, no. 9, p. 096501, 2017. 85

ADATLAP

a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához*

I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: Tajkov Zoltán

MTMT-azonosító: 10057720

A doktori értekezés címe és alcíme: Kétdimenziós hibrid nanorendszerek elméleti vizsgálata

DOI-azonosító⁴⁶: 10.15476/ELTE.2020.184

A doktori iskola neve: Fizika Doktori Iskola

A doktori iskolán belüli doktori program neve: Statisztikus fizika, biológiai fizika és kvantumrendszerek fizikája program

A témavezető neve és tudományos fokozata: Koltai János, PhD. és Oroszlány László, PhD.

A témavezető munkahelye: ELTE TTK Fizikai Intézet, Biológiai Fizika Tanszék és ELTE TTK Fizikai Intézet, Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék

II. Nyilatkozatok

1. A doktori értekezés szerzőjeként

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi kar Dékáni Hivatal Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportjának ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (*dátum*)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.

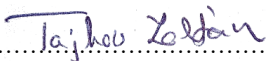
2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: Budapest, 2020. 11. 05.


.....
a doktori értekezés szerzőjének aláírása

*ELTE SZMSZ SZMR 12. sz. melléklet