

# Treball de Fi de Grau en Física

---

## Fonons y espectroscòpia Raman en semiconductors bidimensionals

Maig de 2021

Alumne/a: Casimir Victòria Castillo


Tutor/a (1): Alberto García Cristóbal

Tutor/a (2): Alejandro Molina Sanchez

## Resum

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 cristallina (*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.

*Nota: s'ajunta el codi font del document:* 

# 1 Introducció

Per ara sols són algunes idees a desenvolupar

## 1.1 Model de BORN i VON KARMAN

- Explicar el **model de Born y Von Karman (1921)**, tal y com ve en [1] [2] (pàgina 4).

## 1.2 Aproximació adiabàtica

Després explicar que fent ús de l'**aproximació adiabàtica**, podem, sempre que siga vàlida tal aproximació -explicar quan ho és- considerar els nuclis iònics y els electrons de valència com constituents del sòlid independents, de manera que podem escriure l'energia potencial (o el Hamiltonià) como una suma de les distintes contribucions.

## 1.3 Aproximació armònica

Passar a descriure l'**aproximació harmònica**: escriure el potencial, les equacions de moviment de Lagrange, y passar d'estes equacions de moviment en l'espai de posicions al problema de valors propis de la matriu dinàmica en l'espai de vectores de onda (o moments).

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, y considerarem que estos àtoms vibren 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 el·làstic lineal*, on es verifica la llei de Hooke.

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

- Explicar el concepte de fonó i la seua importància: Un fonó és un mode de vibració quantitzat que té lloc en una xarxa cristallina. Els fonons tenen una gran importància en moltes propietats físiques dels sòlids. Los fonons son una version mecano-quàntica dels modes normals de vibració de la mecànica clàssica, on cada par de la xarxa oscil·la amb la mateixa freqüència. Aquests modes normals són importants perquè qualsevol moviment vibracional de la xarxa pot descriure's com una superposició de modes normals de distinta freqüència, en este sentit són la base de les vibracions de la xarxa.

- Explicar també que una vegada descrit el cristall en l'espai de posicions tenim que descriure la xarxa cristallina en l'espai de moments ...

- Una vegada conclosa la introducció teòrica general, descriure el cristall de BN monocapa (xarxa cristallina, base, xarxa en l'espai  $2\pi$ -recíproc).

- Passar a construir la matriu dinàmica a partir del tensor de constants de força (cite Balkanski 2000) en coordenades cartesianes, tenint en compte que degut a la simetria del cristal la matriz de constantes de fuerza (y su transformada de Fourier, la matriz dinámica), té que complir certes relacions (forma de la matriz, elementos nulos, relación entre elementos, ...), cite aizawa90 bond soften monol graph formed (en el apèndix).

## 1.4 Xarxa recíproca. Primera zona de Brillouin.

Donada una terna de vectors base primitius,  $p_i$ , de la xarxa cristal·lina en l'espai de posició, la condició:

$$\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j^* = \delta_{ij} \quad (1)$$

on  $\delta_{ij}$  és la delta de Kronecker, pot considerar-se un sistema d'equacions que defineix una altra terna de vectors  $p_j^*$ . La solució de l'equació (1) és

$$\vec{p}_1^* = \frac{\vec{p}_2 \times \vec{p}_3}{\vec{p}_1 \cdot (\vec{p}_2 \times \vec{p}_3)}, \quad \vec{p}_2^* = \frac{\vec{p}_3 \times \vec{p}_1}{\vec{p}_1 \cdot (\vec{p}_2 \times \vec{p}_3)}, \quad \vec{p}_3^* = \frac{\vec{p}_1 \times \vec{p}_2}{\vec{p}_1 \cdot (\vec{p}_2 \times \vec{p}_3)} \quad (2)$$

Els *vectors recíprocs*  $\vec{p}_j^*$  són els vectors d'una altra xarxa cristal·lina coneguda com *xarxa recíproca*. Els vectors recíprocs, i els vectors de translació cristal·lina recíprocs, tenen dimensions de inversa de longitud i es representen en l'*espai recíproc* o de números 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.

Tenim que tindre present que l'espai  $2\pi$ -recíproc és el fonamental en l'estudi de la Física de l'Estat Sòlid ja que els estats de les partícules i les interaccions físiques d'interès es descriuen en l'espai de vectors d'ona.

Podem interpretar que

$$\vec{K}_{h_1 h_2 h_3} = 2\pi (h_1 \vec{a}_1^* + h_2 \vec{a}_2^* + h_3 \vec{a}_3^*) \quad (3)$$

són els vectors de translació cristal·lina que defineixen una xarxa cristal·lina en aquest 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/ $\vec{k}$ , i a falta d'un factor d'escala  $\hbar$ , coincideix amb l'espai de moments  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ .

### 1.4.1 Cel·les de Wigner-Seitz (WS) y primera zona de Brillouin (ZB)

Para descriure la xarxa  $2\pi$ -recíproca, emprarem 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 bissecten 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  $\vec{k}$  emprarem cel·les unitat de WS mentre que en l'espai de posicions sempre emprarem cel·les unitat de Bravais. La cel·la de WS de la xarxa  $2\pi$ -recíproca es coneix com **primera zona de Brillouin (ZB)**

## 1.5 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:

$$\sum_{\alpha'} D_{\alpha\alpha'} \cdot \vec{e}_{\alpha'}(\vec{q}) = \omega^2 \vec{e}_{\alpha}(\vec{q}) \quad (4)$$

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

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} D_{\alpha\alpha'}^{ij}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \right| = 0 \quad (5)$$

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

$$D_{\alpha,\alpha'}^{i,j} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}^{*i}(\vec{q}) \partial u_{\alpha'}^j(\vec{q})} \quad (6)$$

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

La segona derivada de l'energia de l'equació 6 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  $i$

$$D_{\alpha\alpha'}^{ij}(\vec{q}) = \frac{\partial}{\partial u_i^{*\alpha}} F_{\alpha'}^j(\vec{q}) \quad (7)$$

## 2 Descripció del cristall de BN

Donat que el càlcul dels modes de vibració per primers principis 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):

$$\vec{a}_1 = (a, 0) \quad \vec{a}_2 = \left(-\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}\sqrt{3}a\right) \quad (8)$$

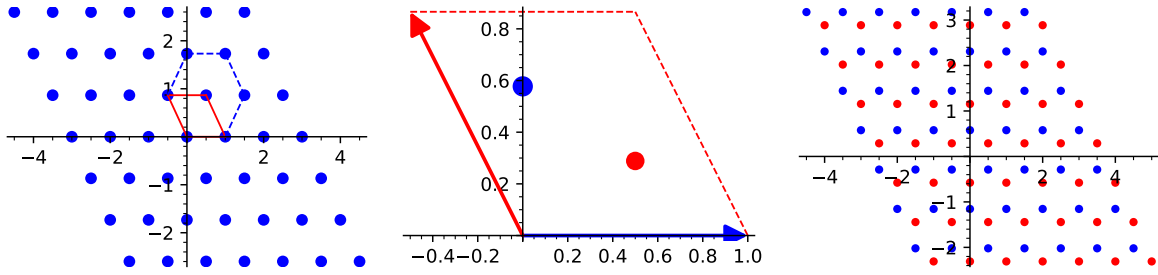
I les posicions atòmiques d'equilibri en la cel·la unitat són:

$$\vec{R}_B = \frac{1}{3}\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2 \quad \vec{R}_N = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 \quad (9)$$

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

Numerarem les cel·les amb un índex vectorial  $\vec{l} = (l_1, l_2)$ , on  $l_1$  i  $l_2$  són dos nombres enters, encara que en la literatura les trobem habitualment numerades amb un índex enter,  $n$ , ja que així resulta més senzill identificar les cel·les.

Les posicions del nus de la xarxa són  $\vec{R}_{\vec{l}} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2$ .



(a) Xarxa de nus

(b) Cel·la unitat

(c) Cristall

Per construir la matriu dinàmica necessitem com a pas previ classificar els àtoms del cristall segons la seua distància als àtoms de la cel·la unitat, ja que els classificarem com primers, segons, tercers ... veïns segons aquesta distància i els assignarem un tensor de constants de forces que dependrà de a quina família de veïns pertanyen.

### 2.0.1 Primera zona de Brillouin

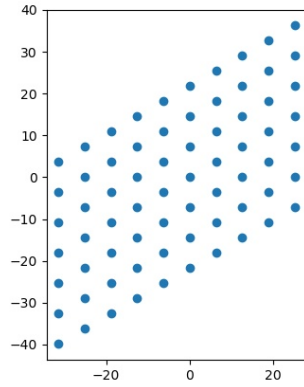
Passe ara a mostrar la xarxa  $2\pi$ -recíproca associada a la xarxa de nus del cristall de BN, la primera zona de Brillouin y calcular els punts de màxima simetria de la primera zona de Brillouin:

Los vectores recíprocos son

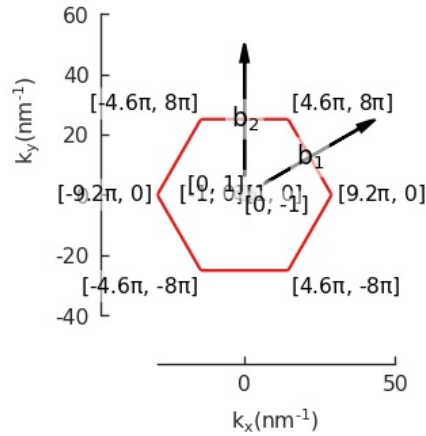
En nuestro caso los vectores primitivos de la red  $2\pi$ -recíproca son:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \hat{k}_x + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{k}_y \right) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{2}{\sqrt{3}}\hat{k}_y \right) \quad (10)$$

i la xarxa  $2\pi$ -recíproca és:



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



(b) Primera zona de Brillouin

## 2.1 Tensor de constants de força i matriu dinàmica

Una vegada descrit el nostre sistema físic anem a obtindre la matriu dinàmica d'aquest, ja que com hem vist els seus valors propis,  $\omega^2$ , ens donen la freqüència de propagació de cadascun dels modes.

Obtesses les posicions dels àtoms y classificats estos com primers, segons, etc. veïns, segons la distància al respectiu àtom de la cel·la  $\vec{0}$ , procedim a calcular la contribució a la matriu dinàmica de cadascun dels àtoms, per la qual cosa necessitem conèixer el tensor de constants de força que correspon a la interacció de cada àtom amb el seu  $n$ -èssim veí.

La forma general del tensor de forces d'un  $n$ -èssim veí és de la forma (cite wirtz04 phonon disper graph revis):

$$C_n = \begin{pmatrix} \phi_n^1 & \xi_n & 0 \\ -\xi_n & \phi_n^{ti} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_n^{to} \end{pmatrix} \quad (11)$$

on el sistema de coordenadas se eligeix de manera que  $x$  és la coordenada longitudinal (en la línia que connecta els dos àtoms),  $y$  la coordenada transversal en el planol i  $z$  la coordenada perpendicular al planol. L'estructura diagonal a blocs de la matriu reflexa el fet que las vibracions interplanars y les de fora de plà (en la direcció  $z$ ) estan completament desacoblades.

Anem a suposar (per simplificar) que un desplaçament longitudinal (radial, que estarà contés en el planol del cristall) o transversal (tangencial, siga en el planol o perpendicular al planol) sols genera una força radial o transversal, es a dir,  $\xi_n = 0$  tal y com es realitza en la referència cite Balkanski 2000. Esta aproximació es coneix com la aproximación *4NNFC*, i es necessita considerar fins els quarts veïns per donar compte dels resultats experimentals.

Missing  
figure

Ací va imatge mostrant el cristall i les forces

Una altra aproximació al problema trobada en la literatura sobre els fonons del grafé és la coneguda com el modelo *VFF* (*valence-force field*), la qual determina els paràmetres de la matriu en l'equació 11 introduïnt *constants de moll* que determinen el canvi en l'energia potencial segons diferents deformacions; una introducció a esta aproximació es troba en l'annexe de la referència (cite aizawa90 bond soften monol graph formed). Amb aquesta aproximació es necessiten menys paràmetres (*constantes de fuerza*) per obtindre una qualitat similar a la parametrizació *4NNFC* (cite wirtz04 phonon disper graph revis).

Por tant, com primera aproximació anem a considerar que el tensor de constants de força d'un àtom classificat com  $n$ -èssim, situat en la direcció  $\hat{x}$  respecte del àtom de la cel·la  $\vec{0}$ , té la forma diagonal:

$$C_n = \begin{pmatrix} \phi_n^r & 0 & 0 \\ 0 & \phi_n^{ti} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_n^{to} \end{pmatrix} \quad (12)$$

i per tant el tensor de constants de força de cadascun dels  $n$ -èssims veïns reals l'obtenim rotant esta matriu:

Un punt important és que quan considerem la interacció entre àtoms del mateix tipus (en el cas del BN és fàcil discriminarlos, ja que són àtoms de distints elements els que conformen la base), tenim que considerar la contribució a la matriu dinàmica de l'àtom que estamos considerant de la cel·la  $\vec{0}$ . Esta contribució podem derivar-la de la condició d'estabilitat, [3] [4] Si es desplaça el cristall com un tot no canvia l'energia potencial, cosa que implica s'ha de complir:

Podem 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 per ara sols tindrem en compte que la matriu dinàmica es una



matri hermítica, i per tant els seus valors propis,  $\omega^2$  tenen que ser 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.

## 2.2 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.

### 2.2.1 En $\Gamma(k_x = 0, k_y = 0)$

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

$$\begin{pmatrix} -\frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} & \frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} + \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} \\ \frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} + \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} & -\frac{3\phi_{1,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} - \frac{3\phi_{3,to}^{BN}}{\sqrt{M_B M_N}} \end{pmatrix} \quad (13)$$

i es seus valors propis son:

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

### 2.2.2 En $K(q_x = 4\pi/(3a), q_y = 0)$

Els valors propis de la matriu dinàmica en aquest punt són:

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

Podem observar que en el cas del  $BN$ , a diferència del cas del gràfic, obtenim 2 freqüències distintes al punt  $K$  degut a que en la base tenim dos àtoms distintes.

### 2.2.3 En el punt $M(q_x = \pi/a, q_y = \pi/(\sqrt{3}a))$

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

Comprobem que les expressions obtingudes es redueixen a les que apareixen en la ref: Falkowsky en el cas que es àtoms de la base foren iguals.

De manera que los valores que obtenemos para las cuatro constantes de fuerza consideradas son:

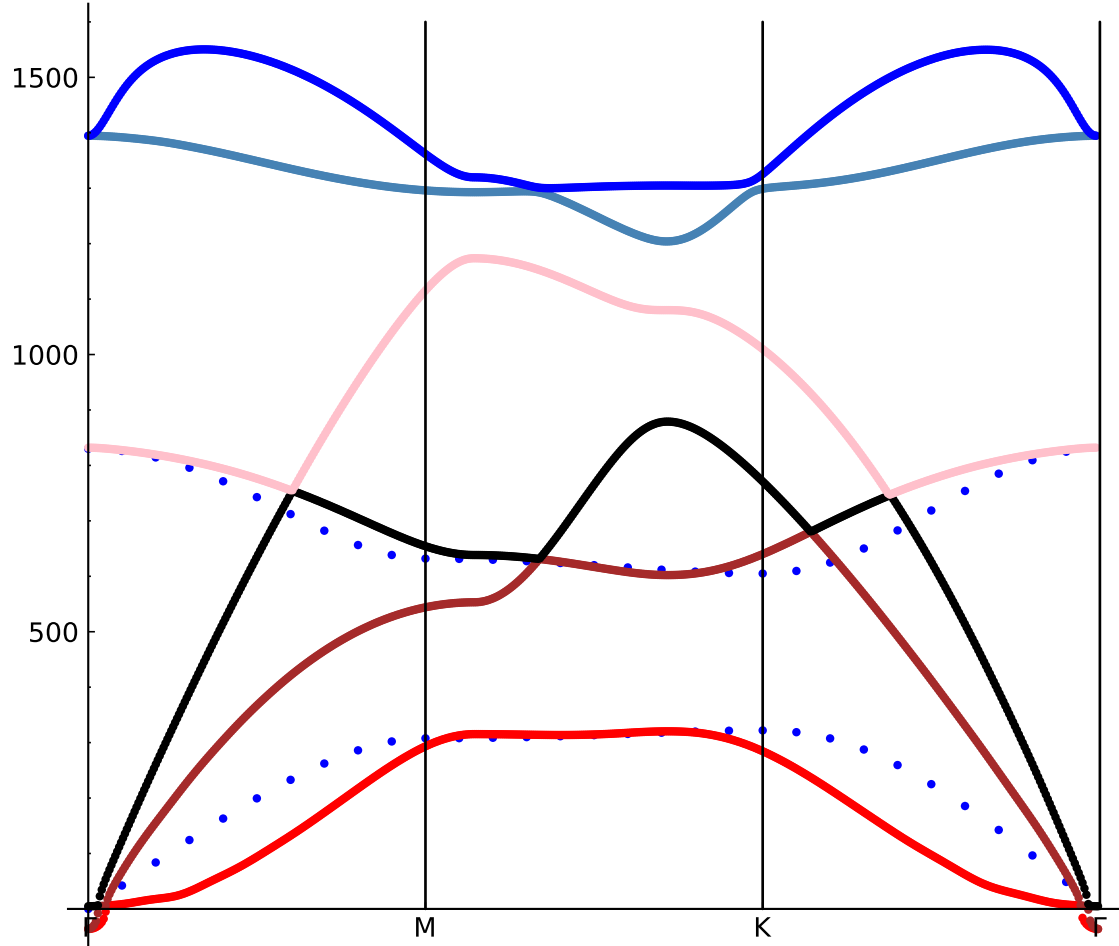
$$\phi_{1,to}^{BN} = (-1.36116402436406 \times 10^6)$$

$$\phi_{2,to}^{BB} = 289213.46955555555$$

$$\phi_{2,to}^{NN} = (-33577.1725)$$

$$\phi_{3,to}^{BN} = (-51717.6151722642)$$

Y les relacions de dispersió per als modes  $ZO$  i  $ZA$  tenen la foma:



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

## 2.3 Vibracions dins del pla del cristall

En este cas tractem amb una matriu  $4 \times 4$ , i per tant tenim 4 valors propis ( $\omega^2$ )

### 2.3.1 Al punt $\Gamma$

Al punt  $\Gamma$  obtinc 2 valors propis, de multiplicitat 2 cadascun:

$$\omega_{1,2}^2(\Gamma) = -\frac{3(\phi_{1,r}^{BN} + \phi_{1,ti}^{BN} + \phi_{3,r}^{BN} + \phi_{3,ti}^{BN})}{\sqrt{M_B M_N}}$$

$$\omega_{3,4}^2(\Gamma) = 0$$

El programa (escrit en python emprant [sagemath](#), que per a la diagonalització de matrius empra el programa [maxima](#)) no consigué trobar un resultat analític *sencill* per als valors propis de la matriu dinàmica als punts  $M$  i  $K$ , de manera que anem a intentar obtenir algun resultat aproximat realitzant algunes simplificacions; en particular anem a considerar:

- Les masses dels àtoms són iguals  $M_N = M_B$
- Les constants de força entre àtoms del mateix tipus són també iguals:  $\phi_{2,r}^{NN} = \phi_{2,r}^{BB}$ ,  $\phi_{2,ti}^{NN} = \phi_{2,ti}^{BB}$

Emprant aquestes aproximacions (més endavant veurem que no fa falta fer tantes simplificacions, podem no igualar alguna de les dues constants anteriors), obtenim

### 2.3.2 Al punt $M$

Obtinc 4 valors propis distints, cosa que sembla raonable observant la gràfica de les dades proporcionades.

$$\omega_1^2(\Gamma) = -\frac{3\phi_{1,r}^{BN} + \phi_{1,ti}^{BN} + 2\phi_{2,r}^{BB} + 6\phi_{2,ti}^{BB}}{M_B}$$

$$\omega_2^2(\Gamma) = -\frac{\phi_{1,r}^{BN} + 3\phi_{1,ti}^{BN} + 6\phi_{2,r}^{BB} + 2\phi_{2,ti}^{BB}}{M_B}$$

$$\omega_3^2(\Gamma) = -\frac{2\phi_{1,r}^{BN} + 6\phi_{2,r}^{BB} + 2\phi_{2,ti}^{BB} + 3\phi_{3,r}^{BN} + 3\phi_{3,ti}^{BN}}{M_B}$$

$$\omega_4^2(\Gamma) = -\frac{2\phi_{1,ti}^{BN} + 2\phi_{2,r}^{BB} + 6\phi_{2,ti}^{BB} + 3\phi_{3,r}^{BN} + 3\phi_{3,ti}^{BN}}{M_B}$$

### 2.3.3 Al punt $K$

En este punt el programa en dona 3 valors propis, un d'ells amb multiplicitat 2, i observant la gràfica de les dades proporcionades sembla també raonable que en primera aproximació un dels valors propis estiga degenerat (podem observar que tenim 2 freqüències al punt  $K$  molt pròxims entre ells)

$$\begin{aligned}\omega_1^2(\Gamma) &= -\frac{3(2\phi_{1,ti}^{BN} + 3\phi_{2,r}^{BB} + 3\phi_{2,ti}^{BB} + 2\phi_{3,ti}^{BN})}{2M_B} \\ \omega_2^2(\Gamma) &= -\frac{3(2\phi_{1,r}^{BN} + 3\phi_{2,r}^{BB} + 3\phi_{2,ti}^{BB} + 2\phi_{3,r}^{BN})}{2M_B} \\ \omega_{3,4}^2(\Gamma) &= -\frac{3(\phi_{1,r}^{BN} + \phi_{1,ti}^{BN} + 3\phi_{2,r}^{BB} + 3\phi_{2,ti}^{BB} + \phi_{3,r}^{BN} + \phi_{3,ti}^{BN})}{2M_B}\end{aligned}$$

Passem ara a intentar calcular els valors de les constants de força, emprant els valors de les freqüències dels modes de vibració en estes punts de la primera zona de Brillouin.

## 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] Peter Brüesch. *Phonons: Theory and Experiments I*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 1982.
- [3] L.A. Falkovsky. Symmetry constraints on phonon dispersion in graphene. *Physics Letters A*, 372(31):5189–5192, 2008.
- [4] Ludger Wirtz and Angel Rubio. The phonon dispersion of graphite revisited. *Solid State Communications*, 131(3-4):141–152, 2004.