

# Idegen atomok hatása a grafén vezetőképességére

Oroszlány László

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék

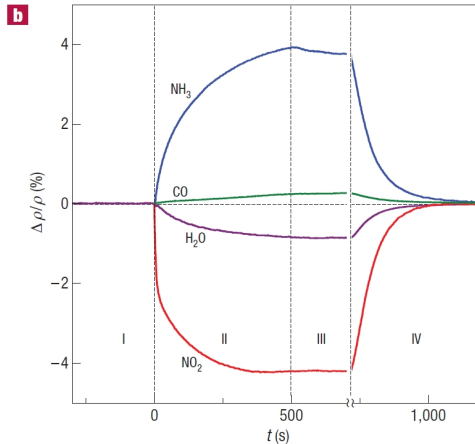
Mafihe Tisk'11

# Vázlat

- 1 Kísérleti eredmények
  - Kémiai szennyezők hatása a Fermi-energiára
  - A vezetőképesség asszimmetriája
- 2 Elméleti módszerek
  - Boltzmann-egyenlet és a vezetőképesség
  - Egy kis sűrűségfüggvény-elmélet
  - A szennyezők modellezése
- 3 Elméleti számítások

# Kísérleti eredmények-I

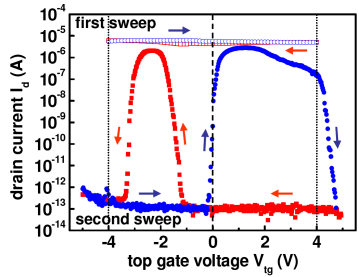
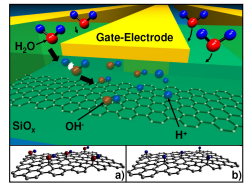
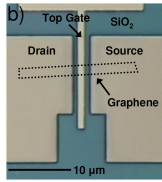
## A szennyezők hatása a kémiai potenciálra



F. Schedin et al. Nature Materials **6**, 652(2007)

# Kísérleti eredmények-II

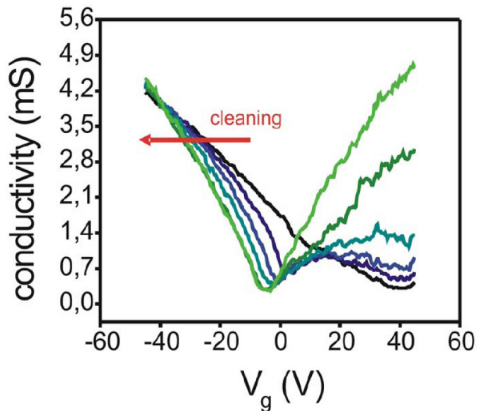
## Pizkos minták vezetőképességének asszimmetriája



T. Echtermeyer et al. arXiv:0712.2026v1

# Kísérleti eredmények-II

## Pizkos minták vezetőképességének asszimmetriája



A. Barreiro et al. Appl. Phys. Lett. **92**, 123507 (2008)

# A Boltzmann-egyenlet

A  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)d^d r d^d k$  mennyiség annak a valószínűsége, hogy egy részecske az  $r$  és  $k$  által meghatározott fázistér-fogat-elemben van a  $t$  időpillanatban.

Boltzmann-egyenlet:

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \partial_t f + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = C[f(\vec{r}, \vec{k}, t)].$$

Homogén rendszer esetén gyenge elektromos térben:

$$\frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) = C[f(\vec{k})]$$

# A relaxációs idő

Relaxációs idő közelítésben az ütközési integrált a

$$C[f(\vec{k})] = -\frac{w(\vec{k})}{\tau_{\vec{k}}}$$

alakban keressük, ahol  $f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon(\vec{k})) + w(\vec{k})$ . Ez definiálja a  $\tau_{\vec{k}}$  teljes relaxációs időt.

# A relaxációs idő

Relaxációs idő közelítésben az ütközési integrált a

$$C[f(\vec{k})] = -\frac{w(\vec{k})}{\tau_{\vec{k}}}$$

alakban keressük, ahol  $f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon(\vec{k})) + w(\vec{k})$ . Ez definiálja a  $\tau_{\vec{k}}$  teljes relaxációs időt.

A teljes relaxációs idő előáll a rendszerben jelenlévő relaxáló effektusok járulékaként:

$$\tau_{\vec{k}}^{-1} = \sum_i \left(\tau_{\vec{k}}^i\right)^{-1}.$$



# A relaxációs idő

Relaxációs idő közelítésben az ütközési integrált a

$$C[f(\vec{k})] = -\frac{w(\vec{k})}{\tau_{\vec{k}}}$$

alakban keressük, ahol  $f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon(\vec{k})) + w(\vec{k})$ . Ez definiálja a  $\tau_{\vec{k}}$  teljes relaxációs időt.

A teljes relaxációs idő előáll a rendszerben jelenlévő relaxáló effektusok járulékaként:

$$\tau_{\vec{k}}^{-1} = \sum_i \left(\tau_{\vec{k}}^i\right)^{-1}.$$

A relaxációs idő az átmeneti valószínűséggel áll kapcsolatban!

$$\tau_{\vec{k}}^{-1} = \sum_{\vec{k}'} P(\varepsilon_{\vec{k}'})$$

# Vezetőképesség

A Boltzmann-egyenlet  $\vec{E}$ -ben lineáris része relaxációs idő közelítésben:

$$-e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \partial_{\varepsilon} f_0(\varepsilon) = \frac{w(\vec{k})}{\tau_{\vec{k}}} \quad \xrightarrow{T=0} \quad w(\vec{k}) = e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} \delta(E_F - \varepsilon_{\vec{k}})$$

# Vezetőképesség

A Boltzmann-egyenlet  $\vec{E}$ -ben lineáris része relaxációs idő közelítésben:

$$-e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \partial_{\epsilon} f_0(\epsilon) = \frac{w(\vec{k})}{\tau_{\vec{k}}} \quad \xrightarrow{T=0} \quad w(\vec{k}) = e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} \delta(E_F - \epsilon_{\vec{k}})$$

A  $\vec{j} = \frac{e}{\Omega} \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} f(\vec{k})$  áramsűrűséghez csak  $w(\vec{k})$  ad járulékot!

$$\vec{j} = (e/\Omega) \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left[ e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} \delta(E_F - \epsilon_{\vec{k}}) \right]$$

# Vezetőképesség

A Boltzmann-egyenlet  $\vec{E}$ -ben lineáris része relaxációs idő közelítésben:

$$-e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \partial_{\epsilon} f_0(\epsilon) = \frac{w(\vec{k})}{\tau_{\vec{k}}} \quad \xrightarrow{T=0} \quad w(\vec{k}) = e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} \delta(E_F - \epsilon_{\vec{k}})$$

A  $\vec{j} = \frac{e}{\Omega} \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} f(\vec{k})$  áramsűrűséghez csak  $w(\vec{k})$  ad járulékot!

$$\vec{j} = (e/\Omega) \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left[ e\vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} \delta(E_F - \epsilon_{\vec{k}}) \right]$$

A vezetőképesség előáll, mint a tér és az áram arányossági tényezője:

$$\sigma = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \langle v \rangle_s \tau_F$$

## Az elektronikus soktetst probléma

$$H = \overbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}^{\text{rendszer specifikus}}$$

## Az elektronikus soktetst probléma

$$H = \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{rendszer specifikus}} - \underbrace{\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{univerzális}}$$

## Az elektronikus soktettst probléma

$$H = \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{rendszer specifikus}} - \underbrace{\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{univerzális}}$$

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$$

## Az elektronikus soktetst probléma

$$H = \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{rendszer specifikus}} \\
 \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{univerzális}}$$

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots)$$

Az egyetlen kis paraméter  $m_e/m_j$ . Az ionok sokkal lassabban reagálnak mint az elektronok. Az elektronok kvantumosak, az ionok klasszikusak. Ez a Born–Oppenheimer-közelítés.



## Hohenberg-Kohn, az ötlet

- A  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots)$  hullámfüggvény általában kezelhetetlenül sok szabadsági fokot tartalmaz.

## Hohenberg-Kohn, az ötlet

- A  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots)$  hullámfüggvény általában kezelhetetlenül sok szabadsági fokot tartalmaz.
- Az  $n(\vec{r})$  elektron sűrűség jóval kevesebb szabadsági fokot tartalmaz. Ez jóval könnyebben átlátható elmélethez vezet.

# Hohenberg-Kohn, az ötlet

- A  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots)$  hullámfüggvény általában kezelhetetlenül sok szabadsági fokot tartalmaz.
- Az  $n(\vec{r})$  elektron sűrűség jóval kevesebb szabadsági fokot tartalmaz. Ez jóval könnyebben átlátható elmélethez vezet.

A sűrűség definíciója

$$n(\vec{r}) = \frac{\int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_i \dots |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_i \dots)|^2}{\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_i \dots |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_i \dots)|^2}$$

# Hohenberg-Kohn tételek

## H-K I:

Egy külső  $V_{ext}(\vec{r})$  potenciálban mozgó kölcsönható részecskék tetszőleges rendszerének alapállapot  $n_0(\vec{r})$  sűrűsége egyértelmű kapcsolatban áll a külső potenciállal. Tehát egyensúlyban minden fizikai mennyiséget meghatároz az alapállapot sűrűsége.

$$V_{ext}(\vec{r}) \iff n_0(\vec{r})$$

# Hohenberg-Kohn tételek

## H-K I:

Egy külső  $V_{ext}(\vec{r})$  potenciálban mozgó kölcsönható részecskék tetszőleges rendszerének alapállapotú  $n_0(\vec{r})$  sűrűsége egyértelmű kapcsolatban áll a külső potenciállal. Tehát egyensúlyban minden fizikai mennyiséget meghatároz az alapállapotú sűrűség.

$$V_{ext}(\vec{r}) \iff n_0(\vec{r})$$

## H-K II:

Definiálható egy  $E[n]$  funkcionálja a sűrűségnek mely tetszőleges külső potenciálra érvényes. Egy adott  $V_{ext}(\vec{r})$  külső potenciálra az  $E[n]$  funkcionált a kölcsönható rendszer alapállapotú  $n_0(\vec{r})$  sűrűsége globálisan minimalizálja.  $\delta E[n]_{n_0} = 0$

# Kohn-Sham ansatz

## K-S:

Egy kölcsönható rendszer alapállapotú sűrűsége reprezentálható egy nem kölcsönható rendszer alapállapotú sűrűségével, mely egy effektív (a sűrűségtől függő) potenciálban mozog.

# Kohn-Sham ansatz

## K-S:

Egy kölcsönható rendszer alapállapotú sűrűsége reprezentálható egy nem kölcsönható rendszer alapállapotú sűrűségével, mely egy effektív (a sűrűségtől függő) potenciálban mozog.

Tehát a bonyolult soktestprobléma

$$H = H_{kin} + V_{ext} + V_{int},$$

# Kohn-Sham ansatz

## K-S:

Egy kölcsönható rendszer alapállapotú sűrűsége reprezentálható egy nem kölcsönható rendszer alapállapotú sűrűségével, mely egy effektív (a sűrűségtől függő) potenciálban mozog.

Tehát a bonyolult soktestprobléma

$$H = H_{kin} + V_{ext} + V_{int},$$

helyett az egyszerű

$$H^{KS} = H_{kin} + V_{eff}[n]$$

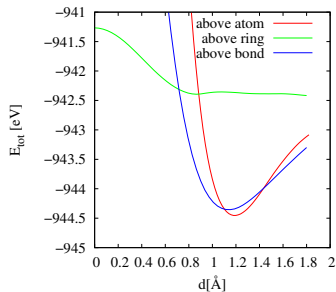
egyrészecskés problémát oldjuk meg. Minden bonyodalom a  $V_{eff}[n]$ -en keresztül jelenik meg.

Phys. Rev. **140** A1133 (1965)



# Egyetlen szennyező atom

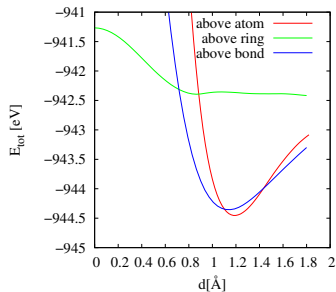
## DFT számítások eredménye



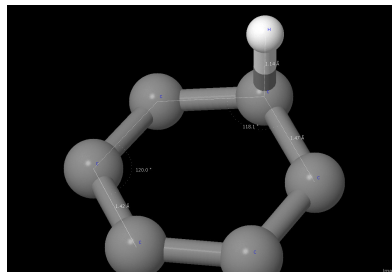
$H^+$  adszorbens energetikája

# Egyetlen szennyező atom

## DFT számítások eredménye



$H^+$  adszorbens energetikája



Relaxált  $H^+$  szennyező

# Vezetőképesség

## Egyetlen szennyező járuléka

$$\text{Boltzmann-elmélet: } \sigma = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \langle v \rangle_s T_F$$

# Vezetőképesség

## Egyetlen szennyező járuléka

$$\text{Boltzmann-elmélet: } \sigma = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \langle v \rangle_s TF$$

$$v_p = \frac{\gamma_i^2}{E - \varepsilon_i} c_{\alpha_p}^+ c_{\alpha_p} \xrightarrow{FBA} t_0 = \frac{\gamma_i^2}{E - \varepsilon_i - \gamma_i^2 g_0}$$

# Vezetőképesség

## Egyetlen szennyező járuléka

$$\text{Boltzmann-elmélet: } \sigma = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \langle v \rangle_s \tau_F$$

$$v_p = \frac{\gamma_i^2}{E - \varepsilon_i} c_{\alpha_p}^+ c_{\alpha_p} \xrightarrow{\text{FBA}} t_0 = \frac{\gamma_i^2}{E - \varepsilon_i - \gamma_i^2 g_0}$$



Rendezetlenség átlagolás



$$\tau_F^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\langle v^{-1} \rangle_s}{\hbar\Omega} n_i |t_0|^2$$

# Vezetőképesség

## Egyetlen szennyező járuléka

$$\text{Boltzmann-elmélet: } \sigma = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \langle v \rangle_S \tau_F$$

$$v_p = \frac{\gamma_i^2}{E - \varepsilon_i} c_{\alpha_p}^+ c_{\alpha_p} \xrightarrow{\text{FBA}} t_0 = \frac{\gamma_i^2}{E - \varepsilon_i - \gamma_i^2 g_0}$$

$$\sigma = g_s \frac{e^2}{h} \frac{\hbar^2}{n_i |t_0|^2} \frac{\langle v \rangle_S}{\langle v^{-1} \rangle_S}$$



Rendezetlenség átlagolás



$$\tau_F^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\langle v^{-1} \rangle_S}{\hbar\Omega} n_i |t_0|^2$$

# Vezetőképesség

Egyetlen szennyező járuléka

$$\text{Boltzmann-elmélet: } \sigma = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \langle v \rangle_S \tau_F$$

$$v_p = \frac{\gamma_i^2}{E - \varepsilon_i} c_{\alpha_p}^+ c_{\alpha_p} \xrightarrow{\text{FBA}} t_0 = \frac{\gamma_i^2}{E - \varepsilon_i - \gamma_i^2 g_0}$$



Rendezetlenség átlagolás



$$\tau_F^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\langle v^{-1} \rangle_S}{\hbar\Omega} n_i |t_0|^2$$

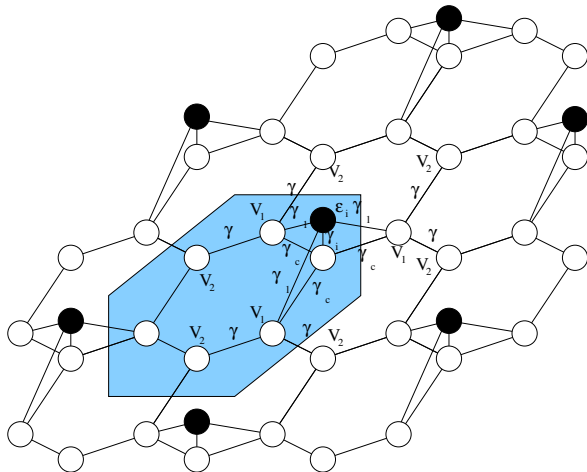
$$\sigma = g_s \frac{e^2}{h} \frac{\hbar^2}{n_i |t_0|^2} \frac{\langle v \rangle_S}{\langle v^{-1} \rangle_S}$$

$t_0$  rezonáns struktúrával  
 rendelkezik:

$$|t_0(E)|^2 = \frac{\gamma_i^4}{[E - \varepsilon_i - \gamma_i^2 R(E)]^2 + \gamma_i^2 \pi^2 \rho(E)^2}$$

# Paraméterek kinyerése DFT-ből

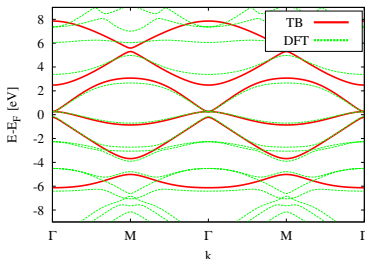
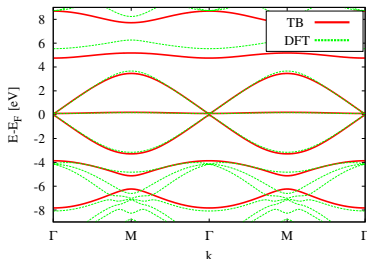
## Effektív szoroskötésű paraméterek definíciója





# Paraméterek kinyerése DFT-ből

## $H^+$ és $OH^-$ szennyezők vizsgálata



A releváns paraméterek  $a\gamma_i$  és  $\varepsilon_i$ !

$$H^+: \varepsilon_i = 0.66\gamma, \gamma_i = 2.2\gamma$$

$$OH^-: \varepsilon_i = -2.90\gamma, \gamma_i = 2.3\gamma$$

# Vezetőképesség

## Elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítása

Lokalizált töltések járuléka:

$$\tau_I^{-1} = \frac{n_l \beta \gamma^2}{\hbar |E|}$$

# Vezetőképesség

Elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítása

Lokalizált töltések járuléka:

$$\tau_l^{-1} = \frac{n_l \beta \gamma^2}{\hbar |E|}$$

Kombinált vezetőképesség:

$$\sigma = \frac{2\pi\sqrt{3}}{n_l \beta} \frac{g_s e^2}{h} \left( x \left| \frac{t_0(n_e)}{\gamma} \right|^2 + n_e^{-1} \right)^{-1}$$

$$x = (2\pi/\beta)(n_i/n_l)$$

# Vezetőképesség

Elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítása

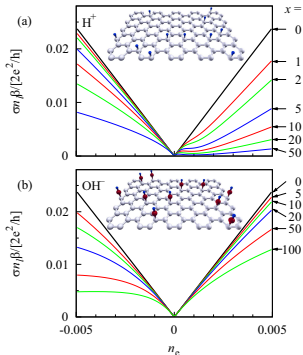
Lokalizált töltések járuléka:

$$\tau_I^{-1} = \frac{n_I \beta \gamma^2}{\hbar |E|}$$

Kombinált vezetőképesség:

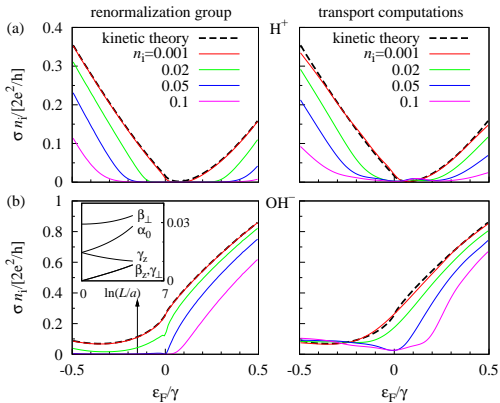
$$\sigma = \frac{2\pi\sqrt{3}}{n_I \beta} \frac{g_s e^2}{h} \left( x \left| \frac{t_0(n_e)}{\gamma} \right|^2 + n_e^{-1} \right)^{-1}$$

$$x = (2\pi/\beta)(n_i/n_I)$$



# Vezetőképesség

## Magas koncentráció határeset



# Köszönetnyilvánítás

Lancaster University:

- John P. Robinson
- Henning Schomerus
- Vladimir I. Falko
- Colin Lambert

ELTE

- Cserti József

Referencia:

Phys. Rev. Lett. **101**, 196803 (2009)