

В. Г. Кравець¹
В. Г. Петрук²
С. М. Кватернюк²

МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ МОНОШАРОВОГО ТА ВЕРТИКАЛЬНО ВИРОЩЕНОГО ГРАФЕНУ НА ОСНОВІ МОДЕЛІ СИЛЬНОГО ЗВ'ЯЗКУ

¹Манчестерський університет, Велика Британія;

²Вінницький національний технічний університет

*Проведено моделювання електронної зонної структури графену з використанням моделі сильного зв'язку та тензорних процесорів Google (TPU) для прискорення розрахунків. Графен, як двовимірний матеріал з унікальними електронними властивостями, зокрема конусами Дірака, потребує ефективних обчислювальних підходів для детального вивчення. Модель сильного зв'язку забезпечує баланс між точністю та обчислювальною ефективністю, завдяки чому вона є ідеальною для масштабного моделювання систем, які занадто ресурсомісткі для методів *ab initio*. У роботі детально розглянуто теоретичні основи моделі сильного зв'язку для графену, зокрема, виведення гамільтоніана та важливість врахування взаємодій вищих порядків. Застосування методу сильного зв'язку в архітектурі тензорних процесорів Google (TPU) вперше апробовано на стандартному моношарі графену, а згодом використано для специфічного випадку вертикально вирощеного графену на тонкому шарі міді. Показано, що у вертикально вирощеному графені виникає енергетична щілина внаслідок обмеження носіїв заряду до квазіодновимірної (1D) періодичної системи. Використання TPU дозволяє суттєво розширити можливості дослідження графену та інших матеріалів, забезпечуючи моделювання більших і складніших систем, що відкриває нові перспективи у матеріалознавстві.*

Ключові слова: графен, моделювання, модель сильного зв'язку, електронна зонна структура, високопродуктивні обчислення

Вступ

Графен — новітній двовимірний матеріал, який привертає значну увагу наукової спільноти та промисловості з моменту його відкриття у 2004 році [1]. Його унікальна атомна структура, що складається з одного шару атомів вуглецю, розташованих у формі гексагональної (стілникової) ґратки, є основою його надзвичайних властивостей. Завдяки високій рухливості електронів, малій вазі та іншим унікальним характеристикам, графен визнано надзвичайно перспективним матеріалом нового покоління [2], [3]. Глибокий інтерес до графену безпосередньо зумовлений його фундаментальною електронною структурою. Можливість точного моделювання електронної структури графену є критичним фактором для його впровадження у передові технології. Електронна структура графену характеризується нетиповими лінійно-дисперсійними електронними збудженнями, які часто називають діраківськими електронами [1]. Визначальною особливістю його електронної структури є наявність конусів Дірака, де зона провідності та валентна зона сходяться у певних точках (долинах K та K') зони Бріллюена, демонструючи лінійну залежність енергії від імпульсу [4]. Ефективний гамільтоніан поблизу цих точок Дірака нагадує двовимірне рівняння Дірака з надзвичайно низькою швидкістю Фермі (V_F) порівняно зі швидкістю світла, що сприяє спостереженню явищ квантової електродинаміки у системах конденсованого стану [4]. Лінійна дисперсія та конуси Дірака є прямими топологічними наслідками ніздрюватої ґратки графену та його електронної конфігурації. Розуміння та точне відтворення цих особливостей у теоретичних моделях є вирішальним, оскільки вони визначають унікальні оптичні, транспортні та теплові властивості графену, як фундамент для нових технологій. Електронну зонну структуру графену можна моделювати за допомогою різних теоретичних підходів, зокрема ресурсомістких методів *ab initio*, таких як теорія функціонала

густини (DFT), та ефективніших напівемпіричних методів, як модель сильного зв'язку (ТВ). Хоча DFT забезпечує високу точність, її обчислювальна вартість стає надмірною для масштабного моделювання, що охоплює численні елементарні комірки або складні системи матеріалів. Більше того, результати стандартної теорії функціонала густини є цілком надійними для властивостей основного стану (структурних та термодинамічних), проте вони зазвичай не є кількісно точними для властивостей збудженого стану, таких як електронні зонні структури та спектри оптичного поглинання графену. Модель сильного зв'язку пропонує обчислювально доступну, але високоточну альтернативу, особливо для великих систем, де методи *ab initio* є неприйнятними. Вибір моделі сильного зв'язку для симуляцій графену — це компроміс між обчислювальною спроможністю та необхідною точністю. Завдяки її ефективності вона незамінна для вивчення складних великомасштабних систем, де методи *ab initio* наразі обмежені. Це підкреслює практичну необхідність моделей сильного зв'язку в сучасних дослідженнях з матеріалознавства, особливо у поєднанні з високопродуктивними обчисленнями. Нещодавні досягнення в галузі апаратних прискорювачів, зокрема, тензорні процесори Google (TPU), які спочатку розроблено для завдань машинного навчання, все частіше адаптуються та використовуються для широкого спектра наукового моделювання та симуляцій. Попередні дослідження продемонстрували значне прискорення (наприклад, на два порядки порівняно з центральними процесорами (CPU)) для певних симуляцій динаміки рідин, що доводить їхній потенціал у фізиці [5]. Внутрішня структура моделі сильного зв'язку, яка фундаментально базується на матричних операціях (побудова та діагоналізація гамільтоніана), ідеально узгоджується зі спеціалізованою архітектурою Google TPU.

Метою роботи є розробка та апробація обчислювальних підходів на базі методу сильного зв'язку для дослідження електронної зонної структури вертикально вирощеного графену.

Постановка задачі

У роботі поставлено такі завдання:

- вдосконалити модель сильного зв'язку для моношару графену;
- проаналізувати важливість врахування взаємодій вищих порядків та інтегралів перекриття для підвищення точності моделювання;
- реалізувати метод сильного зв'язку на архітектурі тензорних процесорів Google (TPU);
- розрахувати електронну зонну структуру для вертикально вирощеного графену;
- порівняти результати розрахунків для моделей 1NN та 3NN.

Структура та властивості графену

Графен характеризується двовимірною (2D) гексагональною (стільниковою) ґраткою, в якій атоми вуглецю розташовані у вузлах правильних шестикутників. Цю унікальну структуру можна представити, як дві вкладені трикутні підґратки, які, зазвичай, позначають, як А та В [6]. Ключовою топологічною особливістю є те, що будь-який атом у підґратці А має найближчих сусідів виключно у підґратці В, і навпаки. Параметри ґратки графену можна зафіксувати на основі експериментальних значень для графіту, де стала ґратки у площині становить $a = 2,46 \text{ \AA}$, а міжшарова відстань — $c = 3,35 \text{ \AA}$ [7], [8]. Атоми вуглецю в графені демонструють sp^2 -гібридизацію. Вона передбачає перекриття однієї $2s$ та двох $2p$ -орбіталей ($2p_x$, $2p_y$) з утворенням трьох міцних σ -зв'язків у площині, які орієнтовані під кутом 120° один до одного і відповідають за формування плоскої гексагональної структури. Залишкові $2p_z$ -орбіталі, перпендикулярні до площини графену, перекриваються, утворюючи делокалізовані π та π^* молекулярні орбіталі [6]. Двочасткова природа стільникової ґратки є не просто геометричною деталлю, а фундаментальною симетрією, що безпосередньо зумовлює унікальні електронні властивості графену, зокрема появу конусів Дірака. Модель сильного зв'язку за своєю суттю враховує цю симетрію через визначення параметрів перескоків між цими різними підґратками. До того ж, електронні властивості, які цікавлять, переважно визначаються π -зонами, що обґрунтовує зосередження моделі сильного зв'язку саме на цих p_z -орбіталах для опису динаміки електронів.

Електронна зонна структура графену характеризується двома зонами, що сходяться у певних точках зони Бріллюена, відомих як точки Дірака (точки К та К') [4]. У близькості до цих точок залежність енергії від імпульсу (дисперсія) є лінійною, що нагадує поведінку безмасових релятивістських частинок; звідси походить термін «конуси Дірака» [4]. Ефективний гамільтоніан поблизу точки Дірака може бути апроксимований двовимірним рівнянням Дірака, де швидкість Фермі (V_F) є

ключовим параметром, який визначає нахил цих конусів [4]. Багато нетипових транспортних властивостей зумовлені тим фактом, що енергія Фермі знаходиться у вузлах, де густина станів дорівнює нулю. Проте до графену можна прикласти напругу затвора таким, щоб енергія Фермі вільно змінювалася. Це відкрило широке поле для експериментів. Діраківське наближення навколо конусів можна описати як лінійну електронну дисперсію $E(k) \sim \gamma k$ (залежність енергії E від хвильового числа k) [9], [10]. Лінійна дисперсія діраківських ферміонів уможливує застосування у широкому спектрі областей, де електричне керування затвором може бути використане для індукції суттєвих змін оптичних властивостей [11]. Атомний моношар графену демонструє надзвичайно високе поглинання $\pi\alpha \approx 2,3\%$, де $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ — стала тонкої структури [12], [13]. До того ж, плазмони в графені можуть бути локалізовані в об'ємах, які приблизно в 10^6 разів менші за дифракційну межу, що сприяє сильній світло-матеріальній взаємодії [14]. Отже, графен відкриває новий шлях до квантової плазмоніки та квантових пристроїв, створення яких досі було складним завданням у межах традиційної металевих плазмоніки. Лінійна дисперсія в точках Дірака є прямим наслідком частинково-діркової симетрії, притаманної найпростішій моделі сильного зв'язку графену (врахування лише найближчих сусідів). Ця симетрія визначає унікальну електронну поведінку. Проте її порушення через взаємодії вищих порядків (наприклад, перескоки до наступних за найближчими сусідів) викликає якісні зміни у зонній структурі далеко від цих точок, впливаючи на властивості в усій зоні Бріллюена.

Електронна зонна структура графену не є статичною. Вона може зазнавати суттєвих змін під дією зовнішніх чинників, до яких належать механічна деформація, прикладена зовнішня електрична напруга та магнітні поля [1], [15], [16]. Наприклад, у двошаровому графені асиметрія енергій у вузлах (яка може бути індуквана електричною напругою) здатна відкривати регульовану заборонену зону між зоною провідності та валентною зоною [16]. Аналогічно, у сконструйованих надгратках графену напруга затвора дозволяє керувати нахилом і щільною конусів Дірака, що уможливує їх застосування у терагерцовому діапазоні [17]. Механічна деформація може змінювати міжатомні відстані, модифікуючи таким чином параметри перескоку i , як наслідок, зміщуючи енергії рівнів Ландау та впливаючи на швидкість Фермі [15]. До того ж в електрично легуваному графені в оптичному відгуку домінують колективні осциляції електронів провідності, тобто плазмони, на частотах $\hbar\omega \leq E_F$, тоді як міжзонні переходи $\hbar\omega > 2E_F$ зумовлюють широкосмугове оптичне поглинання на рівні 2,3% [18]. Для досяжних рівнів легування $E_F \sim 1$ еВ плазмони графену можуть підсилювати падаючі електромагнітні поля в терагерцовому (THz) та інфрачервоному (IR) спектральних діапазонах, тоді як поглинання видимого світла сповільнюється через блокування Паулі нижче порога $\hbar\omega \simeq 2E_F$ [12]. Виняткова здатність до налаштування електронних властивостей графену за допомогою зовнішніх полів або структурних модифікацій є ключовим аспектом для його технологічного застосування. Комплексна модель сильного зв'язку повинна враховувати ці ефекти, зазвичай, шляхом коригування параметрів перескоку або введення енергетичних членів у вузлах. Це означає, що обчислювальна ефективність є вирішальною для дослідження величезного простору параметрів, пов'язаних з такими керованими системами, що додатково обґрунтовує використання високопродуктивних обчислювальних платформ, як TPU.

Модель сильного зв'язку в дослідженні графену

Модель сильного зв'язку (Tight-Binding Model —TB) — це напівемпіричний підхід у фізиці конденсованого стану, який апроксимує електронні хвильові функції у кристалі як лінійну комбінацію локалізованих атомних орбіталей. Цей метод ґрунтується на припущенні, що електрони міцно пов'язані з окремими атомними вузлами і взаємодіють переважно з граткою, маючи малу ймовірність «перескоку» на сусідні вузли шляхом квантового тунелювання. Гамільтоніан у формалізмі сильного зв'язку, зазвичай, виражається у квадратичній формі з використанням операторів народження та знищення для електронів, локалізованих на конкретних атомних вузлах та орбіталах. Зв'язок між хвильовими функціями у різних вузлах кількісно визначається матричними елементами, що називаються параметрами перескоку ($t_n(R)$). Моделі сильного зв'язку широко застосовуються у фізиці конденсованого стану завдяки їхній обчислювальній ефективності, що забезпечує адекватний опис поведінки електронів у матеріалах. Такі моделі є особливо ефективними для моделювання великих систем або складних структур, де використання методів *ab initio* було б надмірно ресурсомістким. Модель сильного зв'язку забезпечує критично важливий баланс між фізичною

точністю та обчислювальною спроможністю. Зосереджуючись на домінуючих взаємодіях перескоку, вона спрощує складну багаточастинкову задачу до контрольованої одночастинкової схеми. Через це вона є ідеальним інструментом для високоякісних досліджень та первинного дизайну матеріалів, слугуючи потужним доповненням до обчислювально місткіших методів *ab initio*, особливо за інтеграції з високопродуктивними обчисленнями.

Для моношарового графену гамільтоніан у моделі сильного зв'язку, зазвичай, будується шляхом врахування взаємодій перескоку між атомами, розташованими на двох нееквівалентних підгратках, А та В. Шляхом переходу до Фур'є-простору гамільтоніан у реальному просторі можна представити у вигляді матриці Блоха (Bloch Hamiltonian matrix), яка для найпростішої взаємодії між найближчими сусідами має вигляд 2×2 [1]:

$$h(k) = \begin{pmatrix} 0 & f(k) \\ f^*(k) & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

де $f(k) = -t \sum_{\delta} e^{ik\delta}$; δ — вектори, що сполучають атом А з трьома його найближчими сусідами В.

Електронна дисперсійна залежність енергії $\varepsilon(k)$ отримується шляхом діагоналізації цього Блохівського гамільтоніана. Для моделі найближчих сусідів це дає дві симетричні зони:

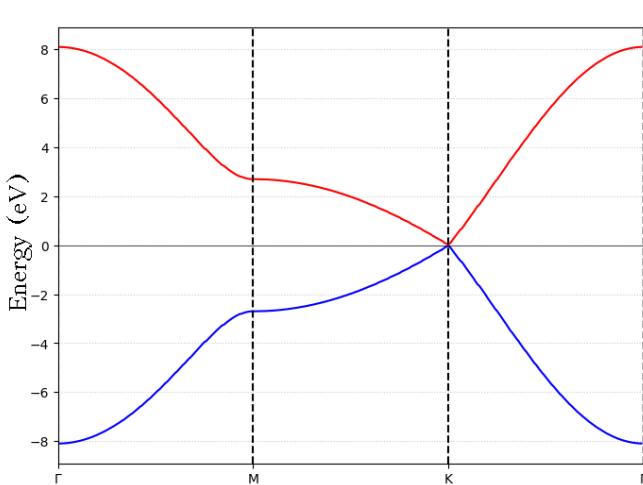


Рис. 1. Зонна структура графену. Енергія електронів E у графені є функцією хвильового вектора в околі центру зони Брілюєна (точки $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$). Рівень Фермі відповідає енергії $E = 0$

ського гамільтоніана. Для моделі найближчих сусідів це дає дві симетричні зони: $\varepsilon(k) = \pm |f(k)|$. Відомо, що ці дві зони сходяться в точках Дірака. Виведення демонструє, що задача сильного зв'язку за своєю суттю є задачею на власні значення матриці, зокрема діагоналізацію матриці (1). Таке пряме відображення на матричні операції є ключовою причиною того, чому процесори GPU, спроектовані для високопродуктивних матричних обчислень, можуть забезпечити значне прискорення таких симуляцій. Аналітична розв'язність моделі найближчих сусідів є основою для розуміння складніших взаємодій. Результати розрахунку енергетичної зонної структури графену на основі моделі сильного зв'язку [19] показані на рис. 1.

Застосований метод розрахунку підтверджує, що валентна зона та зона провідності сходяться в одній точці К — це і є конус Дірака. Така точка дотику означає, що графен є напівметалом (або безщілинним напівпровідником): для переходу електрона з валентної зони до зони провідності не потрібно додаткової енергії. Наші розрахунки також показують, що квазічастинки в графені мають лінійний дисперсійний закон $E = \hbar k V_F$, ніби вони є безмасовими релятивістськими частинками (наприклад, фотонами), проте роль швидкості світла тут відіграє швидкість Фермі $V_F \approx c/300$ (де c — швидкість світла). Завдяки лінійному спектру можна очікувати, що квазічастинки в графені поводитимуться інакше ніж у традиційних металах і напівпровідниках, де енергетичний спектр можна апроксимувати параболічною залежністю (подібною до вільних електронів). Лінійність спектра в графені зберігається до вищих енергій, ніж у графіті. Відхилення від лінійного спектра може бути зумовлене неізотропними поправками до електронної дисперсії. Показана на рис. 1 залежність дозволяє оцінити енергію перескоку $E_h \sim 2,7$ еВ — це енергія, за якої нахил $E(k)$ починає відхилятися від лінійної залежності. Зауважимо, що енергія Фермі E_F діраківських ферміонів може масштабуватися залежно від густини 2D-носіїв N як

$E_F = \hbar V_F (\pi N)^{1/2}$, де V_F — швидкість Фермі. Різниця енергій між сингулярностями ван Хова у густині станів графену поблизу точки М становить приблизно 5 еВ, що узгоджується з даними, поданими у роботі [13]. Такий виражений пік, виявлений в ультрафіолетовому поглинанні за 4,6 еВ, пов'язують із сингулярністю ван Хова (van Hove singularities) у густині станів графену. До того ж, показано, що цей пік є асиметричним і зміщеним вниз на 0,5 еВ відносно аналогічного піку в графіті, ймовірно,

внаслідок екситонних ефектів.

Найперші описи графену в межах моделі сильного зв'язку враховували взаємодії як з найближчими, так і з наступними за ними сусідами [20]. Хоча наближення найближчих сусідів (1NN) забезпечує адекватний опис в околі точок Дірака, його точність суттєво знижується в межах ширшої зони Бріллюена [21]. Для точного відтворення π - та π^* -зон графену в усій зоні Бріллюена та досягнення кращої відповідності результатам розрахунків *ab initio* критично важливим є включення взаємодій до третіх сусідів включно [20]. Врахування членів перескоку до наступних за найближчими сусідів має важливий фізичний наслідок: це порушує частинково-діркову симетрію, притаманну моделі найближчих сусідів, що викликає якісні зміни властивостей далеко від точок Дірака. Необхідність включення взаємодій вищих порядків (2NN, 3NN) ілюструє компроміс між простотою моделі та фізичною точністю. Хоча модель 1NN відображає основну фізику діраківських ферміонів, вичерпний і кількісно точний опис електронної структури графену в усій зоні Бріллюена потребує складнішого гамільтоніана. Ця підвищена складність, що передбачає роботу з матрицями більшого розміру та більшою кількістю параметрів, безпосередньо зумовлює вищі вимоги до обчислювальних ресурсів, що додатково обґрунтовує використання потужних прискорювачів, таких як GPU. На рис. 2 показано результати розрахунку електронних властивостей графену з урахуванням перескоків електронів між одним та трьома сусідніми атомами [19]. Проста модель базується лише на переносі електронів між найближчими атомами, вона відома своєю ідеальною лінійною дисперсією навколо точок Дірака. Удосконалена модель включає взаємодії з атомами до третього порядку включно. Через це модель значно реалістичніша, оскільки вона враховує ефекти, що стають помітними на відстані від точок Дірака.

На рис. 3 показано дві криві: одну для моделі найближчих сусідів (1NN), а іншу — для вдосконаленої моделі з урахуванням взаємодій до третіх сусідів (3NN) та інтегралів перекриття [19]. Це наочно демонструє, що ідеальна лінійна дисперсія моделі 1NN відхиляється від реалістичнішої моделі, особливо на значній відстані від точок Дірака, що підкреслює важливість врахування додаткових членів.

Хоча деякі ранні моделі сильного зв'язку, такі, наприклад, як модель Воллеса (Wallace model), не враховували перекриття хвильових функцій, досконаліші наближення експліцитно враховують інтеграли перекриття [20]. Включення інтегралів перекриття, особливо до третіх сусідів включно, є критично важливим для отримання уточненої електронної дисперсії в межах методу сильного зв'язку, яка б максимально відповідала результатам першопринципних розрахунків у всій зоні Бріллюена [6]. Крім того, врахування повного набору параметрів сильного зв'язку та членів перекриття дозволяє успішно відтворити електрон-діркову асиметрію у змодельованій зонній структурі — особливість, що послідовно спостерігається в розрахунках за теорією функціонала густини (DFT) [6].

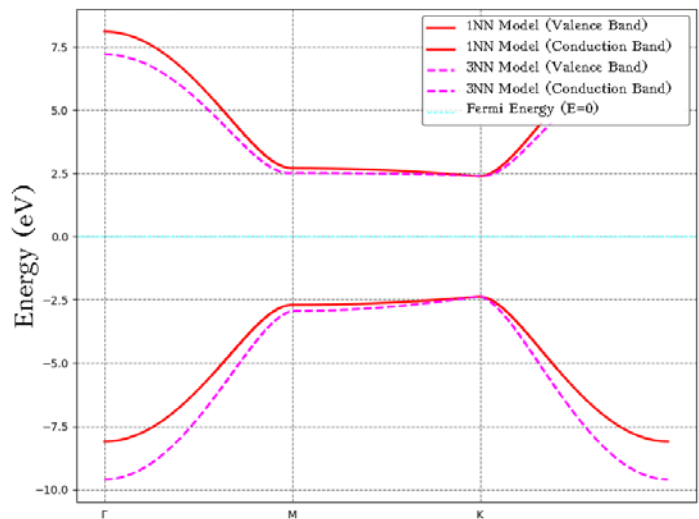


Рис. 2. Порівняння зонних структур моношарового графену

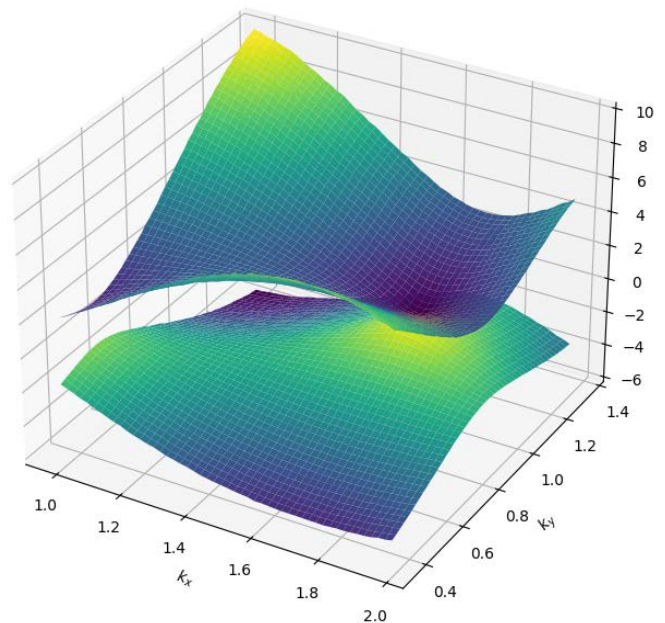


Рис. 3. Тривимірна зонна структура графену

Ця асиметрія означає, що поведінка електронів і дірок у графені не є ідеально симетричною. Перехід від ігнорування орбітального перекриття до його безпосереднього врахування, разом з перескоками вищих порядків, є вирішальним кроком у вдосконаленні моделі сильного зв'язку для графену. Таке покращення наближає модель до фізично реалістичного опису, дозволяючи зафіксувати тонкі, але важливі електронні властивості, зокрема електрон-діркову асиметрію. Проте підвищення точності призводить до ускладнення гамільтоніана, що робить обчислювальне завдання трудомісткішим і додатково підкреслює потребу у високопродуктивних обчислювальних ресурсах.

Моделювання вертикально вирощеного графену

Модель сильного зв'язку може бути надзвичайно корисною для розрахунку електронних властивостей листів вертикально вирощеного графену (VG), вирощених на тонкому шарі міді. У вертикально вирощеному графені як внутрішньшарові, так і міжшарові перескоки є далекодійнішими, ніж передбачається у загальноприйнятих феноменологічних моделях сильного зв'язку для планарного моношару.

Вертикально виготовлені графенові нанолісти стали одним з популярних структурних матеріалів на основі вуглецю [22], [23]. Такий тип графену застосовується у польових емітерах [24], суперконденсаторах [25] та селективних біосенсорах [23]. Листи VG можуть бути вирощені безпосередньо на плазмонному електроді, такому як тонкий шар міді, за допомогою методу хімічного осадження з газової фази (CVD), і можуть функціонувати як структури для оптичного сенсингу.

Для точного дослідження топології поверхні на субнанометровому масштабі використовувався мікроскоп INTEGRA NT-MDT у режимі сканувальної тунельної мікроскопії (STM). STM-зображення отримано в режимі постійного струму з просторовою роздільною здатністю до 0,1 нанометра. Для отримання безпосередніх профілів поверхні експерименти проводилися з використанням режиму вимірювання за постійного тунельного струму (рис. 4).

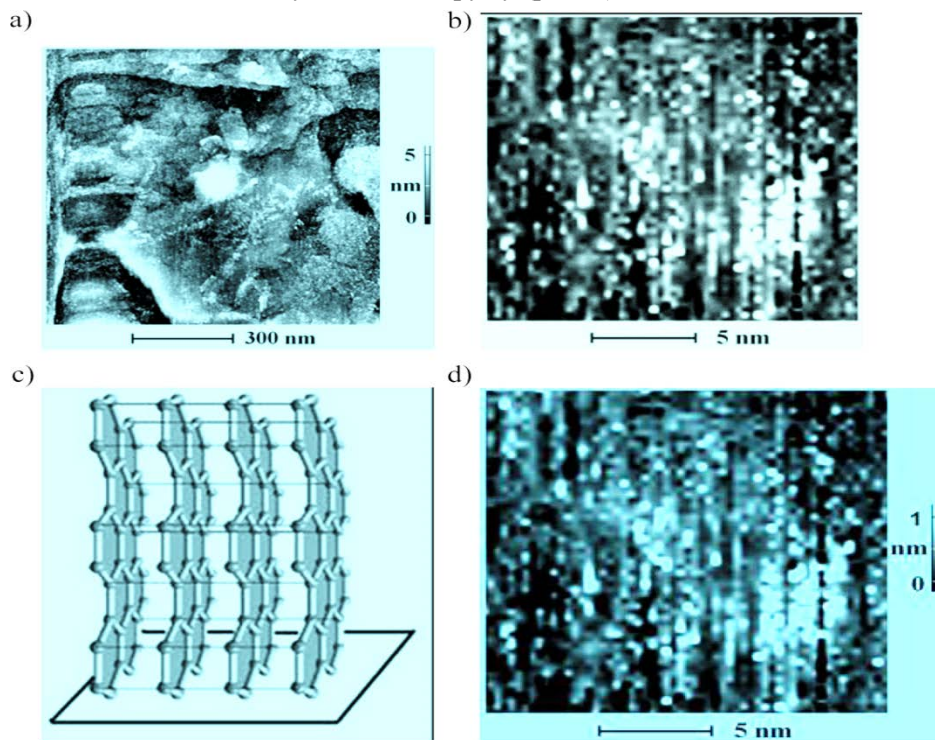


Рис. 4. STM-сканування графену, отриманого методом CVD на кварц-мідній підкладці, з роздільною здатністю: а — 4 нм (а); б — 0,1 нм; с — модель кристалічної ґратки вертикально вирощених листів графену, нанесених на кварц-мідну підкладку; д — лінійні профілі сканування STM-зображення поперечного перерізу листів VG. Тунельні параметри (V/I): +5,4В /0,47 нА

Моделювання електронної структури вертикально вирощеного графену є значно складнішим завданням, оскільки ця структура суттєво відрізняється від ідеального планарного моношару. Замість єдиної площини VG складається з нанолістів, орієнтованих перпендикулярно до підкладки. Така унікальна морфологія зумовлює високу анізотропію та потребує розробки нової моделі, яка б враховувала не лише внутрішньшарові, а й міжшарові взаємодії. Електронні властивості VG

неможливо описати простою адаптацією моделі моношарового графену. Вертикальна орієнтація та відсутність ідеальної трансляційної симетрії вимагають розгляду цієї структури як окремого класу матеріалів. Хоча кожен окремих лист є моношаровим графеном, система в цілому поводить як анізотропний масив, демонструючи ознаки як двовимірних нанолістів, так і одновимірних нанострічок (GNR) або вуглецевих нанотрубок (CNT) [26]. Електронні властивості VG значною мірою залежать від відносної орієнтації, відстані та взаємодії між сусідніми вертикальними листами.

На рис. 5 показана розрахована діаграма енергетичних зон для VG [19]. Порівняно з традиційним моношаром графену (горизонтально орієнтованим), довільно розташованим на підкладці, VG належить до класу мереж графітових пластинок, які зазвичай орієнтовані вертикально відносно підкладки. Отже, VG не лише володіє основними властивостями графену, а й виявляє певні відмінні характеристики, зумовлені спрямованим розташуванням, що можна описати за допомогою зміщеного потенціалу підґраток. Авторські розрахунки електронної структури показують, що у VG відкривається енергетична щілина внаслідок обмеження носіїв заряду в квазіодновимірній (1D) періодичній системі. Подібно до вуглецевих нанотрубок, ця енергетична щілина залежить від відстані між нанолістами та кристалграфічної орієнтації вертикально орієнтованих графенових нанопластів.

Авторами виявлено, що залежно від вибраних параметрів, енергетична зона характеризується зміщеними конусами Дірака та, що важливо, відкриттям заборонених зон або появою нових унікальних особливостей, зумовлених анізотропною структурою та міжшаровими взаємодіями, що потребує додаткових досліджень.

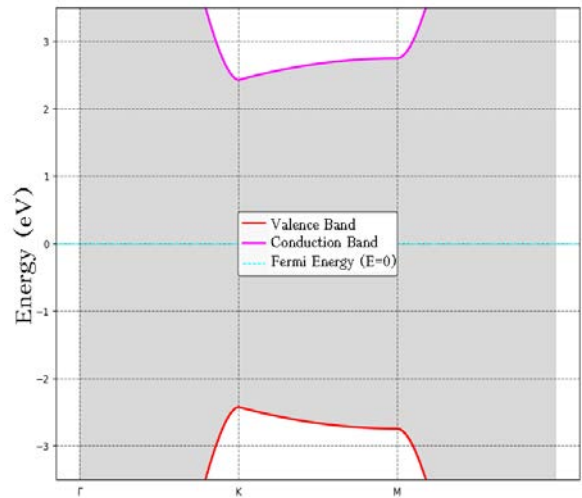


Рис. 5. Зонна структура вертикально вирощеного графену, $\Delta = 0,5$ eV

Висновки

Моделювання електронної зонної структури графену за допомогою моделі сильного зв'язку є дієвим інструментом для дослідження його унікальних властивостей. Цей підхід, оснований на матричних операціях, ідеально узгоджується з архітектурою Google TPU, спеціалізованою для високопродуктивних тензорних обчислень. Використання TPU дозволяє суттєво прискорити моделювання, що є критично важливим для вивчення складних систем, які виходять за межі можливостей традиційних методів *ab initio*. Інтеграція моделі сильного зв'язку з Google TPU відкриває нові можливості для досліджень у галузі матеріалознавства. TPU дозволяє моделювати значно більші та складніші системи графену, зокрема, дефекти, гетероструктури та мезоскопічні явища, які раніше були недоступними. Це сприяє реалістичнішому дизайну матеріалів та відкриттю нових властивостей. Застосування TPU можуть бути поширені на інші сфери матеріалознавства та квантової фізики, де домінують великомасштабні матричні обчислення, такі як моделювання квантових матеріалів, дослідження динаміки матеріалів та розрахунки електронної структури складних молекулярних систем. Водночас безперервна еволюція апаратного та програмного забезпечення TPU, включно з новими поколіннями чипів та вдосконаленням фреймворків, таких як JAX і TensorFlow, обіцяє подальше розширення можливостей для високопродуктивних наукових обчислень, відкриваючи шлях до нових винаходів у фізиці конденсованого стану та матеріалознавстві.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109-162, Jan. 2009. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [2] V. Petruk, et al., "Decarbonization and ecomodernization of the economy as a resource-energy-efficient way of post-war reconstruction of Ukraine," *Environmental problems*, vol. 9, no. 2, pp. 73-77, 2024. <https://doi.org/10.23939/ep2024.02.073>.
- [3] V. Petruk, et al., "Innovative thin-film heliotechnologies of decarbonization and ecologization of municipal energy of Ukraine," *Environmental problems*, vol. 9, no. 4, pp. 199-203, 2024. <https://doi.org/10.23939/ep2024.04.199>.
- [4] X. Niu, X. Mao, D. Yang, Z. Zhang, M. Si, and D. Xue, "Dirac cone in α -graphdiyne: a first-principles study," *Nanoscale Res Lett*, vol. 8, no. 1, p. 469, Dec. 2013. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-469>.

- [5] R. L. Hu, et al., “Accelerating physics simulations with tensor processing units: An inundation modeling example,” *The International Journal of High Performance Computing Applications*, vol. 36, no. 4, pp. 510-523, Jul. 2022. <https://doi.org/10.1177/10943420221102873>.
- [6] R. Kundu, “Tight-binding parameters for graphene,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 25, no. 03, pp. 163-173, Jan. 2011, <https://doi.org/10.1142/S0217984911025663>.
- [7] J. Jung, and A. H. MacDonald, “Accurate tight-binding models for the π bands of bilayer graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 3, p. 035405, Jan. 2014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035405>.
- [8] M. I. Katsnelson, “Graphene: carbon in two dimensions,” *Materials Today*, vol. 10, no. 1-2, pp. 20-27, Jan. 2007. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6).
- [9] A. Hill, S. A. Mikhailov, and K. Ziegler, “Dielectric function and plasmons in graphene,” *Europhys. Lett.*, vol. 87, no. 2, p. 27005, Jul. 2009. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/87/27005>.
- [10] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, “The structure of suspended graphene sheets,” *Nature*, vol. 446, no. 7131, pp. 60-63, Mar. 2007. <https://doi.org/10.1038/nature05545>.
- [11] Z. Q. Li, et al., “Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy,” *Nature Phys.*, vol. 4, no. 7, pp. 532-535, Jul. 2008, <https://doi.org/10.1038/nphys989>.
- [12] R. R. Nair, et al., “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,” *Science*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308-1308, Jun. 2008. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>.
- [13] V. G. Kravets, et al., “Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 15, p. 155413, Apr. 2010, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155413>.
- [14] F. H. L. Koppens, D. E. Chang, and F. J. García De Abajo, “Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light-Matter Interactions,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3370-3377, Aug. 2011. <https://doi.org/10.1021/nl201771h>.
- [15] E. Y. Andrei, G. Li, and X. Du, “Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 75, no. 5, p. 056501, May 2012. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/5/056501>.
- [16] E. McCann, D. S. L. Abergel, and V. I. Fal’ko, “The low energy electronic band structure of bilayer graphene,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 148, no. 1, pp. 91-103, Sep. 2007. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2007-00229-1>.
- [17] A. Wild, R. R. Hartmann, E. Mariani, and M. E. Portnoi, “Designer gapped and tilted Dirac cones in lateral graphene superlattices,” *APL Quantum*, vol. 2, no. 2, p. 026107, Jun. 2025. <https://doi.org/10.1063/5.0251887>.
- [18] P. A. D. Gonçalves, and N. M. R. Peres, *An Introduction to Graphene Plasmonics*. World Scientific, 2016. <https://doi.org/10.1142/9948>.
- [19] S. Kvaterniuk, Modeling for graphene-related technologies. (Mar. 10, 2026). Zenodo. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.18930924>.
- [20] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, “Tight-binding description of graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 3, p. 035412, Jul. 2002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035412>.
- [21] V. Kadirko, K. Ziegler, and E. Kogan, “Next-Nearest-Neighbor Tight-Binding Model of Plasmons in Graphene,” *Graphene*, vol. 02, no. 03, pp. 97-101, 2013. <https://doi.org/10.4236/graphene.2013.23014>.
- [22] T. Rozouvan, L. Poperenko, V. Kravets, and I. Shaykevich, “Enhancement of absorption in vertically-oriented graphene sheets growing on a thin copper layer,” *Applied Surface Science*, vol. 396, pp. 1-7, Feb. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.040>.
- [23] S. Mao, K. Yu, J. Chang, D. A. Steeber, L. E. Ocola, and J. Chen, “Direct Growth of Vertically-oriented Graphene for Field-Effect Transistor Biosensor,” *Sci Rep*, vol. 3, no. 1, p. 1696, Apr. 2013. <https://doi.org/10.1038/srep01696>.
- [24] L. Jiang, et al., “Controlled Synthesis of Large-Scale, Uniform, Vertically Standing Graphene for High-Performance Field Emitters,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 2, pp. 250-255, Jan. 2013. <https://doi.org/10.1002/adma.201203902>.
- [25] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, “Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 4863-4868, Dec. 2010. <https://doi.org/10.1021/nl102661q>.
- [26] E. Van Hooijdonk, C. Bittencourt, R. Snyders, and J.-F. Colomer, “Functionalization of vertically aligned carbon nanotubes,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 129-152, Feb. 2013. <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.14>.

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Дата надходження: 21.02.2026

Дата прийняття до друку після рецензування: 27.03.2026

Дата публікації: 8.04.2026

Ця робота ліцензується відповідно до

[Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Кравець Василь Григорович — канд. фіз.-мат. наук, науковий співробітник кафедри фізики та астрономії, e-mail: vasyi.kravets@manchester.ac.uk . <https://orcid.org/0000-0003-1895-1106>.

Манчестерський університет, Манчестер, Велика Британія ;

Петрук Василь Григорович — д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: petrukv@gmail.com . <https://orcid.org/0000-0002-0834-7338>;

Кватернюк Сергій Михайлович — д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: kvaternuk@vntu.edu.ua . <https://orcid.org/0000-0003-1296-8249>.

Вінницький національний технічний університет, Вінниця

V. G. Kravets¹
V. G. Petruk²
S. M. Kvaterniuk²

Modeling the Electronic Band Structure of Monolayer and Vertically Grown Graphene Based on the Tight-Binding Model

¹The University of Manchester, UK;

²Vinnitsia National Technical University

The electronic band structure of graphene was modeled using a tight-binding (TB) approach, leveraging Google Tensor Processing Units (TPUs) to accelerate computations. Graphene, as a two-dimensional material with unique electronic properties—notably the presence of Dirac cones—requires efficient computational frameworks for detailed investigation. The tight-binding model provides an optimal balance between physical accuracy and computational efficiency, making it ideal for large-scale simulations of systems that are too resource-intensive for ab initio methods. This study details the theoretical foundations of the tight-binding model for graphene, including the Hamiltonian derivation and the critical importance of incorporating higher-order interactions. The application of the TB method within the Google TPU architecture was first validated on a standard graphene monolayer and subsequently applied to the specific case of vertically oriented graphene (VG) grown on a thin copper layer. It is demonstrated that in vertically oriented graphene, an energy gap emerges due to the confinement of charge carriers within a quasi-one-dimensional (1D) periodic system. The utilization of TPUs significantly expands the capabilities for researching graphene and other quantum materials, enabling the modeling of larger and more complex systems, which opens new frontiers in materials science.

Keywords: graphene, modeling, tight-binding model, electronic band structure, high-performance computing.

Kravets Vasyl G. — Cand. Sc. (Eng.), Research Fellow of the Chair of Physics and Astronomy, e-mail: vasyk.kravets@manchester.ac.uk . <https://orcid.org/0000-0003-1895-1106>;

Petruk Vasyl G. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: petrukvg@gmail.com . <https://orcid.org/0000-0002-0834-7338>;

Kvaterniuk Serhii M. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: kvaternuk@vntu.edu.ua . <https://orcid.org/0000-0003-1296-8249>