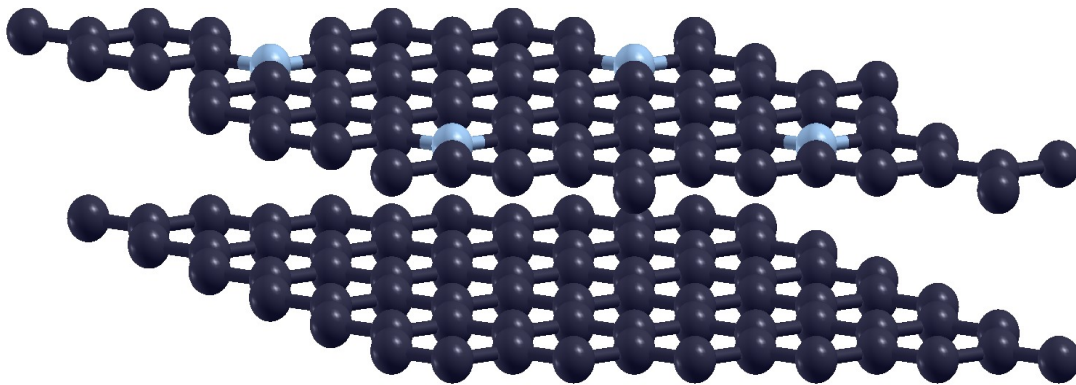




# CHALMERS

---



## **Bandgap för två lager grafen vid asymmetrisk dopning och pålagt elektriskt fält**

**Beräknat med täthetsfunktionalteori**

Kandidatarbete inom Teknisk fysik och Kemiteknik

John Bossér

Arimande Engström

Martin Gulliksson

Joakim Hveisel-Ditlevsen Engström

Victor Rosendal

Isabel Vrethed Tidekrans



# Bandgap för två lager grafen vid asymmetrisk dopning och pålagt elektriskt fält

Beräknat med täthetsfunktionalteori

John Bossér  
Arimande Engström  
Martin Gulliksson  
Joakim Hveisel-Ditlevsen Engström  
Victor Rosendal  
Isabel Vrethed Tidekrans



**CHALMERS**

Bandgap för två lager grafen vid asymmetrisk dopning och pålagt elektriskt fält

– Beräknat med täthetsfunktionalteori

John Bossér, Arimande Engström, Martin Gulliksson, Joakim Hveisel-Ditlevsen Engström, Victor Rosendal, Isabel Vrethed Tidekrans

© JOHN BOSSÉR, ARIMANDE ENGSTRÖM, MARTIN GULLIKSSON, JOAKIM HVEISEL-DITLEVSEN ENGSTRÖM, VICTOR ROSENDAL, ISABEL VRETHED TIDEKRANS, 2018.

Handledare: Elsebeth Schröder, Institutionen för mikroteknologi och nanovetenskap,  
Kvantkomponentfysik

Yang Jiao, Institutionen för mikroteknologi och nanovetenskap,  
Elektronikmaterial och system

Examinator: Vessen Vassilev, Institutionen för mikroteknologi och nanovetenskap

Kandidatarbete MCCX02-18-04

Institutionen för mikroteknologi och nanovetenskap, MC2

Chalmers tekniska högskola

SE-412 96 Göteborg

Framsida: Två lager grafen där det övre lagret dopats med kväve. De mörka atomerna svarar mot kol och de ljusa mot kväve.

Skriven i L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X

Göteborg, Sverige 2018

Bandgap för två lager grafen vid asymmetrisk dopning och pålagt elektriskt fält

– Beräknat med täthetsfunktionalteori

John Bossér, Arimande Engström, Martin Gulliksson, Joakim Hveisel-Ditlevsen Engström, Victor Rosendal, Isabel Vrethed Tidekrans

## Sammandrag

Syftet med projektet var att studera algoritmerna bakom täthetsfunktionalteori (DFT) och att använda DFT för att bestämma bandgap och laddningstäthet för tvålagrigt grafen, vilket gjordes med programvaran Quantum ESPRESSO. Många tillämpningar kräver ett bandgap vilket ej finns naturligt i materialet. Syftet med denna studie var därför att introducera det utan att sänka laddningsmobiliteten. Grafenlagren modifierades antingen genom att applicera ett elektriskt fält vinkelrätt över de två lagren med en styrka som varierades mellan 0,51 V/nm och 10,28 V/nm, eller genom dopning av det ena lagret. Dopningen skedde genom att använda superceller där en kolatom i det övre lagret byttes ut mot en bor- eller kväveatom, vilket är atomer med massa liknande kol men där en elektron har tagits bort eller lagts till. Dopkoncentrationer mellan 0,50 % och 5,56 % användes i det övre lagret. Vid dopning fann vi att laddningstätheten centrerades runt dopatomen. Laddningstäthetsskillnaden mellan det dopade och det odopade grafenet var i det undre lagret 10 % av skillnaden i det övre lagret nära dopatomen. Värden för bandgapet låg runt 0,3 eV. Det var högst vid låg dopkoncentration och minskade därefter när koncentrationen ökades. För det odopade lagret ökade bandgapet mer än för hela systemet. Vidare upptäcktes en förändring av bandstruktur för celler som bestod av  $3N \times 3N$  primitiva celler, där  $N$  är ett heltal, vilket överensstämmer med tidigare artiklar. När ett elektriskt fält applicerades vinkelrätt över odopat grafen ökade bandgapet med fältstyrkan tills bandgapet nådde ett maximum på 0,3 eV. Trenderna för bandgapen som hittats bygger vidare på kunskap inom området och visar att beteendet för det undre lagrets bandgap skiljer sig från resten av systemet. Att isolera det undre lagrets bandstruktur kan därför övervägas i framtida studier.

## Abstract

The purpose of this project was to study the algorithms behind Density Functional Theory (DFT) and to use DFT to determine the band gap and charge density of bilayer graphene, using the program Quantum ESPRESSO. Many applications require a band gap that is not naturally present in graphene, which is why this study aimed to induce one without lowering charge mobility. The graphene layers were modified on the one hand by applying a perpendicular electric field across the graphene layers of strengths ranging between 0.51 V/nm and 10.28 V/nm, and on the other hand by adding dopants. Using supercells, one carbon atom in the upper graphene layer was replaced by either boron or nitrogen, which are similar to carbon in mass but with one removed or added electron. Dopant concentrations between 0.50 % and 5.56 % were used in the doped graphene layer. It was found that upon doping, the change in charge density between the doped and undoped system was centered around the dopant atom. The difference in the lower layer was 10 % of the difference in the upper layer close to the dopant. The value of the band gap was about 0.3 eV. It increased at low concentrations and subsequently decreased for the entire system as well as only the undoped layer. We also noticed a shift in band structure for cells consisting of  $3N \times 3N$  primitive cells, where  $N$  is an integer, consistent with published literature. Upon applying an electric field perpendicular to undoped graphene, the bandgap increased with the field strength to a maximum of 0.3 eV. The calculated behaviour of the band gap provides more insight to how graphene can be used in electronics. The difference in band gap between the entire system and the lower layer indicates that a separation of band structure could be interesting to consider in future research.

Keywords: Density Functional Theory, vdW-DF-cx, bilayer graphene, asymmetric doping, Quantum ESPRESSO.

# Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>Inledning</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teori</b>	<b>2</b>
2.1	Introduktion till bandstrukturer . . . . .	2
2.2	Bandstruktur för superceller . . . . .	3
2.3	Täthetsfunktionalteori . . . . .	4
2.3.1	Beräkning av elektrontäthet . . . . .	6
2.3.2	Beräkning av systemets energi . . . . .	6
2.3.3	Kohn-Shams ekvation . . . . .	7
2.3.4	Beräkning av extern potential . . . . .	8
2.3.5	Beräkning av Hartreepotential . . . . .	8
2.3.6	Approximation av exchange correlation-potential med LDA . . . . .	9
2.3.7	Exempel på en enkel DFT-beräkning . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Metod</b>	<b>10</b>
3.1	Ansatser av atompositioner med MATLAB . . . . .	10
3.2	Beräkningar i Quantum ESPRESSO . . . . .	11
3.3	Bearbetning av data . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Resultat</b>	<b>12</b>
4.1	Bandgap . . . . .	12
4.2	Skillnad i laddningstäthet . . . . .	14
4.3	Jämförelse av diskretiseringstäthet . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>17</b>
5.1	Analys av bandgap . . . . .	17
5.2	Noggrannhet och begränsningar . . . . .	18
5.3	Skillnad i laddningstäthet . . . . .	19
<b>6</b>	<b>Slutsatser</b>	<b>20</b>
<b>A</b>	<b>Appendix</b>	<b>23</b>
A.1	Uträkning av systemets totala energi . . . . .	23
A.2	Funktionaler . . . . .	24

# 1 Inledning

Grafen var det första tvådimensionella materialet som togs fram och består av ett lager kolatomer ordnade i en hexagonal struktur. Det har många egenskaper som skiljer sig från traditionella material, bland annat en mycket hög elektronmobilitet. Denna egenskap har genererat ett stort intresse för att tillverka elektriska komponenter baserade på grafen. Ett problem är dock att grafen saknar bandgap. Bandgapet är energin som måste tillföras för att en halvledare ska leda ström. Dopning är en metod för att införa bandgap genom att byta ut enstaka atomer mot andra atomslag med fler eller färre elektroner. Eftersom gittersymmetrin bryts när man byter ut atomer minskar elektroners fria medelväglängd och därmed mobiliteten. Ett sätt att bibehålla mobiliteten är att använda två lager grafen där endast det ena skiktet dopas, varpå det andra får en förändrad elektronfördelning och bandstruktur, men samma mobilitet. Ett annat alternativ är att lägga ett elektriskt fält vinkelrätt mot två lager rent grafen. Fördelen är då att bandgapet kan ändras efter behov.

Projektet syftar till att undersöka två lager grafen och hur dess elektriska egenskaper påverkas av två sorters modifieringar: antingen dopas det ena (hädanefter kallat det övre) lagret, eller så läggs ett elektriskt fält på de två lagren oöpat grafen. Arbetet undersöker dels bandgapet och dels skillnaden i laddningstäthet som dopatomer ger upphov till. Egenskaperna beräknas med hjälp av programvaran Quantum ESPRESSO[1][2], som använder sig av täthetsfunktionalteori (Density Functional Theory, DFT) för att beräkna atompositioner och elektriska egenskaper. För längre avstånd mellan atomer, exempelvis avståndet mellan två grafenlager, är Coulombkraften mellan atomernas elektroner försumbar. För dessa avstånd är istället van der Waals-växelverkan den dominerande kraften och därför används en anpassad funktional, vdW-DF-cx [3][4][5][6] som modellerar växelverkan. Beräkningarna utförs med ett datorkluster eftersom de kräver mycket beräkningskraft. Resultaten analyseras i MATLAB och visualiseringsprogrammet XCrySDen[7]. Vid dopning beräknas bandgapet både för hela systemet och för endast det undre lagret. Vid pålagda elektriska fält tas bandgapet för hela systemet ut.

Ett ytterligare syfte med arbetet är att få en ökad förståelse för hur Quantum ESPRESSO fungerar. Utifrån täthetsfunktionalteori skrivs ett program i Python som utför liknande beräkningar för en heliumatom.

I denna rapport förklaras först grunderna till bandstruktur, sedan följer en fördjupning i DFT. Tillvägagångssättet för beräkningarna presenteras i metodavsnittet. Resultatdelen innefattar exempel på bandstrukturer för olika dopkoncentrationer och ett samband mellan bandgap och dopkoncentration samt mellan bandgap och fältstyrka. Vidare presenteras beräknade skillnader i laddningstäthet vid dopning och hur resultatens noggrannhet beror av diskretiseringen av det reciproka rummet. I diskussionsavsnittet tolkas resultaten och jämförs med andra artiklar. Slutligen presenteras slutsatser om hur bandgapet förändras med dopkoncentrationen och styrkan av det pålagda elektriska fältet.

Tidigare artiklar har visat att dopning av såväl enlagrigt som tvålagrigt grafen påverkar materialets bandgap.[8][9] Det har visats att grafen har den ovanliga egenskapen att dess bandgap kan ändras med pålagda elektriska fält.[10][11][12] Castro m.fl. [10] undersökte både teoretiskt och experimentellt hur elektriska fält, i deras fall lägre än 1 V/nm, kan användas för att introducera bandgap. Att dopa det ena av två lager grafen är en typ av asymmetrisk dopning som exempelvis har undersökts av Menezes m.fl. [9] samt Fujimoto [13]. Undersökningen av Menezes m.fl. liknar vår, dock behandlas högre dopkoncentrationer mellan ungefär 3% och 11% där en funktional som endast har kort räckvidd används. Fujimoto lägger stor vikt vid att jämföra stapling av lagren (så kallad "stacking"), vilket vi inte gör. Arbetena fokuserar på hela systemet utan att dela upp bandstrukturen efter lager. Artiklar som behandlar dopning av ett enskilt grafenlager är vanligare. Av speciellt intresse är en artikel av Deng m.fl. [14] som visar att vissa dimensioner på superceller ger upphov till en förflyttning av bandgapet till en annan symmetripunkt jämfört med andra superceller.

## 2 Teori

I detta avsnitt presenteras först teori om bandstruktur med utgångspunkt från hur gitter beskrivs i det reciproka rummet. Utifrån det förklaras varför symmetripunkter i vissa fall byter plats. I delavsnitt 2.3 beskrivs hur täthetsfunktionalteori kan användas för att beräkna ett systems grundtillstånd. Delavsnittet är inte nödvändigt för att förstå resultatet utan bör betraktas som en fördjupning av metoden och beräkningsgången.

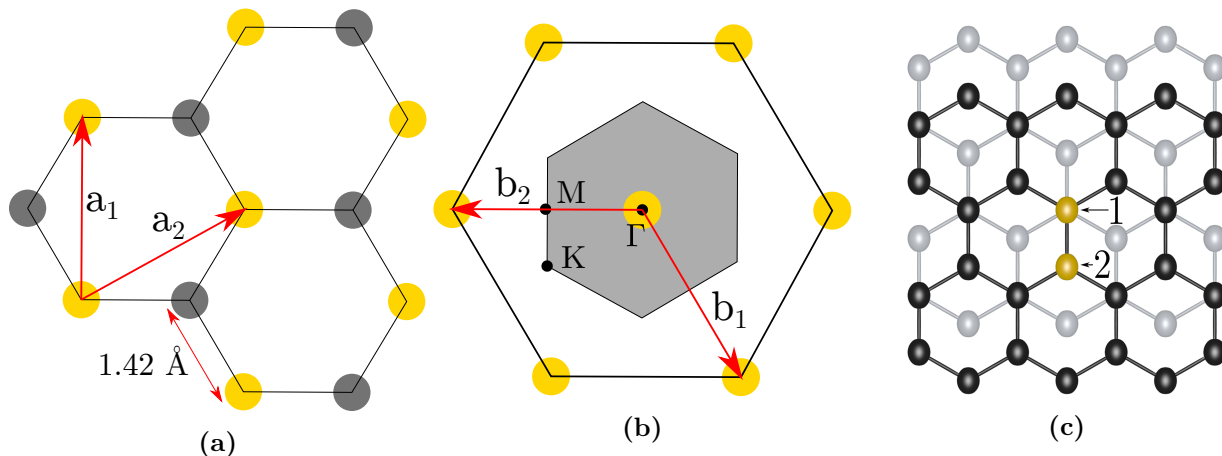
### 2.1 Introduktion till bandstrukturer

En viktig materialegenskap för tillverkning av elektriska komponenter är bandgapet, det vill säga den energi som behöver tillföras för att ett material ska leda ström. Egenskapen nyttjas exempelvis i transistorer som används för att kontrollera ström. En metall saknar bandgap och leder därför ström medan ett stort bandgap gör materialet till en isolator. Hur stort bandgapet ska vara för att betraktas som en isolator beror på applikationen men ett typiskt värde kan vara 3 eV [15]. Halvledare är material med mindre bandgap än isolatorer, där elektroner spontant kan exciteras av termisk energi. Såväl en- som tvålagrigt grafen saknar bandgap, men det kan introduceras genom vissa modifieringar. Trots avsaknad av bandgap är grafen en halvledare. Halvledare utan bandgap kallas semimetaller och beskrivs längre fram i avsnittet.

För att förklara vad bandgap och bandstruktur är behöver man börja med kristallstruktur. Gemensamt för kristaller är att de byggs upp av gitter med atomer, där gitter kan beskrivas som periodiskt upprepade mönster. Grafenkristallens naturliga struktur är ett triangulärt gitter med en bas av två kolatomer, vilket ger ett hexagonalt mönster enligt figur 1a. När två grafenlager används i detta arbete förskjuts det ena, så att hälften av atomerna ligger över en annan atom och hälften över mitten av en hexagon, se figur 1c. Detta kallas AB-stapling.

Gitterstrukturer kan även representeras i det reciproka rummet, där punkter representerar vågtal vars dimension är  $(\text{längd})^{-1}$ . Punkterna i det reciproka rummet kallas  $\vec{k}$ -punkter som här motsvarar kvanttal som beskriver elektronernas energier. När gittervektorerna för grafen överförs till det reciproka rummet bildar de ett hexagonalt mönster med en reciprok gitterpunkt i mitten enligt figur 1b.

Första Brillouin-zonen definieras som det område som avgränsas av kanter på halva avståndet från en gitterpunkt till dess närmsta reciproka grannar. Det går matematiskt att visa med avseende på gittrets periodiska egenskaper att alla vågtal har ett motsvarande vågtal i första Brillouin-zonen som är fysikaliskt ekvivalent.[15] Man brukar namnge punkter med hög rotationssymmetri som i figur 1b;  $\Gamma$  hamnar mitt i Brillouin-zonen, K i hörnen och M mitt på kanterna.



**Figur 1:** Det triangulära gittret med två atomer i basen, med olika färg i figuren, som beskriver grafens hexagonala struktur visas i (a) och det motsvarande reciproka gittret visas i (b). I (a) är  $a_1$  och  $a_2$  ett val av gittervektorer. Avståndet mellan två gitterpunkter är  $1,42 \text{ \AA}$  [13]. Gittervektorerna  $b_1$  och  $b_2$  i (b) beskriver det reciproka gittret. Första Brillouin-zonen är markerad i grått, där  $\Gamma$ , K och M är symmetripunkter. I (c) visas en schematisk bild på AB-staplat tvålagrigt grafen, vilket innebär att de två lagrena är förskjutna relativt varandra. De två möjliga sätten att placera ut en dopatom är markerade. Atomen markerad som 1 är positionerad ovanför en atom och atom 2 ligger ovanför mitten av en hexagon.

Sannolikhetsfördelningen av elektronernas positioner beskrivs av Schrödingerekvationen. För att kartlägga materialegenskaper betraktas ofta elektronenergin som funktion av  $\vec{k}$ -punkterna. Då fås så kallade energiband av möjliga energinivåer som kommer av att elektronerna växelverkar med atomer. Eftersom elektroner är fermioner säger Pauliprincipen att två elektroner inte kan vara i identiska tillstånd. Detta behandlas i avsnitt 2.3.1. Därför ryms ett begränsat antal elektroner per energiband. För att minimera energin ockuperas energinivåerna så att elektroner i första hand hamnar i de lägsta nivåerna och sedan tvingas ockupera högre nivåer om platserna är upptagna.

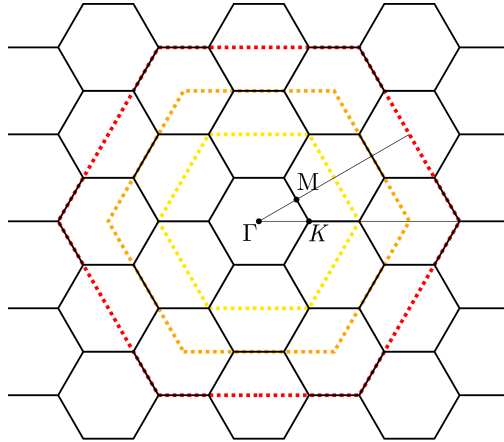
Ferminivån kan definieras som den högsta ockuperade energin vid temperaturen  $T = 0 \text{ K}$ . Elektronband under Ferminivån kallas valensband medan band ovanför kallas ledningsband. Fysikaliskt motsvarar ledningsbanden tillstånd där elektroner kan röra sig över kristallen och leda ström. Bandgapet definieras som energiskillnaden mellan valensbandet och ledningsbandet. En semimetall definieras som att valensbandet och ledningsbandet vidrör varandra utan att det finns några tillstånd vid Ferminivån som elektroner kan anta. En metall har istället tillgängliga tillstånd även vid Ferminivån.

Vid dopning ersätts atomer med andra atomer av ungefär samma storlek med ett annat antal elektroner. Om dopatomerna har fler elektroner kallas det n-dopning och om de har färre kallas det p-dopning. Dopningen ändrar de möjliga energinivåerna och därmed även bandgapet. Även om endast det ena lagret i tvålagrigt grafen dopas påverkas också det andra lagrets bandstruktur. På så vis kan ett bandgap skapas för ett grafenlager utan att dopa det.

## 2.2 Bandstruktur för superceller

Ett gitter definieras av sin primitiva cell, som är den minsta cell som kan upprepas för att få kristallen. För grafen krävs två atomer per lager. Den primitiva cellen för tvålagrigt grafen består därför av fyra atomer. När ett material dopas är majoriteten av atomerna oförändrade medan enstaka atomer byts ut. Av denna anledning används celler större än den primitiva, så kallade superceller, för att placera dopatomerna glesst vid beräkningarna. Första Brillouin-zonen betraktas för både den odopade primitiva cellen och supercellen. Supercellens Brillouin-zon är mindre eftersom den tillhör en större reell cell. Att Brillouin-zonerna överlappar leder till att bandstrukturen för

supercellen innehåller ett stort antal band, som kommer från alla supercellers Brillouinzoner som ryms i den primitiva cellens Brillouinzon. För celler med  $3N \times 3N$  primitiva celler, där  $N$  är ett heltal, kommer den primitiva cellens K-punkter att överlappa med supercellens  $\Gamma$ -punkter.[14] Det visas i figur 2, där supercellens och den primitiva cellens Brillouinzoner ritats så att överlappet blir tydligt. Supercellens reciproka gitter blir mindre när supercellen ökar i storlek, vilket representeras av att den primitiva cellen ritas större för de tre olika fallen. Överlappet leder till att grafens bandstruktur skiftas i det reciproka rummet. Det är värt att notera att dopat grafen egentligen inte kan reduceras till den primitiva cellen med fyra atomer eftersom dopatomen i så fall inte kan beskrivas. Vid beräkningar på rent grafen med stor supercell hade jämförelsen stämt, men med dopning fås en liten skillnad. Skiftet inträffar ändå, men om bandstrukturen skulle vikas ut skulle den inte helt stämma överens med bandstrukturen för den primitiva cellen. [14]



**Figur 2:** Illustration av supercellernas Brillouinzoner jämfört med de primitiva cellernas Brillouinzoner för tre exempel på superceller. De gula, orangea och röda strecken motsvarar den primitiva cellens Brillouinzon när supercellen består av  $2 \times 2$ ,  $3 \times 3$  respektive  $4 \times 4$  primitiva celler. För två lager grafen placeras 4 atomer ut för varje gitterpunkt, så fallen motsvarar celler med 16, 36 respektive 64 atomer. Notera att för 36 atomer överlappar supercellens  $\Gamma$ -punkt med den primitiva cellens K-punkt, vilket ger upphov till att bandstrukturen centreras kring  $\Gamma$  istället för K.

## 2.3 Täthetsfunktionalteori

I detta avsnitt ges en introduktion till de beräkningar och algoritmer som används av programmet Quantum ESPRESSO. I den bakomliggande teorin, täthetsfunktionalteori (DFT), är målet att hitta vilka atompositioner och vilken elektronfördelning som minimerar energin hos ett flerpartikelsystem. DFT bygger på tre förenklingar som gör att Schrödingerekvationen för flerpartikelsystemet kan lösas på ett beräkningseffektivt sätt:

- **Born-Oppenheimer-approximationen**

Vågfunktionen för en atom kan med god noggrannhet separeras i två delar, en för atomkärnan och en för elektronerna kring kärnan, enligt

$$\Psi_{\text{atom}} \approx \Psi_{\text{atomkärna}} \cdot \Psi_{\text{elektroner}}$$

Med denna uppdelning är det möjligt att hitta vågfunktionen för elektronerna oberoende av atomkärnans rörelse. Detta kan motiveras med att atomkärnor har mycket större massa än elektroner och därför rör de sig med olika tidsskalor. I fortsättningen kallas  $\Psi_{\text{elektroner}}$  bara  $\Psi$ .

- **Ersätt elektronväxelverkan med en potentialterm**

En ytterligare förenkling är att elektronerna ersätts med teoretiska icke-interagerande partiklar. Vågfunktionen  $\Psi(x_1, \dots, x_N)$  för de  $N$  elektronerna kan då delas upp i  $N$  ortogonala

vågfunktioner  $\psi_i(x_i)$ , en för varje elektron. På detta sätt kan vågfunktionen för varje elektron lösas var för sig, oberoende av de andra elektronerna. För att uppdelningen ska uppfylla Pauliprincipen måste  $\Psi$  anta formen av en Slaterdeterminant

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (1)$$

där  $\vec{x}_i$  är rums- och spinnkoordinaterna för partikel  $i$ . [16, s. 53] Detta motiveras i avsnitt 2.3.1. Dessa teoretiska partiklar benämns Kohn-Sham-partiklar och beter sig precis som vanliga elektroner med undantag för växelverkan sinsemellan. För att Kohn-Sham-partiklarna ska bete sig likt elektroner införs en extra term i potentialen som approximativt kompenserar avsaknaden av växelverkan.

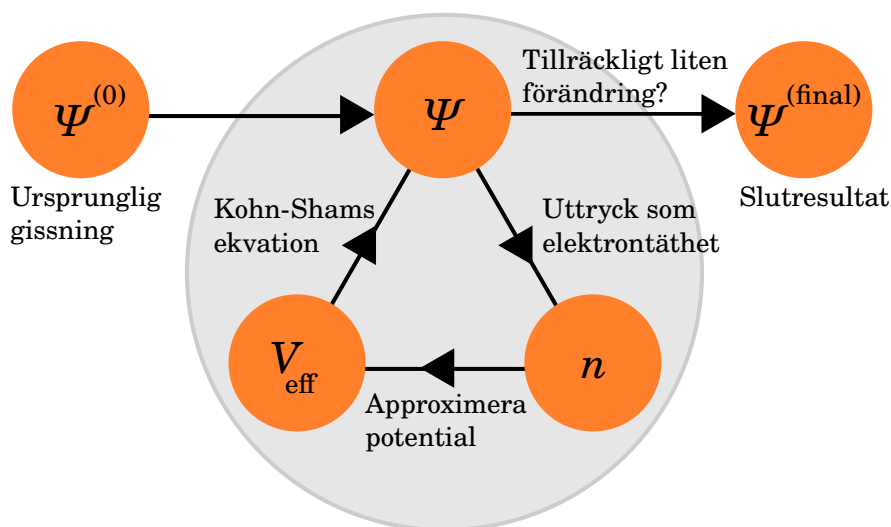
- **Uttryck problemet i termer av elektrontäthet**

Att uttrycka problemet i termer av elektrontätheten  $n(\vec{r})$  förenklar problemet avsevärt, eftersom antalet koordinater reduceras från tre per elektron till totalt tre. Alla potentialer och energier kan uttryckas som en funktional av elektrontätheten, vilket enligt Första Hohenberg-Kohn-teoremet är ekvivalent med att uttrycka dem i termer av vågfunktioner. [17, s. 8] Hur elektrontätheten beräknas från elektronernas vågfunktioner specificeras i avsnitt 2.3.1.

Utifrån dessa förenklingar kan Schrödingerekvationen för varje Kohn-Sham-partikel skrivas om som ett egenvärdesproblem som kallas Kohn-Shams ekvation

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2)$$

där  $\varepsilon_i$  är energiegenvärden och  $V_{\text{eff}}$  den effektiva potentialen som varje Kohn-Sham-partikel upplever. Beräkningsalgoritmen, kallad Hartree-Fock-metoden, bygger på att upprepade gånger lösa denna ekvation. Varje enskilt steg förklaras och motiveras i de nästkommande kapitlen. En visualisering av tillvägagångssättet visas i figur 3 och kan sammanfattas i 6 steg:



**Figur 3:** Översikt av Hartree-Focks beräkningsmetod. Efter en inledande gissning av vågfunktionerna  $\psi_i(\vec{r})$  beräknas elektrontätheten  $n(\vec{r})$  och den tillhörande effektiva potentialen  $V_{\text{eff}}$ . Med hjälp av denna potential beräknas nya vågfunktioner med Kohn-Shams ekvation. Processen fortsätter tills att skillnaden i energi och elektrontäthet mellan iterationerna är mindre än ett bestämt värde.

1. Systemet diskretiseras i rummet och en inledande gissning av vågfunktionerna  $\psi_i^{(0)}$  ställs upp.

2. I varje punkt beräknas elektrontätheten  $n(\vec{r})^{(0)}$  (avsnitt 2.3.1).
3. Från den beräknade elektrontätheten  $n(\vec{r})^{(0)}$  utvärderas den effektiva potentialen  $V_{\text{eff}}$  och systemets totala energi  $E[n]$  (avsnitt 2.3.2).
4. Kohn-Shams ekvation (2) löses med hjälp av  $V_{\text{eff}}$ , vilket ger nya elektronorbitaler  $\psi_i^{(1)}$  (avsnitt 2.3.3).
5. De nya elektronorbitalerna används i steg 2 för att hitta  $n(\vec{r})^{(1)}$  och den tillhörande energin  $E[n]$ . Därpå upprepas processen.
6. Om skillnaden i total energi  $E[n]$  mellan två iterationer är mindre än något bestämt tröskelvärde stoppas programmet. Grundtillståndsenergien  $E[n(\vec{r})^{(\text{final})}]$  och grundtillståndselektronorbitalerna  $\psi_i^{(\text{final})}$  är därmed beräknade med den önskade noggrannheten.

De nästkommande teoriavsnitten kommer ge en härledning av de enskilda stegen i mer detalj.

### 2.3.1 Beräkning av elektrontäthet

Elektrontätheten  $n(\vec{r})$  för ett system med  $N$  elektroner och vågfunktion  $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$  definieras enligt

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N, \quad (3)$$

där  $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$  är rums- och spinnkoordinat för partikel  $i$ . [18, s. 47] Som tidigare nämnts förklarar uträkningarna genom att räkna på fiktiva, icke-interagerande Kohn-Sham-partiklar. För Kohn-Sham-partiklarna ansätts vågfunktionerna  $\psi_i(\vec{x}_i)$  som är ortogonala mot varandra. Eftersom elektroner är fermioner (partiklar med halvtaligt spinn), måste Pauliprincipen vara uppfylld. Principen säger att två fermioner i ett kvantsystem inte kan anta samma kvanttillstånd samtidigt. Av detta följer att vågfunktionen för ett system av fermioner måste vara antisymmetrisk om två partiklar byter rum- och spinnkoordinat med varandra. För att uppfylla detta villkor måste  $\Psi$  kunna skrivas enligt ekvation (1). Med hjälp av ekvation (3) erhålls att den samlade elektrontätheten blir

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r}, \sigma_i)|^2, \quad (4)$$

en summa av varje Kohn-Shampartikels bidrag. Om  $\Psi$  är normerad erhålles istället

$$\int n(\vec{r}) dV = N, \quad (5)$$

det vill säga att integralen över hela elektrontätheten  $n(\vec{r})$  är lika med totala antalet elektroner  $N$ .

### 2.3.2 Beräkning av systemets energi

Den totala energin för systemet benämns  $E = E[n(\vec{r})]$  och är en funktional av elektrontätheten  $n(\vec{r})$ . Energibidragen delas upp i följande delar:

- **Kinetisk energi hos elektroner**  $T[n]$

Varje elektron har en hastighet och därmed en kinetisk energi. Denna beräknas enligt  $\int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i$ , där en asterisk (\*) betecknar ett komplexkonjugat.

- **Coulombpotential mellan en elektron och närliggande atomkärnor**  $V[n, V_{\text{ext}}]$

Elektroner och atomkärnan har motsatt elektrisk laddning och attraherar därför varandra. Detta ger upphov till ett energibidrag som är en funktional av både elektrontätheten  $n(\vec{r})$  och Coulombpotentialen  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  av atomkärnan.

- **Coulombbidrag mellan elektroner**  $E_H[n]$   
Elektronerna är negativt laddade partiklar och repellerar därför varandra. Detta energibidrag är svårt att beräkna exakt och approximeras av  $E_H[n]$ . Detta kallas Hartree-energin.
- **Kvantmekaniska bidrag, exchange correlation**  $E_{xc}[n]$   
Detta bidrag är okänt och inkluderas för att göra uttrycket för energin exakt, men brukar approximeras på olika sätt beroende på modell. Termen innefattar kvantmekaniska effekter, eftersom elektroner interagerar på sätt som inte tas hänsyn till i klassiska modeller.

Den totala energin i systemet är alltså

$$E[n] = T[n] + V[n, V_{\text{ext}}] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (6)$$

vilket är ett exakt uttryck för den totala energin uttryckt i elektrontätheten  $n$ .

I täthetsfunktionalteori ses elektronerna som icke-interagerande Kohn-Sham-partiklar. För att kompensera för avsaknaden av växelverkan ansätts en effektiv potential  $V_{\text{eff}}$ , som inkluderar  $E_H[n]$  och  $E_{xc}[n]$ . För den icke-växelverkande partikeln blir energibidraget från den effektiva potentialen

$$V[n, V_{\text{eff}}] = V[n, V_{\text{ext}}] + 2E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (7)$$

där energibidraget beräknas med funktionalen

$$V[n, V_{\text{eff}}] = \int n(\vec{r})V_{\text{eff}}(\vec{r})dV$$

Den sökta effektiva potentialen för varje elektronorbital hittas genom att funktionalderivera  $V[n, V_{\text{eff}}]$  med avseende på  $n$ . Med ekvation (7) erhålls

$$\frac{\delta V[n, V_{\text{eff}}]}{\delta n} = V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \frac{\delta V[n, V_{\text{ext}}]}{\delta n} + 2\frac{\delta E_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n},$$

vilket ger

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}), \quad (8)$$

där varje term beräknas var för sig. Här är  $V_{\text{ext}}$  den externa potentialen från atomkärnan och närliggande kärnor,  $V_H$  kallas Hartreepotentialen och beror på Coulombkrafter mellan elektroner och  $V_{xc}$  kallas exchange correlation-potentialen och beror på andra typer av elektronväxelverkan. Med dessa potentialer kan systemets totala energi skrivas som

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int n(\vec{r}) \left( \frac{1}{2}V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) - \varepsilon_{xc}(\vec{r}, n(\vec{r})) \right) dV,$$

där  $\varepsilon_i$  är egenvärdena till Kohn-Shams ekvation (2). Funktionen  $\varepsilon_{xc}(\vec{r}, n(\vec{r}))$ , definierad i avsnitt 2.3.6, används för att approximera  $E_{xc}[n]$ . Se appendix A.1 för en härledning.

### 2.3.3 Kohn-Shams ekvation

Som nämnts är målet med täthetsfunktionalteori att hitta grundtillståndet till flerpartikelsystem. Uttrycket för  $E[n]$  beskriver den totala energin för systemet, men är inte nödvändigtvis grundtillståndensenergi. Om systemets totala vågfunktion är  $\Psi$  och systemets motsvarande grundtillstånd är  $\Psi_0$ , gäller det alltid att

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0,$$

där  $E_0$  är grundtillståndensenergi och  $\hat{H}$  är Hamiltonoperatoren. Detta kallas variationsprincipen, och innebär att om  $E$  minimeras med avseende på  $n$  erhålls grundtillståndensenergi. Energin  $E$  måste

minimeras under villkoret att  $\Psi$  är normerbar, det vill säga  $\int n(\vec{r})dV = N$  i enighet med ekvation (5). Dessutom måste totala antalet elektroner  $N$  vara konstant.

För att minimera funktionalen under villkoret  $\int n(\vec{r})dV = N$  används Lagrangemultiplikatorer. Målet är hitta extremvärdet till uttrycket

$$E[n] - \mu \int n(\vec{r})dV,$$

där  $\mu$  är Lagrangemultiplikatorn. Analogt med hur extremvärden till funktioner hittas med derivata, hittas extremvärden till funktionalen  $E[n]$  med funktionalderivata

$$\frac{\delta}{\delta n} \left( E[n] - \mu \int n(\vec{r})dV \right) = 0. \quad (9)$$

Med ekvation (4) och en uppsättning konstanter  $\varepsilon_i$  så att  $\sum \varepsilon_i = \mu$  blir ekvation (9)

$$\frac{\delta}{\delta n} \left( E[n] - \sum_{i=1}^N \int \varepsilon_i |\psi_i|^2 dV \right) = 0. \quad (10)$$

Det går att visa att lösningarna till denna ekvation ges av egenvärdesproblemet Kohn-Shams ekvation

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}),$$

som är Schrödingers ekvation för varje elektronorbital.[19, s. 147-148]. Här betecknar  $V_{\text{eff}}$  den effektiva potentialen som partikeln upplever, vilken approximeras i avsnitt 2.3.2. På detta sätt har problemet reducerats till ett antal enpartikelproblem.

Notera att energiegenvärdena  $\varepsilon_i$  i Kohn-Shams ekvation (2) är samma som de anpassade konstanterna i ekvation (10). Vid lösning av Kohn-Shams ekvation erhålls dessa energiegenvärden, vardera med en tillhörande egenvektor. Egenvektorn med lägst tillhörande energi ansätts som nya elektronorbitaler  $\psi_i(\vec{r})$  i nästa iteration av beräkningsalgoritmen. På detta sätt minimeras energin successivt.

### 2.3.4 Beräkning av extern potential

Den externa potentialen uppkommer av Coulombkrafter mellan en elektron och de närliggande atomkärnorna. Det totala potentialbidraget för en elektron i läge  $\vec{r}$  kan skrivas som en summa över alla kringliggande atomer  $\alpha$

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}|}, \quad (11)$$

där  $Z_{\alpha}$  och  $\vec{r}_{\alpha}$  är antalet protoner respektive läget för varje atomkärna.

### 2.3.5 Beräkning av Hartreepotential

För att beräkna Hartreepotentialen  $V_{\text{H}}$  undersöks först Hartree-energin  $E_{\text{H}}[n]$ , som uppkommer av Coulombkrafterna mellan elektronerna i atomen. Bidraget approximeras genom att summera energin som krävs för att föra två klassiska punktladdningar nära varandra

$$dE_{\text{H}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q' \cdot q}{|\vec{r}' - \vec{r}|} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\vec{r}')dV' \cdot n(\vec{r})dV}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \Rightarrow E_{\text{H}}[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} dV' dV$$

där  $dV$  är ett litet volymelement och  $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$  i atomära enheter. Hartreepotentialen blir

$$V_H(\vec{r}) = 2 \cdot \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} dV \quad (12)$$

enligt derivering med funktionalderivata, se Appendix A.2. I denna uträkning har laddningarna i rummet approximerats till klassiska partiklar och kvantmekaniska bidrag tas därför inte hänsyn till – dessa är inkluderade i exchange correlation-potentialen  $V_{xc}$ .

### 2.3.6 Approximation av exchange correlation-potential med LDA

Exchange correlation-potentialen kommer av de effekter som inte tagits hänsyn till i de andra potentialbidragen. Detta inkluderar bland annat elektron-elektron-växelverkan som uppkommer av elektronernas spinn. Precis som de tidigare potentialbidragen kan exchange correlation skrivas som en funktional av elektrontätheten. Hittills har alla bidrag kunnat beräknas exakt, men denna sista term är okänd och måste approximeras. Energibidraget  $\epsilon_{xc}^{\text{HEG}}$  är känt för homogena elektrongaser, HEG, där elektrontätheten är konstant i rummet. Under detta antagande kan  $E_{xc}$  approximativt skrivas som

$$E_{xc} \approx \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{HEG}}(\vec{r}, n(\vec{r})) dV,$$

vilket kallas för den lokala täthetsapproximationen, LDA. Efter evaluering av funktionalderivatan erhålles exchange correlation-potentialen

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \epsilon_{xc}^{\text{HEG}} + n \frac{d}{dn} \epsilon_{xc}^{\text{HEG}}.$$

där  $\epsilon_{xc}^{\text{HEG}}$  kan delas upp i bidrag från exchange  $\epsilon_x^{\text{HEG}}$  respektive correlation  $\epsilon_c^{\text{HEG}}$  enligt

$$\epsilon_{xc}^{\text{HEG}} = \epsilon_x^{\text{HEG}} + \epsilon_c^{\text{HEG}}$$

Den första termen  $\epsilon_x^{\text{HEG}}$  uppkommer av att Coulombväxelverkan mellan elektroner beror på deras spinn.[16, s. 56] Den andra termen  $\epsilon_c^{\text{HEG}}$  inkluderar övrig växelverkan. Exchangebidraget beräknas enligt [16, s. 95-96]

$$\epsilon_x^{\text{HEG}} = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

och correlation-bidraget kan approximeras med exempelvis Vosko-Wilks-Nusairs metod

$$\epsilon_c^{\text{HEG}} \approx \frac{A}{2} \left\{ \log \left( \frac{y^2}{Y(y)} \right) + \frac{2b}{Q} \arctan \left( \frac{Q}{2y+b} \right) - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left[ \log \left( \frac{(y-y_0)^2}{Y(y)} \right) + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \arctan \left( \frac{Q}{2y+b} \right) \right] \right\}. \quad (13)$$

Ekvation (13) och dess konstanter motiveras i artikeln av Vosko m.fl.[20].

Metoden kan generaliseras genom att låta exchange correlation-potentialen bero på icke-lokal elektrontäthet, vilket gör det möjligt att inkludera krafter som exempelvis van der Waals-växelverkan. Dessa förbättringar har lett fram till metoden vdW-DF, van der Waals Density Functional, som används i detta projekt. En ingående beskrivning av hur vdW-DF fungerar är utanför ramen för denna rapport, men kan läsas om i artikeln av Berland m.fl.[6].

### 2.3.7 Exempel på en enkel DFT-beräkning

För att förstå DFT har en förenklad implementation skrivits i Python. Källkoden finns tillgänglig som ett Git-projekt på Bitbucket<sup>1</sup>. Dessutom har en hemsida skapats som ger en pedagogisk genomgång av implementationen<sup>2</sup>. Programmet beräknar grundtillståndsvågfunktionerna och grundtillståndsenenergin för helium. Helium är det enda rotationssymmetriska flerelektronsystemet och valdes för att implementationen skulle bli genomförbar inom arbetets tidsram.

I tabell 1 visas de uträknade energierna för några iterationssteg i beräkningsloopen beskriven i figur 3. Från tabellen framgår det att LDA är en dålig uppskattning av exchange correlation-bidragen till heliums grundtillståndsenenergi. Detta beror troligtvis på att elektronmolnet i helium inte kan approximeras som en homogen elektrongas. Vidare ger LDA upphov till självinteraktionsfel, vilket innebär att elektronerna uppskattas interagera med sig själva. Självinteraktionen beror på att LDA enbart tar hänsyn till elektrontätheten  $n$ . [16, s. 7] Exempelvis erhålles nollskilda  $n$  och  $E_{xc}$  i enelektronsystem med LDA.

**Tabell 1:** Grundtillståndsenenergin för helium beräknat med en implementation av DFT i Python. Energivärdena har dels beräknats med exchange correlation enligt LDA, och dels utan exchange correlation-term. Experimentell data har visat att heliums grundtillståndsenenergi är  $-2,90$  Ha, [16, s. 51] alltså blir uppskattningen av grundtillståndsenenergin sämre med LDA än utan.

Iterationsnummer	1	2	3	...	7	...	13
Med LDA [Ha]	-3,40	-2,52	-2,87	...	-2,75	...	-2,75
Utan LDA [Ha]	-3,18	-2,78	-2,88	...	-2,86	...	-2,86

LDA användes för den enkla implementationen eftersom metoden är förhållandevis simpel att förklara och tillämpa. Bristerna hos LDA är kända [16, s. 96] och resultaten som erhöles är därför inte förvånande. Modernare metoder som vdW-DF har utvecklats för att approximera elektronväxelverkan på ett mycket mer realistiskt sätt, särskilt över längre avstånd. Detta gör vdW-DF användbar för beräkningar på grafenlager.

## 3 Metod

Arbetet syftar till att undersöka hur bandgapet och elektrontätheten för tvålagrigt grafen ändras när systemet modifieras. I detta avsnitt lyfts förarbetet, vilka beräkningar som görs samt hur datan analyseras. Översiktligt inleds en beräkning med en ansats för atompositioner, varpå en självkonsistent beräkning görs som flyttar atomerna till de positioner som minimerar systemets energi. Bandstrukturen för hela systemet beräknas från vilken bandgapet för hela systemet bestäms. Sedan projiceras vågfunktionerna för var och en av punkterna i bandstrukturen på det reella rummet, så att punkterna tillhörande det undre lagret kan identifieras. Urvalet formar sedan en ny bandstruktur från vilken man kan finna bandgapet för det undre lagret.

### 3.1 Ansatser av atompositioner med MATLAB

För att utföra beräkningar i Quantum ESPRESSO krävs en ansats för atomernas positioner. Ansatsen konstrueras med hjälp av ett MATLAB-script, som beräknar koordinaterna för kolatomer placerade i ett hexagonalt mönster. En initial ansats på  $3,3$  Å mellan lagren görs därför i enlighet med Fujimotos [13] resultat. Den hexagonala strukturen har gitterkonstanten  $a \approx 1,42$  Å, se figur 1a.

<sup>1</sup><https://bitbucket.org/Gullik/heliumdft>

<sup>2</sup><https://johnthedaniel.github.io/DFT-Jupyter/Html/index.html>

I mitten av cellen byts en kolatom ut mot en dopatom, antingen bor eller kväve. För att undersöka flera system med olika koncentrationer av dopatomer skapas flera superceller av olika storlekar. Observera att mindre celler har en högre koncentration. För att avstånden mellan närliggande dopatomer ska bli lika stora krävs att det totala antalet atomer i en cell uppfyller  $X = 4n^2$  där  $n$  är ett heltal. En faktor 2 kommer från att två grafenlager undersöks och en annan faktor 2 från att ett hexagonalt gitter är ett triangulärt gitter med två atomer i basen enligt figur 1a. I tabell 2 presenteras de undersökta koncentrationerna och cellstorlekarna.

**Tabell 2:** Använda superceller. Antal primitiva celler anger hur många som repeteras för att få supercellen. Antal atomer anger det totala antalet atomer i både det övre och undre lagret för supercellen. Dopkoncentrationen gäller i det övre lagret eftersom det undre är odopat.

Antal primitiva celler	$3 \times 3$	$4 \times 4$	$5 \times 5$	$6 \times 6$	$7 \times 7$	$8 \times 8$	$9 \times 9$	$10 \times 10$
Antal atomer	36	64	100	144	196	256	324	400
Dopkoncentration	5,56 %	3,13 %	2 %	1,38 %	1,02 %	0,78 %	0,62 %	0,5 %

I det övre lagret kan dopatomerna placeras antingen ovanför en atom eller över mitten av en hexagon vilket framgår i figur 1c. Båda konfigurationerna används omväxlande för olika system. Endast för koncentrationen 3,13 % utförs beräkningar med båda varianterna.

### 3.2 Beräkningar i Quantum ESPRESSO

Ett antal beräkningar utförs med Quantum ESPRESSO. Först optimeras atompositionerna och elektrontätheten för att minimera systemets energi. Detta görs med täthetsfunktionalteori och förklaras översiktligt i avsnitt 2.3. Täthetsfunktionalen som används kallas vdW-DF-cx, en variant av vdW-DF som tar hänsyn till de intermolekylära van der Waals-krafterna i systemet. Detta behöver göras eftersom de två grafenlagren ligger ungefär  $3 \text{ \AA}$  från varandra, ett avstånd så stort att van der Waals-växelverkan har en viktig effekt. Beräkningarna sker iterativt med stora enhetsceller som kräver mycket processorkraft, därför utförs beräkningarna på Hebbe [21], ett nationellt datorkluster med tusentals processorkärnor.

Vid beräkning av pålagda elektriska fälts inverkan på tvålagrigt rent grafen kan beräkningarna utföras med den primitiva cellen, eftersom detta system saknar dopatomer. I kanten av cellen placeras en potential som ska motsvara en källa till det elektriska fältet. Potentialen har ett maximum i ena änden av beräkningscellen och avtar linjärt till ett minimum i andra änden. Fältet läggs vinkelrätt över grafenlagren och amplituden varierar mellan  $0,51 \text{ V/nm}$  och  $10,28 \text{ V/nm}$ . På samma sätt som för systemen med dopning ansätts avståndet mellan de två grafenlagren initialt till  $3,3 \text{ \AA}$ . Atomerna förflyttas tills energin är minimerad i systemet. En kontroll av positionerna görs för att verifiera att strukturen bibehålls.

För att minska beräkningstider och utfilernas storlek används gles valda punkter för att diskretisera det reciproka rummet. I beräkningar för superceller med fler än 100 atomer används ett reciprokt rutnät med  $3 \times 3 \times 1$  punkter som distribueras jämnt av Quantum ESPRESSO i tre dimensioner, vilket innebär att planet parallellt med grafenet delas in i  $3 \times 3$  delar. För system med 36, 64 och 100 atomer görs beräkningar för att jämföra olika diskretiseringar. Bland de superceller som används är dessa de största i det reciproka rummet och påverkas därför mest av gles sampling. För de tre nämnda systemen testas en diskretisering med  $12 \times 12 \times 1$  punkter. För cellen med 36 atomer dopad med bor görs även en beräkning med  $16 \times 16 \times 1$  punkter. Resultaten för superceller med 36, 64 eller 100 atomer kommer från beräkningarna med  $12 \times 12 \times 1$  punkter. I och med att den primitiva cellen används vid beräkningar av pålagda elektriska fält kan och bör dessa utföras med hög upplösning eftersom cellen är liten. Av den orsaken väljs  $24 \times 24 \times 1$  punkter.

När atompositionerna och laddningstätheten beräknats används denna data för att finna energibanden över ett antal  $\vec{k}$ -punkter. Från det reciproka rummet väljs för de dopade systemen 30 punkter jämnt fördelade utmed vägen  $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$ , där symmetripunkterna K, M och  $\Gamma$  definieras enligt figur 1b. För beräkningar med elektriska fält används istället ungefär 180 punkter. Bandstrukturen ges som en plot av energi relativt Fermivån mot  $\vec{k}$ -punkter.

### 3.3 Bearbetning av data

Vid beräkningar har bandstrukturen betraktats för både hela systemet och för endast det undre lagret. Det är mer konventionellt att betrakta bandgapet för hela systemet men egentligen vill vi bestämma egenskaper för endast det undre, odopade lagret. För att kunna separera punkter tillhörande det undre grafenlagret projiceras vågfunktionerna till  $\vec{k}$ -punkterna på det reella rummet. Som resultat fås en vektor med  $|\psi|^2$  för alla positioner i beräkningscellen, där  $\psi$  är en elektrons vågfunktion. Detta motsvarar en sannolikhet att elektronen ska finnas i punkten. I MATLAB summeras sannolikheten i övre och undre delen i rummet, varefter summorna jämförs. Generellt gäller att en elektron har en sannolikhet att tillhöra både atomer i övre och undre lagret, varför vi klassar tillhörigheten efter vilket lager som är mest sannolikt. På detta sätt tas bandstrukturen för det nedre lagret ut. Tillräckligt många band tillhörande hela systemet används för att få en koherent bild för det undre lagret kring Fermivån. Bandgapet beräknas som skillnaden mellan det lägsta ledningsbandet och det högsta valensbandet i den  $k$ -punkt där gapet är minst.

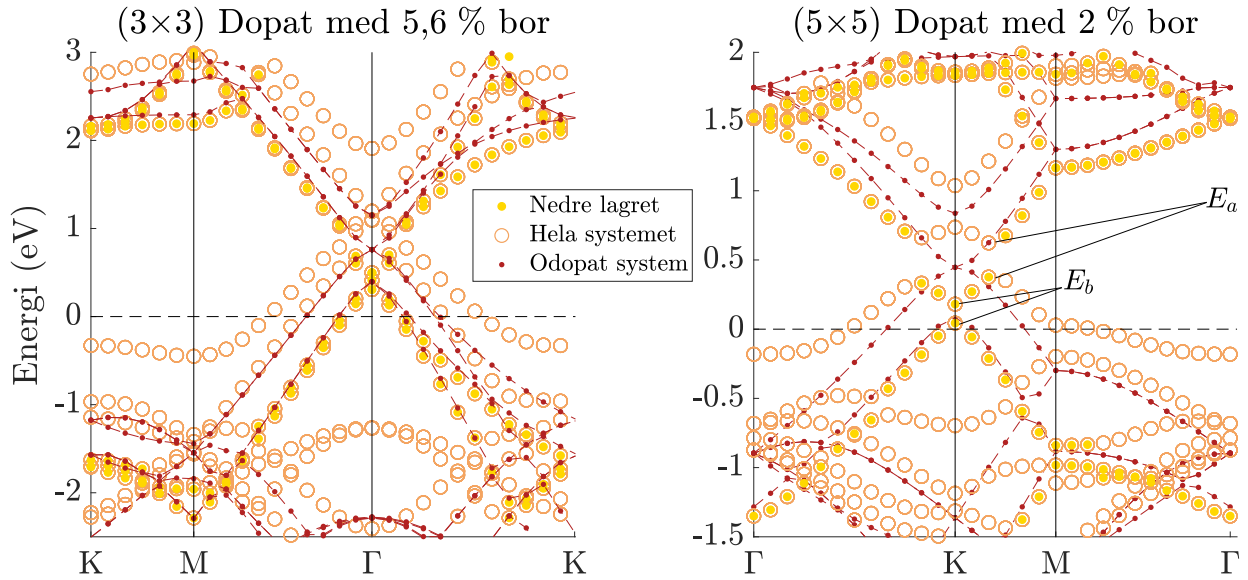
Vidare betraktas skillnaden i laddningstäthet mellan det dopade och det odopade systemet. Elektronfördelningarna för båda systemen ritas upp kring samma gitter i XCrySDen där det odopade systemets laddningstäthet multipliceras med faktorn -1. Resultatet blir därför isoytorna för differensen, där en isoyta definieras som en yta i rummet på vilken ett skalärfält är konstant.

## 4 Resultat

I detta avsnitt presenteras resultaten av beräkningarna. Inledningsvis presenteras bandstrukturernas utseenden och bandgapens värden vid dopning respektive pålagt elektriskt fält. Därefter illustreras den skillnad i laddningstäthet som dopning ger upphov till. Sist presenteras inverkan av beräkningarnas noggrannhet på resultaten.

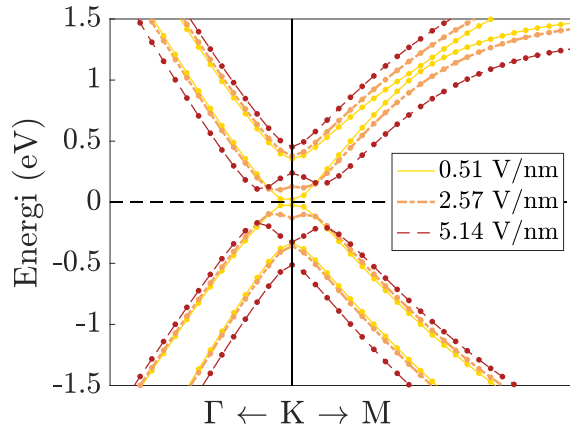
### 4.1 Bandgap

Bandgapet tas ut för hela systemet och för det undre lagret. I figur 4 anges bandstrukturen för hela systemet som de orangea ringarna; punkterna som tillhör det undre lagret markeras med gult. Som jämförelse anges också bandstrukturen för två lager odopat grafen. Bandgapet tas ut som det minsta mellanrummet mellan band nära Fermivån, vilket har markerats i figuren för dels hela systemet,  $E_a$  och dels det undre lagret,  $E_b$ . I figuren har energierna skiftats med Fermivån. I den högra bandstrukturen i figur 4 finns ett bandgap på 0,25 eV för hela systemet och ett på cirka 0,14 eV för det undre lagret. Bandgapet är mindre för det undre lagret och centrerat kring K-punkten. Strukturen för det undre lagret liknar den för det odopade grafenet. I den vänstra bandstrukturen ses ungefär samma sak, men alla bandgap är mindre och bandstrukturen har skiftats så att den är centrerad kring  $\Gamma$ . De erhållna bandgapen för hela systemet och det undre lagret är 0,18 eV respektive 0,10 eV. Bandstrukturerna i båda figurerna ser snarlika ut efter skiftningen. En förklaring till varför bandgapet flyttas mellan symmetripunkterna ges i avsnitt 2.2.

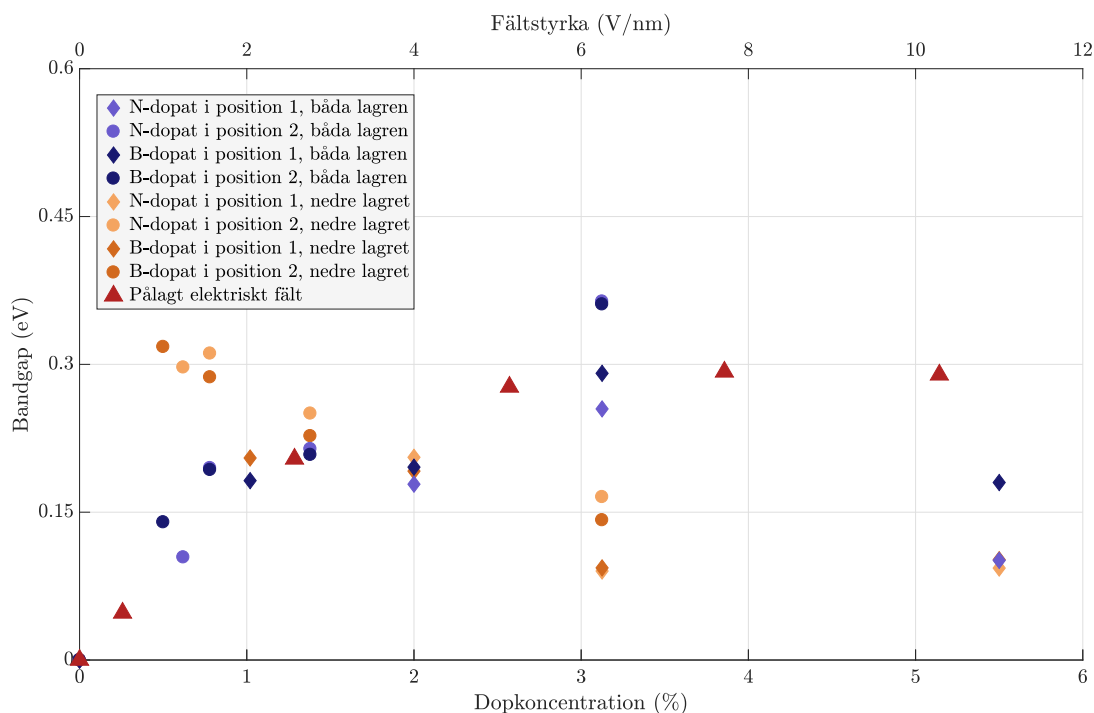


**Figur 4:** Två exempel på bandstruktur för odopant grafen under ett skikt dopat grafen. De gula punkterna hör till det undre lagret, medan de orangea ringarna motsvarar bandstrukturen för hela systemet. De röda, streckade banden visar bandstrukturen för två lager odopant grafen. På den vertikala axeln anges energin skiftad till Fermi-nivån. På den horisontella axeln visas  $k$ -punkter, där symmetripunkterna är markerade. För systemet med dopkoncentrationen 2% utläses bandgapen till  $E_a = 0,25$  eV och  $E_b = 0,14$  eV för hela systemet respektive det undre lagret. Systemet med koncentrationen 5,6% har ett något mindre bandgap på cirka 0,18 eV för båda lagren och 0,10 eV för enbart det undre lagret. Strukturen är då skiftad från K till  $\Gamma$ , vilket förklaras i avsnitt 2.2 och beror på att 5,6% dopning motsvarar en supercell med  $3 \times 3$  primitiva celler.

I figur 5 visas bandstrukturen för tvålagrigt grafen när ett elektriskt fält av tre undersökta styrkor läggs vinkelrätt mot atomlagrens utbredning. För låga fältstyrkor liknar strukturen den för odopant tvålagrigt grafen fast med ett litet bandgap i symmetripunkten K. När fältstyrkan höjs ökar bandgapet och en tendens till förändrad bandstruktur kan ses. Vid höga styrkor på det elektriska fältet, över ungefär 5 V/nm, förändras bandstrukturen påtagligt och ger upphov till en sänkning i K, vilket gör att bandgapet hamnar bredvid symmetripunkten. Denna typ av bandstruktur är känd som “Mexican Hat”-struktur och har påvisats av bland annat Mak m.fl.[22].



**Figur 5:** Bandstrukturer för tvålagrigt grafen påverkat av vinkelrätt pålagda elektriska fält. Vid låg styrka kan ett litet bandgap ses i symmetripunkten K. När styrkan höjs förändras bandstrukturen och bandgapet ökar. Vid hög styrka antar bandstrukturen en så kallad “Mexican Hat”-struktur, där gapet ökar i K och bandgapet förflyttas till sidan av symmetripunkten. Bandstrukturerna är framtagna med 181 punkter utmed  $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$ .



**Figur 6:** Bandgap för olika modifieringar av tvålagrigt grafen. På den undre horisontella axeln anges dopkoncentrationer och på den övre anges olika styrkor av elektriskt fält som läggs på odopat grafen. Vid dopning används olika markörer för bandgapet beroende på om dopatomen är ovanför en atom (position 1) eller ett håll (position 2), där positionerna illustreras i figur 1c. De blå markörerna gäller för hela systemet och de bruna markörerna gäller för det undre lagret. Bandgapet ökar först med dopkoncentrationen varpå det avtar. För det undre lagret är ökningen i början skarpare jämfört med hela systemet. När fältstyrkan ökar blir bandgapet större men slutar öka vid omkring 5 V/nm. Vid värdena 1,5 % respektive 2,4 V/nm är bandgapen ungefär lika stora. Generellt ger dopning med kväve ett lite större bandgap än med bor.

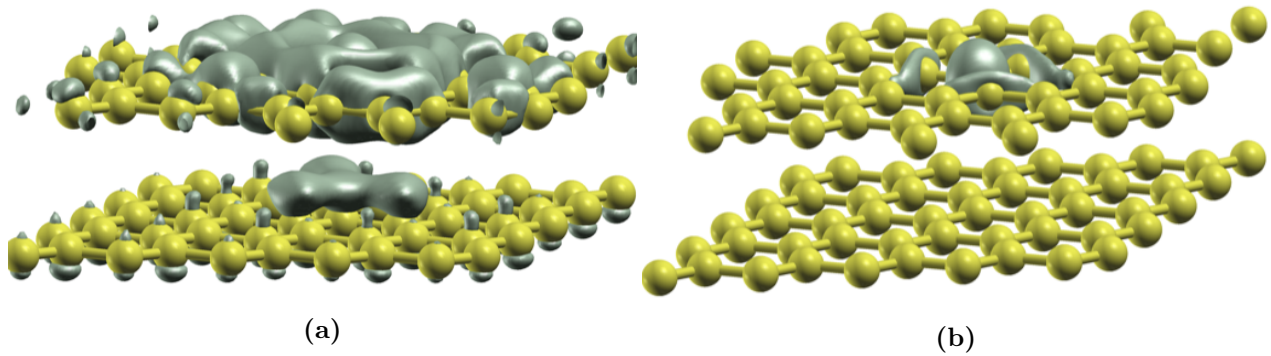
Sambandet mellan bandgap och dopkoncentration för N- respektive B-dopning visas i figur 6. Bandgapen presenteras både för hela systemet och för endast det undre lagret. Bandgapet ökar först och avtar sedan med ökande dopkoncentration för såväl bor som kväve. Ökningen är större för det undre lagret jämfört med hela systemet. Resultaten antyder att kväve ger upphov till ett lite större bandgap än bor. Att placera dopatomen över mitten av en hexagon istället för över en atom verkar ge ett något mindre bandgap. Det kan utläsas från datapunkterna i 3,13 % och från att datapunkterna generellt ligger något högre upp när man betraktar låga koncentrationer av bor.

I figur 6 visas även bandgap för tvålagrigt odopat grafen under inverkan av ett elektriskt fält, där den övre horisontella axeln anger fältstyrkan. Triangulära punkter visar hur bandgapet ändras för olika fältstyrkor. Det växer med fältstyrkan och antar som störst ett värde på ungefär 0,3 eV. Ökning av fältstyrka och ökning av dopkoncentration har alltså motsatta effekter på bandgapets storlek. När fältstyrkan är ungefär 2,4 V/nm och dopkoncentrationen är omkring 1,5 % är bandgapen ungefär lika stora.

## 4.2 Skillnad i laddningstäthet

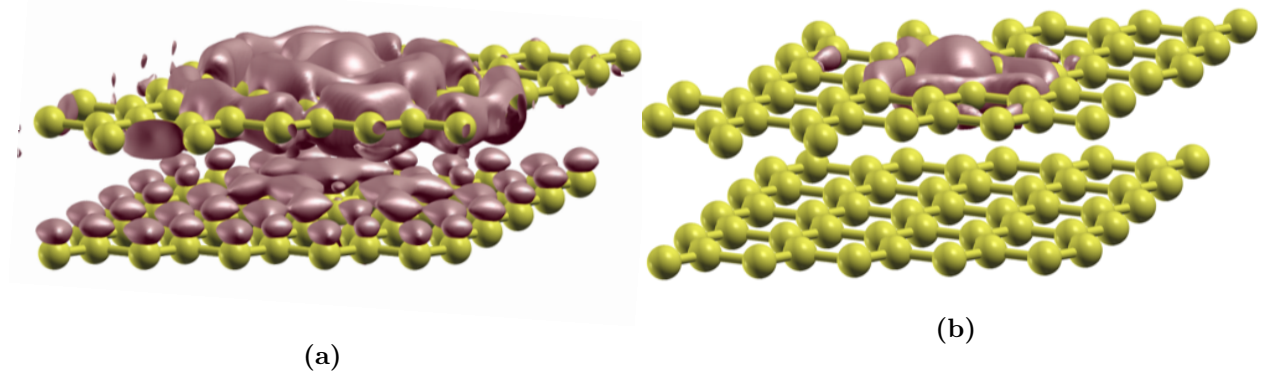
Laddningstätheten beräknades för tvålagrigt grafen som dopats på olika sätt. I figur 7 illustreras elektrontäthetsskillnaden mellan N-dopat och odopat grafen. I det övre lagret är dopningsgraden 2 %. Två olika isoytor visas med styrkor sådana att isoytorna är på ungefär samma avstånd från grafenet. Från undersökningen framgår att det undre lagrets avvikelse i täthet vid dopning är ungefär

en tiondel så stor som det övre lagrets vid samma avstånd från grafenet. Isoytorerna är positiva, vilket innebär att de illustrerar var elektrontätheten är större för det dopade systemet.



**Figur 7:** Skillnad i elektrontäthet för N-dopat jämfört med odopat tvålagrigt grafen. I figurerna betraktas isoytor där elektrontätheten är konstant. I (a) är elektrontätheten  $n = 5 \times 10^{-4} a_0^{-3}$ , där  $a_0$  är Bohrradien. I figur (b) är  $n = 5 \times 10^{-3} a_0^{-3}$ . Då vi betraktar dopat grafen utan att subtrahera laddningstätheten för det odopade grafenet ligger isoytan för  $n = 5 \times 10^{-2} a_0^{-3}$  på ungefär samma avstånd från atomerna som isoytorerna i figurerna. Det övre lagret påverkas alltså starkt av dopningen, där skillnaden är ungefär 10 % av värdena, medan det undre lagret påverkas svagt, omkring 1% av värdena. Båda lagrens påverkan är centrerad kring mitten, där dopatomen sitter. Lagrens utbredning är oändlig, men endast en supercell visas.

Beräkningen gjordes även för B-dopat grafen med samma dopkoncentration. I figur 8 visas samma isoytor som i figur 7, fast med motsatt tecken. I figuren framgår att laddningsskillnaden har samma storleksordning för de olika lagren som för N-dopat grafen. Differensen i det undre lagret är centrerad under dopatomen. Där syns även ett elektronunderskott på ovansidan som liknar elektronöverskottet på undersidan i figur 7a. Det gör att skillnaden i laddningstäthet verkar vara mer utspridd än i figur 7a, vilket inte är fallet.



**Figur 8:** Skillnad i elektrontäthet för B-dopat jämfört med odopat tvålagrigt grafen. Isoytorernas värden är samma som i figur 7 men med motsatt tecken. Både det övre och undre lagret påverkas lika starkt som för kväve.

### 4.3 Jämförelse av diskretiseringstäthet

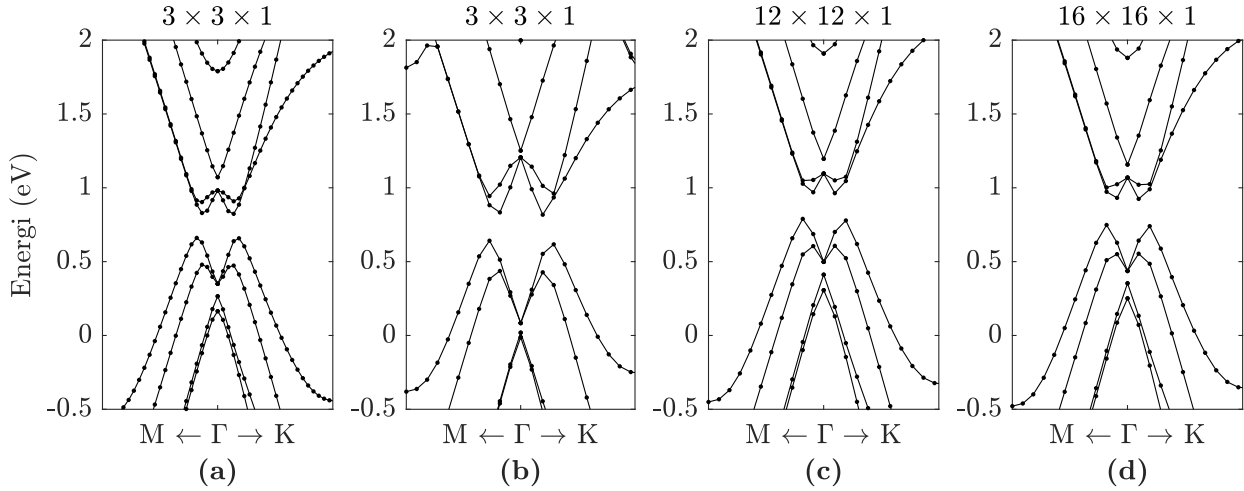
I tabell 3 och figur 9 presenteras resultaten av beräkningarna som gjordes för att jämföra diskretiseringar av det reciproka rummet. I tabellen anges Fermivån och bandgapet för olika system och upplösningar. Från den kan man sluta sig till att en högre upplösning än  $3 \times 3 \times 1$  behövs för att undvika fel i bandgapet för hög dopkoncentration. Skillnaden mellan  $12 \times 12 \times 1$  och  $16 \times 16 \times 1$

har försumbar inverkan på beräkningarna. För system med låg dopkoncentration ändras däremot Fermi-nivån mindre när upplösningen förbättras. I beräkningar med större celler än 100 atomer, där dopkoncentrationen är lägre än 2%, användes rutnätet med  $3 \times 3 \times 1$  punkter för att få de värden som presenteras i övriga rapporten.

**Tabell 3:** Fermi-nivå och bandgap angivna för olika tätheter av  $\vec{k}$ -punkter och olika dopningar. Bandgapet är taget ur hela systemets bandstruktur. Notera att för system med lägre dopkoncentration verkar Fermi-nivån stämma bättre överens mellan upplösningarna. Observera att värden på Fermi-nivån bara kan jämföras inom samma rad eftersom alla systems energier har olika referensnivåer.

	Fermi-nivå (eV)			Bandgap (eV)		
	$3 \times 3 \times 1$	$12 \times 12 \times 1$	$16 \times 16 \times 1$	$3 \times 3 \times 1$	$12 \times 12 \times 1$	$16 \times 16 \times 1$
Bor 5,56 %	0,099	-0,032	0,013	0,192	0,180	0,184
Kväve 5,56 %	1,302	1,447	-	0,020	0,101	-
Bor 3,13 %	0,228	0,189	-	0,291	0,218	-
Kväve 3,13 %	1,207	1,268	-	0,255	0,194	-
Bor 2 %	0,282	0,269	-	0,247	0,196	-
Kväve 2 %	1,187	1,201	-	0,224	0,178	-

I figur 9 presenteras bandstrukturen kring bandgapet för olika celldiskretiseringar där det övre grafenlagret är dopat med 5,56% bor. En jämförelse görs även mellan två system beräknade i ett glest rutnät,  $3 \times 3 \times 1$ , där den ena bandstrukturen har tagits fram med dubbelt så många  $\vec{k}$ -punkter utmed vägen  $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$ . Alla värden som presenteras i tabell 3 är framtagna från bandstrukturer med 30 punkter utmed den bestämda vägen i det reciproka rummet.



**Figur 9:** Beräknade bandstrukturer för olika upplösningar av det reciproka rummet. Alla figurer visar bandstrukturer för 5,56% bordopat grafen där energin är skiftad med Fermi-nivån. I figurerna (a), (b), (c) och (d) visas bandstrukturen då det reciproka rummet diskretiseras med en upplösning  $3 \times 3 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 1$ ,  $12 \times 12 \times 1$  respektive  $16 \times 16 \times 1$ . Figur (b), (c) och (d) är visualiserade med 30  $\vec{k}$ -punkter per band medan (a) är visualiserad med dubbelt så många  $\vec{k}$ -punkter per band. I figurerna syns att bandstrukturen relativt Fermi-nivån ändras mellan  $3 \times 3 \times 1$  och  $12 \times 12 \times 1$ , men att skillnaden mellan  $12 \times 12 \times 1$  och  $16 \times 16 \times 1$  är mindre tydlig. Värdena på Fermi-nivån anges i tabell 3. Bandstrukturen är också mer koncentrerad runt  $\Gamma$  för de två högre upplösningarna än för  $3 \times 3 \times 1$ .

Skillnaden mellan att göra rutnätet tätare och att göra vägen tätare är att rutnätet påverkar hela systemets egenskaper och hur väl energin stämmer, medan det andra sättet gör att visualiseringen stämmer bättre överens med beräkningen. Figur 9 visar att bandstrukturen ändras på liknande sätt vid båda förbättringarna.

## 5 Diskussion

I detta avsnitt tolkas resultaten, till stor del utifrån andra artiklar. Först behandlas varför vi beräknat bandgapen på två olika sätt vid dopning och vad det gett för resultat. Därefter diskuteras hur bandgapet ändras vid ett pålagt elektriskt fält. Olika val av beräkningsmetoder behandlas. En jämförelse mellan dopning och pålagt elektriskt fält görs. Sedan lyfts felkällor som exempelvis otillräcklig diskretisering och osäkerhet i Fermivå. Avslutningsvis tolkas resultatet för differensen i laddningstäthet mellan ett dopat och ett odopat system.

### 5.1 Analys av bandgap

I arbetet har bandgapet dels bestämts på ett konventionellt sätt för hela systemet och dels med en metod vi definierat där vi identifierat bandstrukturen för det undre lagret. Ett flertal publicerade artiklar, exempelvis de av Menezes m.fl [9] och Fujimoto [13], har beräknat bandgapet för hela systemet. Resultat för hela systemet är därför av värde eftersom de lättare kan jämföras med andra artiklar. Man vill dock leda ström genom endast det odopade lagret, varför det är önskvärt att bestämma dess elektriska egenskaper mer noggrant. Vår metod kan antagligen förbättras men är ett sätt att analysera endast det odopade lagret.

Att endast betrakta det odopade lagret är motiverat så länge det kan realiseras praktiskt. Detta skulle kunna vara möjligt genom att placera det dopade lagret på ett icke-ledande underlag varpå det odopade lagret placeras ovanpå. Troligen har elektroner i det odopade lagret en mycket liten sannolikhet att vandra till det andra lagret på grund av avståndet, varför man kan betrakta det som att bara det odopade lagret leder ström.

En  $\vec{k}$ -punkt kunde antingen tillhöra det övre eller undre lagret och behövde sorteras. Vid avgörandet av vilket atomlager en punkt tillhörde hörde den ofta till det ena med en sannolikhet omkring 90%. Punkterna som plockats ut är alltså inte helt och hållet tillhörande ett visst lager, vilket fysikaliskt skulle innebära att bandstrukturen ser lite annorlunda ut. Det bör dock inte påverka bandgapet nämnvärt jämfört med andra felkällor.

Som nämnts i inledningen i rapporten liknar vår undersökning den som genomfördes av Menezes m.fl. [9]. Deras metod skiljer sig från vår genom att de använde en funktional med kort räckvidd, GGA<sup>3</sup>. Eftersom GGA inte kan hantera de svaga krafterna mellan atomlagerna hålls atomerna där fixa i höjddled och tillåts endast flytta sig i planet. Funktionalen som användes i denna studie, vdW-DF-cx lämpar sig bättre för grafenlager och därför är det troligt att våra atompositioner och elektrontätheter stämmer bättre överens med verkligheten. Menezes m.fl. fann att bandgapet ökade med högre dopkoncentration och stabiliserade sig kring 0,1 eV vilket överensstämmer med våra resultat för hela systemet. Menezes m.fl. har dock inte gjort beräkningar för lägre koncentrationer än 3%, varför våra beräkningar täcker en region de inte undersökt. Resultaten från vår studie kompletterar därför deras undersökning för en mer utökad förståelse av inverkan av dopningen. Dessutom ser vi att bandgapet för det nedre lagret betar sig annorlunda än för hela systemet vilket de inte berört.

Vid applicering av elektriska fält över tvålagrigt grafen såg vi som förväntat "Mexican Hat"-strukturen när fältstyrkan höjdes, vilket påvisats i flera tidigare studier.[23][24] Strukturen blev tydligare för högre fältstyrkor. Mellan de högsta fältstyrkorna tycks varken bandstrukturen eller bandgapet förändras. Dessa fältstyrkor är betydligt högre än vad exempelvis Castro m.fl. [10] använt. Många andra studier har undersökt elektriska fälts inverkan med "tight-binding"-modellen

---

<sup>3</sup>Generalized Gradient Approximation, där man antar att energigradienten i en punkt kan generaliseras till hela rummet.

istället för DFT. “Tight-binding”-modellen är en approximativ metod där elektrontillstånden ges av kombinationer av atomorbitaler. Zhang m.fl. [12] gjorde en jämförelse mellan metoder och fann att DFT överensstämde väl med deras experimentella värden vid applicering av elektriskt fält över tvålagrigt grafen. Deras undersökning gjordes på ett mindre intervall varför vi inte säkert kan säga att värdena stämmer lika bra för högre fältstyrkor. Ytterligare experiment behövs för att verifiera våra resultat.

Bandgapet som introduceras med ett elektriskt fält var av samma storleksordning som det som uppkom vid dopning. Exempelvis fann vi att ett bandgap på ungefär 0,2 eV kunde introduceras med asymmetrisk dopkoncentration på ungefär 1,3 % eller med ett pålagt elektriskt fält med styrka 2,6 V/nm. Det visar att när man vill införa ett bandgap kan den metod användas som passar tillämpningen bäst. Fördelen med att använda elektriska fält är att det i verkligheten är lättare att modifiera den elektriska fältstyrkan än att ändra dopkoncentrationen.

## 5.2 Noggrannhet och begränsningar

Dopatomer i det övre lagret kan placeras antingen ovanför en atom eller mitten av en hexagon i det undre lagret, se figur 1c. Under större delen av projektet togs detta inte hänsyn till. Efter en undersökning av grafen dopat med 3,13 % i båda dopatompositionerna visade det sig att positionen hade en inverkan på bandgapet, vilket ses i figur 6. Vid det laget hade alla beräkningar gjorts, där dopatomen placerats över en atom ungefär hälften av gångerna, varför vi i figur 6 skiljer på mätpunkter från de olika sätten att dopa. Det visar sig dock från avsnitt 4.3 att storleksordningen på förändringen i bandgap är jämförbar med fluktuationerna i bandgap då diskretiseringen varierar. Det kan därför inte sägas säkert att skillnaden är betydande. Menezes m.fl. [9] menar att positionen har försumbar betydelse, däremot såg de till att alltid placera dopatomen ovanför en atom. Hade vi utfört våra beräkningar på nytt hade vi antingen undersökt alla system med båda konfigurationerna eller hållit oss strikt till en av dem. På grund av tidsbegränsningen var det inte möjligt att göra om beräkningarna.

Beräkningarna med störst antal atomer var numeriskt instabila på grund av den noggrannhet som användes. Matriserna som användes i beräkningarna innehöll många element vilket gav upphov till en större risk för att exempelvis diagonalisering skulle misslyckas. Beräkningarna på det bordopade systemet med 324 atomer och det kvävedopade systemet med 400 atomer misslyckades. Att dessa inte färdigställdes i tid berodde på slumpen och med mer tid hade de antagligen blivit färdiga. Exempelvis startade vi om beräkningen med 400 atomer med några dagars mellanrum i ungefär 6 veckor eftersom den kraschade varje gång den kördes.

Vi valde att inte betrakta koncentrationer högre än 5,56 % eftersom man vanligtvis vill använda låga koncentrationer vid en tillämpning. Dessutom har höga koncentrationer redan undersökts av Menezes m.fl. [9]. Hade man önskat undersöka koncentrationer mellan de undersökta värdena skulle man eventuellt kunna placera fler än en dopatom i ett lager.

Beräkningarna gjordes inledningsvis under antagandet att upplösningen i det reciproka rummet var tillräckligt god med  $3 \times 3 \times 1$  punkter. Det visade sig vid noggrannare undersökning av de minsta cellerna att den beräknade Fermivån inte hade konvergerat, varför beräkningar för de tre högsta koncentrationerna gjordes om för båda dopningarna. I tabell 3 anges dels Fermivån och dels bandgapet för olika upplösningar och dopkoncentrationer. Där framgår att för lägre koncentrationer påverkas som väntat Fermienergin mindre av en högre upplösning, vilket beror på att Brillouin-zonen är mindre och kan samplas med färre  $\vec{k}$ -punkter. Bandgapet fortsätter dock ändras mycket när upplösningen ändras, vilket kan förklaras med att bandstrukturens utseende förändras som i figur 9. I figuren framgår det också att fler  $\vec{k}$ -punkter utmed  $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$  hade gett mer säkra

resultat. Med endast 30 punkter blir banden något kantiga vilket gör att energiskillnaden mellan dem kan skilja sig åt beroende på hur punkterna väljs.

Det låga antalet  $\vec{k}$ -punkter i alla beräkningar vid dopning valdes i huvudsak för att utdatan som innehöll information om sannolikheten för vilket lager en punkt tillhörde skulle bli lätthanterlig. Varje  $\vec{k}$ -punkt i varje energiband gav en fil vars storlek varierade mellan 30 MB och 190 MB för supercellerna som användes vid dopning. Filerna behövde kopieras till våra datorer och bearbetas, vilket hade varit svårt att göra för exempelvis dubbelt så många punkter. En bra lösning hade varit att välja ett kortare väg, exempelvis i ett litet område runt symmetripunkten där bandgapet ligger. Det fanns det inte tid för i detta arbete.

Bandstrukturerna är beräknade med olika nollpunkter. Det beror på att system med olika atomslag får olika energiskala i beräkningarna. Att ange den framtagna Fermivån på varje beräknings-specifik energiskala är därför intetsägande. I resultatdelen är därför varje energiskala förskjutet så att den beräknade Fermivån är 0 eV. Då upplösningen i det reciproka rummet förbättras verkar Fermivån konvergera mot ett annat värde än för de första beräkningarna. En högre upplösning innebär en mer tidskrävande beräkning som därför inte görs för alla system.

Eftersom värdet på Fermivån inte är helt korrekt har vi enbart använt den för att peka ut det ungefärliga området där bandgapet kan finnas. Bandgapet i det dopade systemet kan vara omkring 1 eV från Fermivån. Teoretiskt borde Fermivån ligga i bandgapet för att vi ska kunna säga att ett bandgap finns, men det gäller inte alltid för dopade system där Fermivån vid beräkningar kan visa sig hamna långt ifrån. Detta återkommer exempelvis i artikeln av Menezes m.fl. [9]. För kväve gäller att Fermivån tenderar att ligga över bandgapet och för bor ligger den under.[13] För rent grafen påverkat av ett elektriskt fält hamnar Fermivån i mitten av bandgapet när upplösningen är så bra att värdet konvergerat.

### 5.3 Skillnad i laddningstäthet

Vi fann att differensen i laddningstäthet är mycket större i det övre lagret vid dopning. Detta var väntat eftersom den extra elektronen, eller avsaknaden av elektron, kommer växelverka med de närliggande atomerna mest. Trots det kunde även en märkbar skillnad i laddningstäthet i det undre lagret påvisas. Det styrker slutsatsen att det räcker att dopa det övre lagret för att påverka det undre lagrets bandstruktur.

## 6 Slutsatser

Syftet med studien var att undersöka hur bandgapet för två lager grafen påverkas av dopning och pålagda elektriska fält. Följande slutsatser kan dras:

- Bandgapet för hela systemet jämfört med bandgapet för det odopade lagret påverkas på liknande sätt vid dopning, men skiljer sig åt vid låga koncentrationer. Där är bandgapet för det odopade lagret mycket större än för systemet betraktat som en helhet. Det odopade lagret har vid dopkoncentrationen 0,5 % ett bandgap runt 0,3 eV.
- För dopning gäller att bandgapet ökar vid låg koncentration och avtar när koncentrationen ökar. Detta gäller för båda varianterna av bandgap. Kväve ger troligen upphov till ett något större bandgap än bor.
- Med pålagda elektriska fält över rent tvålagrigt grafen introduceras ett bandgap som ökar i storlek med fältstyrkan. Som högst fås ett bandgap på cirka 0,3 eV. Där ändrar bandstrukturen form så att bandgapet flyttas från symmetripunkten K.
- De olika modifieringarna ger bandgap av samma storleksordning. Exempelvis är bandgapet ungefär lika stort när fältstyrkan är runt 2,6 V/nm som när grafen dopas med runt 1,3 % bor eller kväve.
- Vid dopning blir ändringen i laddningstäthet mellan det dopade och det odopade systemet för det undre lagret 10 % av ändringen i det övre lagret. Förändringen i det nedre lagret centreras under dopatomen.

Först och främst bidrar detta arbete med kunskap om bandgap för tvålagrigt grafen beräknat med en mer verklighetstrogen exchange correlation-funktional än vad som ofta används. Dessutom visar det på en skillnad i bandgap för hela systemet och det undre lagret. I framtida studier kan det därför vara meningsfullt att separera bandstrukturen för det undre lagret.

## Referenser

- [1] P. Giannozzi m. fl., "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO", *Journal of Physics: Condensed Matter*, årg. 29, nr 46, nov. 2017. DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=46/a=465901?key=crossref.1e5990a1bce3cf815cc9651e7e95dbd2>.
- [2] P. Giannozzi m. fl., "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *Journal of Physics: Condensed Matter*, årg. 21, nr 39, sept. 2009. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502?key=crossref.c21336c286fa6d3db893262ae3f6e151>.
- [3] D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, S. D. Chakarova-Käck, V. R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, A. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, P. G. Moses, E. Murray, A. Puzder, H. Rydberg, E. Schröder och T. Thonhauser, "A density functional for sparse matter", *Journal of Physics: Condensed Matter*, årg. 21, nr 8, febr. 2009. DOI: 10.1088/0953-8984/21/8/084203. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=8/a=084203?key=crossref.804f72a1b87d4b17aa17881750e33e1c>.
- [4] T. Thonhauser, S. Zuluaga, C. A. Arter, K. Berland, E. Schröder och P. Hyldgaard, "Spin Signature of Nonlocal Correlation Binding in Metal-Organic Frameworks", *Physical Review Letters*, årg. 115, nr 13, sept. 2015. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.136402. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.136402>.
- [5] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard och D. C. Langreth, "Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond", *Physical Review B*, årg. 76, nr 12, sept. 2007. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.125112. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.125112>.
- [6] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard och B. I. Lundqvist, "van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method", *Reports on Progress in Physics*, 2015, ISSN: 00344885. DOI: 10.1088/0034-4885/78/6/066501.
- [7] A. Kokalj, "Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale", *Computational Materials Science*, årg. 28, nr 2, s. 155–168, 2003, ISSN: 0927-0256. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00104-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00104-6). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025603001046>.
- [8] Y. Mao, G. M. Stocks och J. Zhong, "First-principles study of the doping effects in bilayer graphene", *New Journal of Physics*, årg. 12, nr 3, s. 033046, mars 2010, ISSN: 1367-2630. DOI: 10.1088/1367-2630/12/3/033046. URL: <http://stacks.iop.org/1367-2630/12/i=3/a=033046?key=crossref.5420168e73d64168805c1e4d96d7f7d7>.
- [9] M. G. Menezes, R. B. Capaz och J. L. B. Faria, "Gap opening by asymmetric doping in graphene bilayers", *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, årg. 82, nr 24, s. 1–6, 2010, ISSN: 10980121. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.245414.
- [10] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim och A. H. C. Neto, "Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect", *Physical Review Letters*, årg. 99, nr 21, s. 1–5, 2007, ISSN: 00319007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.216802.
- [11] J. Nilsson och A. H. Castro Neto, "Impurities in a Biased Graphene Bilayer", *Physical Review Letters*, årg. 98, nr 12, s. 126801, mars 2007. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.126801>.
- [12] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen och F. Wang, "Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene", *Nature*, årg. 459, s. 820, juni 2009. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature08105>.

- [13] Y. Fujimoto, "Formation, energetics, and electronic properties of graphene monolayer and bilayer doped with heteroatoms", *Advances in Condensed Matter Physics*, årg. 2015, 2015, ISSN: 16878124. DOI: 10.1155/2015/571490.
- [14] Y.-C. Z. Deng, H.-L. Zhang och Wei-Qiao, "A 3 N rule for the electronic properties of doped graphene", *Nanotechnology*, årg. 24, nr 22, s. 225 705, 2013, ISSN: 0957-4484. URL: <http://stacks.iop.org/0957-4484/24/i=22/a=225705>.
- [15] P. Hofmann, *Solid State Physics: An Introduction*, 2nd. 2015, ISBN: 978-3-527-41282-2.
- [16] J. M. Thijssen, *Computational Physics*, 2 uppl., USA: Cambridge University Press, 2007.
- [17] F. Finocchi, "Density Functional Theory for Beginners Basic Principles and Practical Approaches", 2011.
- [18] K. Burke, "The ABC of DFT", 2007. URL: <http://chem.ps.uci..>
- [19] R. G. Y. W. Parr, *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, 1989, s. 344, ISBN: 0195042794, 9780195042795. URL: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/chalmers/detail.action?docID=271295>.
- [20] S. H. Vosko, L. Wilk och M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of Physics*, 1980, ISSN: 0008-4204. DOI: 10.1139/p80-159.
- [21] Chalmers C3SE, Hebbe. URL: <https://www.c3se.chalmers.se/about/Hebbe/>.
- [22] K. F. Mak, C. H. Lui, J. Shan och T. F. Heinz, "Observation of an electric-field-induced band gap in bilayer graphene by infrared spectroscopy", *Physical Review Letters*, årg. 102, nr 25, s. 100–103, 2009, ISSN: 00319007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.256405.
- [23] E. McCann, "Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene", *Physical Review B*, årg. 74, nr 16, s. 161 403, okt. 2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.161403. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.161403>.
- [24] B. Skinner, B. I. Shklovskii och M. B. Voloshin, "Bound state energy of a Coulomb impurity in gapped bilayer graphene: "Hydrogen atom with a Mexican hat", s. 1–5, 2013. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.041405. URL: <http://arxiv.org/abs/1309.2937><http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.041405>.

# A Appendix

## A.1 Uträkning av systemets totala energi

Efter att i avsnitt 2.3.2 ha undersökt respektive bidrag till energin och den effektiva potentialen är det intressant att undersöka hur de samverkar vid uträkning av systemets totala energi. Som tidigare nämnts i ekvation (6) är systemets totala energi:

$$E[n] = T[n] + V[n, V_{\text{ext}}] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n]. \quad (14)$$

Vidare är den totala energin för de icke-växelverkande partiklarna

$$\sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right) | \phi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \varepsilon_i | \phi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i,$$

enligt Kohn-Shams ekvation (2). Denna energi är partiklarnas rörelseenergi och potentiell energi från den effektiva potentialen  $V_{\text{eff}}$ , alltså gäller att

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T[n] + V[n, V_{\text{eff}}]. \quad (15)$$

$V[n, V_{\text{eff}}]$  evalueras till

$$V[n, V_{\text{eff}}] = \int n(\vec{r}) V_{\text{eff}}(\vec{r}) dV = \int (n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) + n(\vec{r}) V_{\text{H}}(\vec{r}) + n(\vec{r}) V_{\text{xc}}(\vec{r})) dV,$$

där respektive integral beräknas till

$$\int n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) dV = V[n, V_{\text{ext}}]$$

$$\int n(\vec{r}) V_{\text{H}}(\vec{r}) dV = \iint \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} dV' dV = 2 \cdot E_{\text{H}}[n]$$

$$\int n(\vec{r}) V_{\text{xc}}(\vec{r}) dV = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\vec{r}, n(\vec{r})) dV + \int n^2(\vec{r}) \frac{d}{dn} \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\vec{r}, n(\vec{r})) dV = E_{\text{xc}}[n] + \int n^2(\vec{r}) \frac{d}{dn} \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\vec{r}, n(\vec{r})) dV.$$

Tillsammans med ekvation (15) blir då ekvation (14)

$$\begin{aligned} E[n] &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V[n, V_{\text{eff}}] + V[n, V_{\text{ext}}] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V[n, V_{\text{ext}}] - 2E_{\text{H}}[n] - E_{\text{xc}}[n] - \int n^2(\vec{r}) \frac{d}{dn} \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\vec{r}, n(\vec{r})) dV + V[n, V_{\text{ext}}] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - E_{\text{H}}[n] - \int n^2(\vec{r}) \frac{d}{dn} \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}(\vec{r}, n(\vec{r})) dV \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int n(\vec{r}) \left( \frac{1}{2} V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) - \varepsilon_{\text{xc}}(\vec{r}, n(\vec{r})) \right) dV, \end{aligned}$$

vilket är uttrycket för systemets energi.

## A.2 Funktionaler

I en tillåtande matematisk formulering är en funktional en funktion som kartlägger andra funktioner mot ett tal. Integraler är exempel på funktionaler:

$$I[f] = \int f(x)dx, \quad E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}, \sigma) \hat{H} \Psi(\vec{r}, \sigma) d^3\vec{r} d\sigma.$$

För att särskilja funktionaler från funktioner skrivs dess parameter inom hakparanteser [].

Funktionalderivator kan tolkas som förändringen av funktionalen  $F[f]$  givet en liten ändring av parameterfunktionen  $f(x)$  i gräns och skrivs:

$$\frac{\delta F}{\delta f} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[f + \epsilon\phi] - F[f]}{\epsilon},$$

för vilken funktion  $\phi$  som helst. För att beräkna dessa kan man jämföra derivatan med en analogi av en funktion i  $M$  variabler,  $\tilde{F}(f_1, f_2, \dots, f_M) = \sum_{i=1}^M f_i^2$ . Derivatan kan då skrivas som

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial f_k} = 2f_k, \tag{16}$$

där antalet variabler  $M \rightarrow \infty$ . På samma sätt blir funktionalderivatan:

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(y)} = \int 2f(x)\delta(x-y)dx = 2f(x).$$