

# Treball de Fi de Grau en Física

---

## Fonons i espectroscòpia Raman en semiconductors bidimensionals

AGOST de 2021

Alumne/a: Casimiro Victoria Castillo

Tutor/a (1): Alberto García Cristóbal

Tutor/a (2): Alejandro Molina Sanchez

## Resum / Abstract

este no és el resum, sols un resum copiat Els materials bidimensionals (2D) com el grafè són de gran interès tant per les seues propietats físiques exclusives com per les seues aplicacions potencials. L'estudi de la dinàmica de la xarxa cristal·lina (*fonons*) d'estos materials és un requisit previ per entendre la seua estabilitat estructural i propietats tèrmiques, així com les seues propietats de transport i òptiques.

Este Treball de Fi de Grau consisteix en la computació dels modes vibracionals de materials semiconductors 2D y la seua correlació amb els observables rellevants per a la interpretació dels experiments de dispersió de la llum.

*Abstract...este no és el resum, sols un resum copiat The long-range character of the dynamical matrix limits the validity of force-constant approaches that take only interaction with few neighboring atoms into account. However, by fitting the force-constants to the ab initio dispersion relation, we show that the popular 4th-nearest-neighbor force-constant approach yields an excellent fit for the low frequency modes and a moderately good fit (with a maximum deviation of 6%) for the high-frequency modes [9]*

## 1 Introducció

En este treball s'empra el mètode de constants de força (*FCM* per les seues sigles en anglés, *force constant method*), per descriure la dinàmica reticular de un material bidimensional, el nitrur de bor monocapa, *BN*.

En este model la dinàmica dels àtoms es descriu considerant que cada àtom interacciona amb els del seu entorn fins a un determinat nombre de veïns (els veïns es classifiquen segons la seua distància), caracteritzant les interaccions amb els veïns mitjançant un tensor de constants de forces, una manera visual de representar el model seria considerar que els àtoms estan connectats per molls. Altres mètodes, com els càlculs realitzats a partir de primers principis (*ab initio*) emprant la teoria del funcional densitat (DFT, per les seues sigles en anglés density-functional density) o el mètode de camp de força de valència (*VFF*, valence force field) necessiten temps de càlcul molt més llargs. El mètode de constants de força empra un conjunt reduït de paràmetres que poden ajustar-se a les mesures experimentals o bé, com s'ha fet en este treball, a la relació de dispersió calculada per primers principis, pel mètode de *Density Functional Perturbation Theory* en el present treball. Notem que encara que estem tractant amb un mètode senzill, este ha demostrat que pot proporcionar resultats fiables [9].

Abans d'explicar en detall el mètode emprat en este treball repassem alguns conceptes i aclarim la notació emprada.

### 1.1 Xarxa cristal·lina

Sabem que els àtoms que constitueixen un sòlid cristal·lí estan distribuïts de una manera regular en l'espai, y per descriure esta distribució regular s'empra el concepte matemàtic de *xarxa cristal·lina*, introduït per A. Bravais en 1845: una xarxa cristal·lina es defineix com una distribució discreta i regular de punts (*nucs*) que té sempre la mateixa aparença independentment de quin punt escollim com origen de coordenades.

En el cas que anem a tractar, un cristall bidimensional, la xarxa cristal·lina bidimensional pot generar-se a partir de dos vectors base, de manera que els vectors de posició dels nucs de la xarxa, els vectors de translació cristal·lina, tenen la forma:

$$\mathbf{R}_l = \mathbf{R}_{l_1 l_2} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 \quad (1)$$

on  $l$  es denomina índex del nuc (notem que en la literatura sobre el tema sol emprar-se com a índex la lletra  $n$ , però crec que un índex vectorial especifica millor els nucs). Si tots els nucs de la xarxa tenen índexs enters llavors els vectors base s'anomenen *primitius*.

Els cristalls o *estructures cristal·lines* són distribucions regulars d'àtoms en l'espai de posicions i els podem descriure associant a cadascun dels nucs d'una xarxa cristal·lina en l'espai de posicions un conjunt d'àtoms o base (matemàticament és producte de *convolució* de la base y la xarxa de nucs). En el cas del *BN* tractem amb una base diatòmica, formada per un nucli de bor,  $B$  i un de nitrogen,  $N$ .

En dues dimensions, els paral·lelograms amb els quals podem omplir completament l'espai per translació cristal·lina i que contenen almenys un nuc de la xarxa es coneixen com cel·les unitat. La cel·la unitat més sencilla és la que té per costats el vectors base, i es coneixen com *cel·les de Bravais*.

### 1.1.1 Xarxa recíproca. Primera zona de Brillouin.

Donat un conjunt de vectors base,  $\mathbf{p}_i$ , de la xarxa cristal·lina en l'espai de posicions, la condició:

$$\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j^* = \delta_{ij} \quad (2)$$

on  $\delta_{ij}$  és la delta de Kronecker, defineix un altre conjunt de vectors  $\mathbf{p}_j^*$ , coneguts com vectors recíprocs, i què són els vectors base que defineixen una altra xarxa coneguda com *xarxa recíproca*. Els vectors base recíprocs, i els vectors de translació cristal·lina recíprocs, tenen dimensions de inversa de longitud i es representen en l'*espai recíproc* o de nombres d'ona. *Les xarxes cristal·lines real y recíproca són dues descripcions equivalents del mateix sistema físic: el sòlid cristal·lí* que s'està estudiant.

Podem interpretar que

$$\mathbf{K}_{h_1 h_2} = 2\pi (h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^*) \quad (3)$$

són els vectors de translació cristal·lina que defineixen una xarxa cristal·lina en l'espai  $2\pi$ -recíproc (sòls es diferencia de l'espai recíproc en un factor d'escala  $2\pi$ ). En termes físics, l'espai  $2\pi$ -recíproc és l'*espai de vectors d'ona*  $\mathbf{k}$ , i a falta d'un factors d'escala  $\hbar$ , coincideix amb l'espai de moments  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ .

Cal tenir present que l'espai  $2\pi$ -recíproc és el fonamental en l'estudi dels sòlids cristal·lins, ja que els estats de les partícules i les interaccions físiques de interès es descriuen en l'espai de vectors d'ona,  $\mathbf{k}$ .

**Cel·les de Wigner-Seitz (WS) y primera zona de Brillouin (ZB)** Per descriure la xarxa  $2\pi$ -recíproca, s'emptra el criteri de *Wigner-Seitz*. Las *cel·les de Wigner-Seitz* estan centrades en un nuc de la xarxa i es defineixen com la regió més pròxima a un nuc (el del centre de la cel·la) que a qualsevol altre. Per determinar la seua forma, partim d'un nuc qualsevol com a origen, construïm els segments que uneixen este nuc amb els seus veïns i es tracen els plans que bisecten cadascun d'estos segments: la cel·la de *WS* és la cel·la de menor volum al voltant de l'origen que està delimitada per estos plans (rectes en el caso d'una xarxa bidimensional).

Notem que en l'espai de  $\mathbf{k}$  s'empren cel·les unitat de  $WS$  mentre que en l'espai de posicions sempre empren cel·les unitat de Bravais. La cel·la de  $WS$  de la xarxa  $2\pi$ -recíproca es coneix com **primera zona de Brillouin** (ZB)

## 1.2 Vibracions atòmiques en cristalls

Passem ara a descriure el model emprat per descriure les vibracions dels àtoms del cristall.

### 1.2.1 Model de BORN i VON KARMAN

Els àtoms constituents de un sòlid cristal·lí no estan immòbils sino que vibren al voltant de la seua posició d'equilibri.

En 1912, Born y Von Karman [3] introduïren un model per explicar de la dinàmica cristal·lina, on la idea fonamental es que cada mode normal té l'energia de un oscil·lador de Planck. La dinàmica del sistema es descriu de manera sencilla, no en termes de les vibracions de àtoms individuals, sino en termes de moviments col·lectius en forma de ones viatgeres anomenades vibracions cristal·lines (*lattice vibrations*) per Born. Cada vibració cristal·lina es caracteritza per una freqüència y un vector de ona. La vibració cristal·lina quantitzada, o mode normal, s'anomena fonó per analogia amb el fotó.

### 1.2.2 Aproximació adiabàtica

Moltes propietats físiques dels sòlids poden classificar-se bé com electròniques o bé com vibracionals, segons estiguen determinades pels electrons (de valència) o per les vibracions dels àtoms (nuclis iònics): normalment considerem els nuclis i els electrons com a constituent independents del sòlid, ja que les masses dels electrons i dels nuclis són tan diferents que el moviment dels nuclis és molt més lent que el dels electrons. L'*aproximació adiabàtica*, introduïda per Born i Oppenheimer [2] estableix que els electrons responen de manera pràcticament instantània als desplaçaments atòmics, de manera que el seu estat ve determinat per les posicions atòmiques instantànies, mentre que els àtoms no poden respondre a les ràpides variacions espacials dels electrons: diguem que els electrons segueixen el moviment iònic adiabàticament.

Notem, però, que estem tractant amb una primera aproximació al problema y algunes propietats físiques venen determinades per la interacció entre els electrons y les vibracions atòmiques.

### 1.2.3 Aproximació harmònica

Les vibracions reticulars estan regides per les forces que experimenten els àtoms quan es desplacen de la seua posició d'equilibri. La primera hipòtesi és que cada àtom té una posició d'equilibri en el cristall, que denotem per  $\mathbf{r}_{\mathbf{l},\alpha}^{(0)} = \mathbf{R}_{\mathbf{l}} + \mathbf{d}_{\alpha}$  y considerarem que estos àtoms vibren al voltant d'esta posició d'equilibri,  $\mathbf{r}_{\mathbf{l},\alpha} = \mathbf{r}_{\mathbf{l},\alpha}^{(0)} + \mathbf{u}_{\mathbf{l},\alpha}(t)$ , amb una amplitud menuda (en comparació amb la distància interatòmica) al voltant d'aquesta, de manera que el sòlid es troba en estats que corresponen al que macroscòpicament es coneix com *la regió de comportament elàstic lineal*, on es verifica la llei de Hooke.

Podem per tant aproximar l'energia potencial de interacció pel terme harmònic del seu desenvolupament en sèrie de potències del desplaçament:

Les equacions de moviment en l'aproximació harmònica s'escriuen en la coneguda forma:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{u}}_{\mathbf{l},\alpha}(t) = - \sum_{\mathbf{l}',\alpha'} \Phi_{\alpha,\alpha'}(\mathbf{R}_{\mathbf{l}} - \mathbf{R}_{\mathbf{l}'} ) \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{n}',\alpha'}(t) \quad (4)$$

Aquesta equació representa un sistema d'oscil·ladors harmònics acoblats, on  $\alpha$  i  $\alpha'$  fan referència al àtoms de la base considerats, l'índex vectorial  $\mathbf{l}$  (que sol aparèixer en la literatura com  $n$ ) indica el nuc considerat i  $\mathbf{R}_{\mathbf{l}}$  és el vector de translació cristal·lina.

⋮

### 1.2.4 Matriu dinàmica

La matriu dinàmica és la magnitud central de la dinàmica reticular: les freqüències dels fonons es calculen a partir dels valors propis de la matriu dinàmica:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{D}^{\alpha'\alpha}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{q}) = \omega'^2 \mathbf{e}_{\alpha'}(\mathbf{q}) \quad (5)$$

Per tant, les freqüències  $\omega$  com funció del vector d'ones  $\mathbf{q}$  del fonó són solució de l'equació secular:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M'_{\alpha} M_{\alpha}}} \mathbf{D}^{\alpha'\alpha}(\mathbf{q}) - \omega'^2(\mathbf{q}) \right| = 0 \quad (6)$$

on  $M_{\alpha}$  es la massa de l'àtom  $\alpha$  y la matriu dinàmica ve definida per:

$$D_{i,j}^{\alpha',\alpha} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_i^{\alpha'*}(\mathbf{q}) \partial u_j^{\alpha}(\mathbf{q})} \quad (7)$$

on  $u_i^{\alpha}$  representa el desplaçament de l'àtom  $\alpha$  en la direcció  $i$ .

La segona derivada de l'energia de l'equació 7 correspon al canvi en la força que actua sobre l'àtom  $\alpha$  en la direcció  $j$  quan es desplaça l'àtom  $\alpha'$  en la direcció  $i$

$$D_{i,j}^{\alpha',\alpha} = \frac{\partial}{\partial u_i^{\alpha'*}} F_{\alpha}^j(\mathbf{q}) \quad (8)$$

⋮

$$\boxed{\mathbf{D}^{\alpha',\alpha}(q) = \frac{1}{\sqrt{M'_{\alpha} M_{\alpha}}} \sum_{\mathbf{l}} \Phi^{\alpha',\alpha}(\mathbf{R}_{\mathbf{l}}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{l}}}} \quad (9)$$

Per calcular la matriu dinàmica emprant el model de constants de forces necessitem, per tant, constuir el tensor de constants de forces. Anem a suposar que les forces entre àtoms sols depenen del tipus d'elements químics que interaccionen i de la seua distància relativa.

Considerem un àtom  $\alpha$  situat en la cel·la  $\mathbf{l}$ ,  $(\alpha, \mathbf{l})$ , a una certa distància,  $|\mathbf{R}_{\alpha,\mathbf{l}} - \mathbf{R}_{\alpha',\mathbf{l}'}|$  de l'àtom  $(\alpha', \mathbf{l}')$ , i escollint el sistema de coordenades cartesianes de manera que la direcció del vector que uneix ambdós àtoms coincideix amb l'eix de les  $x$ , l'eix  $y$  com la coordenada transversal en el plànot,  $ti$ , i  $z$  la coordenada perpendicular al plànot  $to$ .

Podem escriure el tensor de forces d'este àtom, que segons el mòdul de la distància a l'àtom  $(\alpha', \mathbf{l})$  classificarem com  $n$ -èssim veí, de la forma [9]:

$$\Phi_n^{\alpha',\alpha} = \begin{pmatrix} \phi_{n,to}^{\alpha',\alpha} & \xi_n^{\alpha',\alpha} & 0 \\ -\xi_n^{\alpha',\alpha} & \phi_{n,ti}^{\alpha',\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{n,to}^{\alpha',\alpha} \end{pmatrix} \quad (10)$$

L'estructura diagonal a blocs de la matriu reflexa el fet que estem suposant que les vibracions interplanars y les de fora de pla,  $to$ , (en la direcció  $z$ ) estan completament desacoblades.

Anem a suposar (simplificant encara més com són les interaccions entre àtoms) que un desplaçament longitudinal (radial, que estarà contés en el planol del cristall) o transversal en el planol sols genera una força radial o transversal també, es a dir,  $\xi_n^{\alpha,\alpha'} = 0$  tal y com es realitza en [1].

Per tant, anem a considerar que el tensor de constants de forces d'un àtom  $\alpha$  classificat com  $n$ -èssim veí, situat en la direcció  $\hat{x}$  respecte de l'àtom  $\alpha'$ , té la forma diagonal (notem que en la xarxa real que estem estudiant no té perque haver cap  $n$ -èssim veí en aquesta posició):

$$\Phi_n^{\alpha'\alpha} = \begin{pmatrix} \phi_{n,to}^{\alpha',\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{n,ti}^{\alpha',\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{n,to}^{\alpha',\alpha} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Per calcular el tensor de constants de forces de cadascun dels  $i$   $n$ -èssim veí real de l'àtom  $\alpha'$ , que formen un angle  $\theta$  respecte de l'eix escollit com  $x$ , tenim que rotar la matriu de l'equació 11:

$$\Phi_{n,i}^{\alpha'\alpha}(\theta) = \mathbf{U}^{-1}(\theta) \Phi_n^{\alpha'\alpha}(0) \mathbf{U}(\theta) \quad (12)$$

on  $\mathbf{U}(\theta)$  ve donada per:

$$\mathbf{U}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (13)$$

Una vegada que sabem com tenim que construir el tensor de constants de forces, el càlcul de la matriu dinàmica és directe, ja que sols tenim que fer ús de l'equació 9, és a dir multipliquem el tensor de constants de forces associat a la interacció entre els àtoms  $(\alpha', \mathbf{l}' = \mathbf{0})$  i  $(\alpha, \mathbf{l})$  per la fase,  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_1}$ , on recordem,  $\mathbf{R}_1 = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2$

En el cas considerat, com la base esta constituïda per dos àtoms, la dimensió del tensor de constants de forces (i de la matriu dinàmica) és  $3 \cdot 2 \times 3 \cdot 2 = 6 \times 6$ . Observem que esta matriu esta escrita en termes de 4 matrius  $3 \times 3$ :

$$D = \begin{pmatrix} D^{BB} & D^{BN} \\ D^{NB} & D^{NN} \end{pmatrix} \quad (14)$$

recalquem que hem indexat el àtoms de la base pel tipus d'element al que pertanyen, pero en cas que els 2 àtoms de la base pertanyeren al mateix tipus d'element químic la matriu dinàmica també seria  $6 \times 6$  (i podriem, per exemple, classificar-los com  $A$  i  $B$  per distingir-los).

Un punt important és que tenim que considerar (en les submatrius  $D^{BB}$  i  $D^{NN}$ ) les contribucions a la matriu dinàmica degudes a la interacció de l'àtom  $(\alpha', 0)$  amb sí mateix. Ara bé, no necessitem escriure  $\mathbf{D}_0^{BB}$  i  $\mathbf{D}_0^{NN}$  explícitament, podem emprar el fet que si

traslladem el conjunt d'àtoms en la mateixa direcció la força total és nul·la (si es desplaça el cristall com un tot no canvia l'energia potencial) i tal com ve indicat en [4] a partir de l'equació 9, obtenim que (considerant fins a 3ers veïns):

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_0^{BB} &= - \sum_{i=1}^3 \Phi_{1,i}^{BN} - \sum_{i=1}^6 \Phi_{2,i}^{BB} - \sum_{i=1}^3 \Phi_{3,i}^{BN} \\ \mathbf{D}_0^{NN} &= - \sum_{i=1}^3 \Phi_{1,i}^{NB} - \sum_{i=1}^3 \Phi_{2,i}^{NN} - \sum_{i=1}^3 \Phi_{3,i}^{NB} \end{aligned} \quad (15)$$

Es podrien tindre en compte altres simetries del cristall per determinar certes propietats del tensor de forces o de la seua transformada de Fourier, la matriu dinàmica (certes relacions entre les components) però sol he emprat el fet que donat que l'energía es una funció quadràtica dels desplaçaments atòmics  $u_{\alpha',l}, u_{\alpha,l}$ , la matriu de constants de forces té que ser simètrica, i la seua transformada de Fourier, la matriu dinàmica té que ser una matriu hermítica, i per tant els seus valors propis,  $\omega^2$  seran nombres reals.

Tenim per tant que la matriu dinàmica serà una matriu  $6 \times 6$  hermítica. Però, donat que les components en  $z$  d'esta matriu es troben desacoblades, podem tractar aquestes vibracions de manera independent, de manera que en compte de treballar directament sobre una matriu  $6 \times 6$  de la forma

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} D_{xx}^{BB} & D_{xy}^{BB} & 0 & D_{xx}^{BN} & D_{xy}^{BN} & 0 \\ D_{yx}^{BB} & D_{yy}^{BB} & 0 & D_{xx}^{BN} & D_{xy}^{BN} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz}^{BB} & 0 & 0 & D_{zz}^{BN} \\ D_{xx}^{NB} & D_{xy}^{NB} & 0 & D_{xx}^{NN} & D_{xy}^{NN} & 0 \\ D_{yx}^{NB} & D_{yy}^{NB} & 0 & D_{xx}^{NN} & D_{xy}^{NN} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz}^{NB} & 0 & 0 & D_{zz}^{NN} \end{pmatrix} \quad (16)$$

treballarem sobre dues matrius

1. Primer tractarem les vibracions transversal al pla del cristall mitjançant una matriu  $2 \times 2$ :

$$\mathbf{D}_z(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} D_{zz}^{BB} & D_{zz}^{BN} \\ D_{zz}^{NB} & D_{zz}^{NN} \end{pmatrix} \quad (17)$$

2. Després tractarem les vibracions al pla del cristall emprant una matriu  $4 \times 4$ :

$$\mathbf{D}_{xy}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} D_{xx}^{BB} & D_{xy}^{BB} & D_{xx}^{BN} & D_{xy}^{BN} \\ D_{yx}^{BB} & D_{yy}^{BB} & D_{xx}^{BN} & D_{xy}^{BN} \\ D_{xx}^{NB} & D_{xy}^{NB} & D_{xx}^{NN} & D_{xy}^{NN} \\ D_{yx}^{NB} & D_{yy}^{NB} & D_{xx}^{NN} & D_{xy}^{NN} \end{pmatrix} \quad (18)$$

## 2 Eines emprades

Els càlculs s'han realitzat en el llenguatge de programació [python](#) [6], emprant el software matemàtic [Sagemath](#) [7], que al seu torn està construït sobre, i facilita un accés unificat a, biblioteques orientades a càlcul numèric com [numpy](#) [5] , [scipy](#) [8], biblioteques orientades a càlcul simbòlic com [sympy](#) i el sistema d'àlgebra computacional [Maxima](#), molts entre altres .

Com a entorn de desenvolupament s'ha emprat [jupyterlab](#) i [git](#) com sistema de control de versions distribuït.

El projecte, incloent els *jupyter notebooks* amb els càlculs, es troba accessible al repositori públic de github [TFG-Semiconductores.2D](#). Així mateix, una versió en línia, orientada a mostrar els càlculs realitzats, es troba publicada en [github pages](#); la creació i publicació d'esta versió online s'ha realitzat automàticament a partir dels *Jupyter notebooks* emprant [jupyterbook](#).

Jupyter/Jupyterlab ha demostrat ser un entorn fantàstic (i molt popular) per a programar en python (i altres llenguatges), però al no treballar sobre fitxers de text pla (en este cas fitxers amb codi python), dificulta emprar eines de control de versions de codi com git. Per aquesta raó s'ha emprat també el plugin [jupyterx](#) per a Jupyter, que permet tindre sincronitzat el notebook amb un fitxer en text pla (amb el codi en python, markdown, etc.). En este projecte he decidit emprar el format [myst markdown](#), de manera que des de jupyterlab obric un fitxer markdown i la extensió jupyterx sincronitza un fitxer en format *.ipynb* amb este fitxer, que és amb el realment que treballa jupyterlab. Este *notebook* l'exporte després a un fitxer python que carregue posteriorment al fitxer  $\text{\LaTeX}$  on he escrit la memòria, emprant el paquet [sagetex](#), de manera que puc incloure tots els càlculs realitzats (incloent expressions analítiques, no sols numèriques i gràfics) de manera automàtica en la memòria sense tindre que escriure-les manualment.

Al repositori de github, dins de la carpeta *Memoria* es troba un petit *script* en *bash* que automatitza la generació d'esta memòria si realitza algun canvi sobre el notebook amb els càlculs.

Notem que tot els software emprat per a la realització del treball es de codi obert i gratuït.



### 3 Descripció del cristall de BN

Passem ara a descriure el sistema que s'ha estudiat i els resultats dels càlculs realitzats.

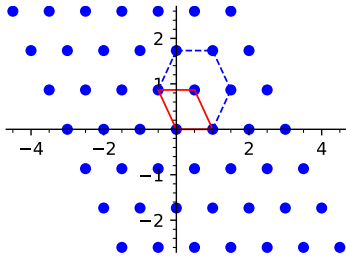
Donat que el càlcul dels modes de vibració comença per establir la geometria del cristall en equilibri, comprovem amb les dades proporcionades que el BN monocapa es tracta d'un cristall bidimensional hexagonal de base diatòmica, la cel·la unitat del qual ve donada per (dades proporcionades):

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0) \quad \mathbf{a}_2 = \left(-\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}\sqrt{3}a\right) \quad (19)$$

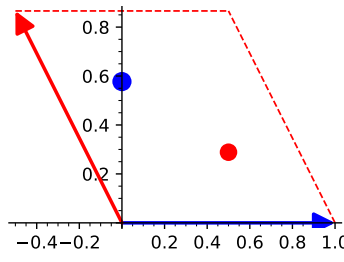
Podem comprovar que efectivament es tracta de una cel·la hexagonal, ja que els seus vectors primitius formen un angle de  $\frac{2}{3}\pi$  rad.

Les posicions atòmiques d'equilibri en la cel·la unitat són:

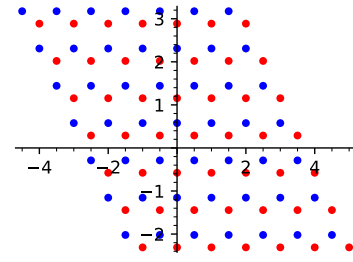
$$\begin{aligned} \mathbf{d}_B &= \frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2 = \left(0, \frac{1}{3}\sqrt{3}a\right) \\ \mathbf{d}_N &= \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{6}\sqrt{3}a\right) \end{aligned} \quad (20)$$



(a) Xarxa de nus



(b) Cel·la unitat



(c) Cristall

#### 3.1 Primera zona de Brillouin

Passe ara a mostrar la xarxa  $2\pi$ -recíproca associada a la xarxa de nus del cristall de BN, la primera zona de Brillouin y calcular els punts de màxima simetria de la primera zona de Brillouin:

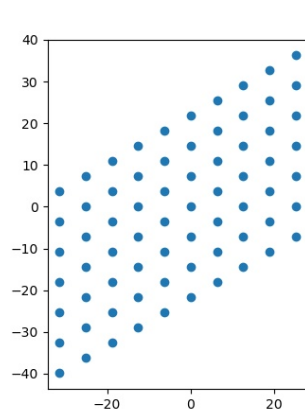
Els vectors primitius de la xarxa  $2\pi$ -recíproca són:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \hat{k}_x + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{k}_y \right) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{2}{\sqrt{3}}\hat{k}_y \right) \quad (21)$$

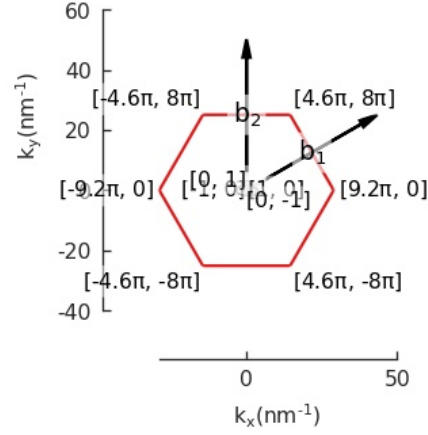
i la xarxa  $2\pi$ -recíproca és:



Aci falta incloure la grafica de la xarxa  $2\pi$ , de la zona de brillouin, i posar els punts de màxima simetria d'aquesta, fet per mi, clar



(a) Xarxa en l'espai  $2\pi$ -recíproc



(b) Primera zona de Brillouin

Passem ja a estudiar les vibracions en el  $BN$ .

### 3.2 Vibracions transversales fora de pla

Donat que en el nostre model, per com hem construït la matriu dinàmica, les vibracions fora de pla són independents de les interplanars passem a estudiar les primeres, ja que són més senzilles (treballarem amb una matriu  $2 \times 2$ ). Considere sols fins a tercers veïns.

En este cas es poden realitzar els càlculs analíticament.

#### 3.2.1 En $\Gamma$

Al punt  $\Gamma$ , ( $q_x = 0, q_y = 0$ ), la matriu dinàmica per a les vibracions fora de pla pren el valor:

$$\mathbf{D}_z(\Gamma) = \begin{pmatrix} -\frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} & \frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} + \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} \\ \frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} + \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} & -\frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} \end{pmatrix} \quad (22)$$

i es seus valors propis son:

$$\begin{aligned} \omega_{ZO}^2(\Gamma) &= -\frac{6(\phi_{1,to}^{BN} + \phi_{3,to}^{BN})}{\sqrt{M_B M_N}} \\ \omega_{ZA}^2(\Gamma) &= 0 \end{aligned} \quad (23)$$

on el valor no nul en  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  correspon a una rama òptica, denominada  $ZO$  per fet que es transversal fora de pla (moviment en l'eix  $z$ ) i òptica. La freqüència nul·la correspon a un mode acústic (recordem en este sentit que les rames acústiques es caracteritzen per la seua freqüència nul·la quan en  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ).

Podem observar que coincideixen, formalment, amb els que trobem en [4] per al grafé.

### 3.2.2 En M

Al punt  $M$  ( $q_x = \pi/a, q_y = \pi/(\sqrt{3}a)$ )

Els valors propis de la matriu:

$$\mathbf{D}_z(M) = \begin{pmatrix} -\frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{8\phi_{2,to}^{BB}}{M_B} & \frac{\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} \\ \frac{\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} & -\frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{8\phi_{2,to}^{NN}}{M_N} \end{pmatrix} \quad (24)$$

són:

$$\begin{aligned} \omega_{ZO}^2(M) &= -\frac{3(\phi_{1,to}^{BN} + \phi_{3,to}^{BN})}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{4\phi_{2,to}^{BB}}{M_B} - \frac{4\phi_{2,to}^{NN}}{M_N} + \frac{\sqrt{M_B M_N (\phi_{1,to}^{BN} - 3\phi_{3,to}^{BN})^2 + 16(M_N \phi_{2,to}^{BB} - M_B \phi_{2,to}^{NN})^2}}{M_B M_N} \\ \omega_{ZA}^2(M) &= -\frac{3(\phi_{1,to}^{BN} + \phi_{3,to}^{BN})}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{4\phi_{2,to}^{BB}}{M_B} - \frac{4\phi_{2,to}^{NN}}{M_N} - \frac{\sqrt{M_B M_N (\phi_{1,to}^{BN} - 3\phi_{3,to}^{BN})^2 + 16(M_N \phi_{2,to}^{BB} - M_B \phi_{2,to}^{NN})^2}}{M_B M_N} \end{aligned} \quad (25)$$

on el valor més baix correspon a la rama  $ZA$  i la freqüència més alta a la rama òptica  $ZO$ .

### 3.2.3 En K

Al punt  $K$  ( $q_x = 4\pi/(3a), q_y = 0$ )

Els valors propis de la matriu  $\mathbf{D}_z(K)$  són (no es mostra l'expressió de la matriu en esta memòria, si es vol consultar es troba en la [versió en línia del notebook amb els càlculs](#)):

$$\begin{aligned} \omega(K)_{ZA}^2 &= \frac{1}{2} \omega(\Gamma)_{ZO}^2 - \frac{9\phi_{2,to}^{NN}}{M_N} \\ \omega(K)_{ZO}^2 &= \frac{1}{2} \omega(\Gamma)_{ZO}^2 - \frac{9\phi_{2,to}^{BB}}{M_B} \end{aligned} \quad (26)$$

Observerem també que les equacions per als modes al punt  $K$  són formalment idèntiques a les que trobem en [4] per al grafé, sols que en aquest cas, com estem tractant amb una base amb dos àtoms des distint tipus no tenim degeneració en este punt (el segon terme d'ambdues equacions es diferent en este cas). Tenim que tindre en compte que en no sabem, a priori, a quina rama correspon cada valor propi, segons l'elecció que realitzem obtindrem els valors de les constants  $\phi_{2,to}^{NN}$  i  $\phi_{2,to}^{BB}$  intercanviades.

### 3.2.4 Determinació de les constants de força

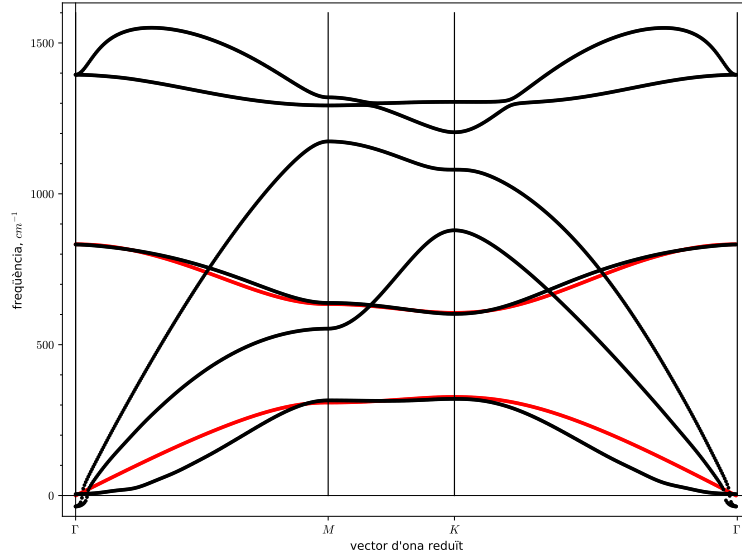
Passem a resoldre el sistema d'equacions que hem obtés per determinar les constants de força. Tenim més equacions que incògnites, i segons les ecuacions escollides obtenim valors diferents. El sistema d'equacions que obtenim el podem resoldre, en este cas, tant analítica com numèricament. En la [versió en línia del notebook amb els càlculs](#)) es mostren diferents solucions trobades (tan analítiques com numèriques), ací es mostra la solució que millor ajusta a les corbes de dispersió proporcionades.

Les constants de forces s'han obtés minimitzant:

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^3 \sum_{i=1}^2 (\omega_{i,n}^{\text{model}} - \omega_{i,n}^{\text{DFPT}}) \quad (27)$$

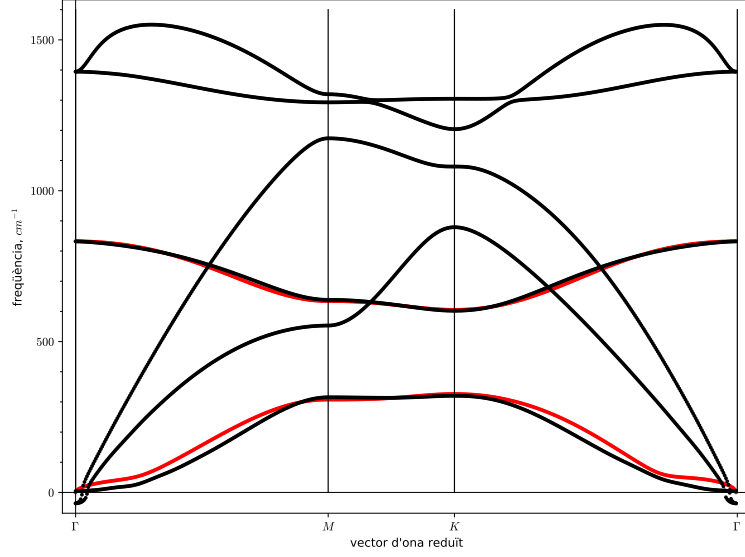
$$[\phi_{1,to}^{BN} = (-1379144), \phi_{2,to}^{BB} = (-24085), \phi_{2,to}^{NN} = 373439, \phi_{3,to}^{BN} = (-42723)] \quad (28)$$

Les dues corbes de dispersió que obtenim amb aquesta solució es mostren a continuació (en roig), front a les corbes de dispersió calculades mitjançant el mètode de *Density Functional Perturbation Theory*



Si en compte de fins 3ers veïns considerem fins als 4ts, aconseguim obtindre els autovalors de la matriu dinàmica analíticament, però el sistema d'equacions que obtenim no puc resoldre'l algebraicament (emprant *sagemath*, que al seu torn permet emprar tant la biblioteca *sympy* com *maxima* per realitzar els càlculs). Resolguent el problema numèricament obtenim un millor ajust a estes dues corbes (els càlculs es poden consultar en línia):

$$[\phi_{1,to}^{BN} = (-1463658), \phi_{2,to}^{BB} = (-24083), \phi_{2,to}^{NN} = 373442, \phi_{3,to}^{BN} = (-42438), \phi_{4,to}^{BN} = 42685] \quad (29)$$



Passem ara a estudiar les vibracions dins del pla del cristall.

### 3.3 Vibracions dins del pla del cristall

En este cas tractem amb una matriu  $4 \times 4$ , i per tant tenim 4 valors propis ( $\omega^2$ ) en cada punt  $\mathbf{q}$  de la primera zona de Brillouin.

#### 3.3.1 Punt $\Gamma$

Al punt  $\Gamma$  obtinc 2 valors propis, de multiplicitat 2 cadascun, els que tenen valor propi 0 corresponen a les dues rames acústiques (recordem que en un cristall bidimensional tenim  $2(N_\alpha - 1)$  rames òptiques (2 en el nostre cas ja que al tractar-se d'un cristall amb base diatòmica  $N_\alpha = 2$ , i les altres 2 són acústiques, per tant:

$$\begin{aligned}
 -\frac{3(\phi_{1,r}^{BN} + \phi_{1,ti}^{BN} + \phi_{3,r}^{BN} + \phi_{3,ti}^{BN})}{\sqrt{M_B M_N}} &= \omega(\Gamma)_{TO}^2 \\
 -\frac{3(\phi_{1,r}^{BN} + \phi_{1,ti}^{BN} + \phi_{3,r}^{BN} + \phi_{3,ti}^{BN})}{\sqrt{M_B M_N}} &= \omega(\Gamma)_{TO}^2
 \end{aligned} \tag{30}$$

#### 3.3.2 Als punts $M$ i $K$

Per als punts  $M$  i  $K$ , sagemath (tant mitjançant [maxima](#) com *sympy*) no obté una expressió analítica però si abans simplifique el problema suposant que:

- Els dos àtoms tenen la mateixa massa,  $M_N = M_B$
- Les constants de força entre àtoms del mateix tipus són també iguals:  $\phi_{2,r}^{NN} = \phi_{2,r}^{BB}$ ,  $\phi_{2,ti}^{NN} = \phi_{2,ti}^{BB}$

sí que obté una solució analítica. Després obtinc valors propis correctes per al nostre model realitzant les substitucions pertinents al resultat obtés: cada constant apareix sempre dividida per l'arrel quadrada de les masses pertinents). Podem estar segurs que les expressions analítiques trobades per als autovalors de la matriu  $\mathbf{D}_{xy}$ , ja que comprovem que es compleix l'equació 6

Sols mostre dues de les solucions trobades, al punt  $K$ , perquè les altres tenen expressions massa llargues

$$\begin{aligned}
& -\frac{3\phi_{1,r}^{BN}}{2\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{3\phi_{1,ti}^{BN}}{2\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{9\phi_{2,r}^{NN}}{2M_N} - \frac{9\phi_{2,ti}^{NN}}{2M_N} - \frac{3\phi_{3,r}^{BN}}{2\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{3\phi_{3,ti}^{BN}}{2\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} = \omega(K)_{TO}^2 \\
& -\frac{3\phi_{1,r}^{BN}}{2\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{3\phi_{1,ti}^{BN}}{2\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{9\phi_{2,r}^{BB}}{2M_B} - \frac{9\phi_{2,ti}^{BB}}{2M_B} - \frac{3\phi_{3,r}^{BN}}{2\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{3\phi_{3,ti}^{BN}}{2\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} = \omega(K)_{LA}^2
\end{aligned} \tag{31}$$

Podem observar que els valors propis trobats en  $\Gamma$  i estos dos en  $K$  són també idèntics als que apareixen en les equacions (10) de [4], sols que en este cas al tindre dos àtoms distints en la base no hi ha degeneració per als valors propis mostrats en  $K$  (i que correspondrien a  $\omega_{1,2}^{\text{in-pl}}$  de l'esmentada referència. Podem observar en la relació de dispersió de dita referència que el valor degenerat en  $K$  correspon a les branques TO i LA, i ens aprofita per assignar tals valors en este treball. Com en el cas de  $K$  per a les vibracions fora de pla, no sabem a quina rama correspon a priori (prove i segons isca l'ajust escollisc). Les equacions per als valors propis  $\omega_{3,4}^{\text{in-pl}}$  de dit conjunt d'equacions de [4] podem vore que també es corresponen a les que hem calculat en este treball, ja que si bé les que obtenim ací són més complicades, si sumem ambdós valors propis al quadrat, com estos difereixen, igual que en [4] en que un dels termes de l'equació apareix sumant en un cas i restant en l'altre. De fet si els sumem, l'equació que obtenim:

$$\begin{aligned}
& -\frac{3\phi_{1,r}^{BN}}{\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{3\phi_{1,ti}^{BN}}{\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{9\phi_{2,r}^{BB}}{2M_B} - \frac{9\phi_{2,r}^{NN}}{2M_N} - \frac{9\phi_{2,ti}^{BB}}{2M_B} - \frac{9\phi_{2,ti}^{NN}}{2M_N} - \frac{3\phi_{3,r}^{BN}}{\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} - \frac{3\phi_{3,ti}^{BN}}{\sqrt{M_B}\sqrt{M_N}} \\
& = \omega(K)_{LO}^2 + \omega(K)_{TA}^2
\end{aligned} \tag{32}$$

## Referències

- [1] Minko Balkanski. Physical properties of carbon nanotubes, edited by r. saito, g. dresselhaus and m.s. dresselhaus, imperial college press, london, 1998. *Materials Science and Engineering: B*, 76(3):241–242, Jul 2000.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927. PDF of an english translation by S.M. Blinder is available.
- [3] Max Born and Th. V. Kármán. Über Schwingungen in Raumgittern. (German) [On vibrations in space lattices]. *j-PHYSIKAL-Z*, 13(8):297–309, April 1912.
- [4] L.A. Falkovsky. Symmetry constraints on phonon dispersion in graphene. *Physics Letters A*, 372(31):5189–5192, 2008.
- [5] Charles R. Harris, K. Jarrod Millman, Stéfan J. van der Walt, Ralf Gommers, Pauli Virtanen, David Cournapeau, Eric Wieser, Julian Taylor, Sebastian Berg, Nathaniel J. Smith, Robert Kern, Matti Picus, Stephan Hoyer, Marten H. van Kerkwijk, Matthew Brett, Allan Haldane, Jaime Fernández del Río, Mark Wiebe, Pearu Peterson, Pierre Gérard-Marchant, Kevin Sheppard, Tyler Reddy, Warren Weckesser, Hameer Abbasi, Christoph Gohlke, and Travis E. Oliphant. Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825):357–362, September 2020.
- [6] Travis E. Oliphant. Python for scientific computing. *Computing in Science Engineering*, 9(3):10–20, 2007.
- [7] The Sage Developers. *SageMath, the Sage Mathematics Software System (Version 9.2)*, 2020. <https://www.sagemath.org>.
- [8] Pauli Virtanen, Ralf Gommers, Travis E. Oliphant, Matt Haberland, Tyler Reddy, David Cournapeau, Evgeni Burovski, Pearu Peterson, Warren Weckesser, Jonathan Bright, Stéfan J. van der Walt, Matthew Brett, Joshua Wilson, K. Jarrod Millman, Nikolay Mayorov, Andrew R. J. Nelson, Eric Jones, Robert Kern, Eric Larson, C J Carey, İlhan Polat, Yu Feng, Eric W. Moore, Jake VanderPlas, Denis Laxalde, Josef Perktold, Robert Cimrman, Ian Henriksen, E. A. Quintero, Charles R. Harris, Anne M. Archibald, Antônio H. Ribeiro, Fabian Pedregosa, Paul van Mulbregt, and SciPy 1.0 Contributors. SciPy 1.0: Fundamental algorithms for scientific computing in python. *Nature Methods*, 17:261–272, 2020.
- [9] Ludger Wirtz and Angel Rubio. The phonon dispersion of graphite revisited. *Solid State Communications*, 131(3-4):141–152, 2004.