УДК 537.32, PACS: 73.23.Ad, 73.63.-b, 73.63.Rt, 85.35.-р

## МЕТОД НЕРАВНОВЕСНЫХ ФУНКЦИЙ ГРИНА В МАТРИЧНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ. 3. ХЮККЕЛЕВСКАЯ МОДЕЛЬ ГРАФЕНА

Ю.А. Кругляк, проф.

Т.В. Крыжановская, ст. преп.

Одесский государственный экологический университет, ул. Львовская, 15, 65016, Одесса, Украина, quantumnet@yandex.ua

В рамках концепции «снизу – вверх» наноэлектроники рассматривается применение метода неравновесных функций Грина к графену в модели сильной связи с ортогональным базисом и с параметрическим учетом взаимодействия соседних атомов. Сформулирован общий метод учета электрических контактов в уравнении Шредингера для решения задач квантового транспорта электронов.

Ключевые слова: нанофизика, наноэлектроника, метод НРФГ, графен, коэффициент прохождения.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В продолжение первой части [1] настоящего обзора, посвященной теоретическим основам метода неравновесных функций Грина (НРФГ) в матричном представлении, и второй части [2], посвященной применению метода НРФГ к анализу и для решения модельных транспортных задач переноса электронов на примере однородных 1D и 2D проводников, в третьей части обзора в рамках концепции «снизу – вверх» наноэлектроники [3, 4] метод НРФГ применяется к графену как примеру неоднородного 2D проводника, а также формулируется общий метод учета электрических контактов в уравнении Шредингера.

#### 2. ГРАФЕН

В однородной решетке каждый атом находится в одном и том же окружении. В правильной гексагональной решетке графена (рис. 1) есть два сорта атомов. Атомы сортов А и В находятся в разном окружении. У атома сорта А слева имеется один атом, а справа – два, а у атома сорта В наоборот. Трансляционную инвариантность графеновой решетки обеспечивают два атома, образующие элементарную ячейку в виде правильного ромба.



Рис. 1 – Элементарная ячейка графена и вектор трансляции решеток Бравэ А и В.

Учитывая наличие двух неэквивалентных атомов в элементарной ячейке, уравнение Шредингера

$$E\psi_n = \sum_m H_{nm}\psi_m \tag{1}$$

перепишем в виде

$$E\{\psi\}_n = \sum_m [H]_{nm} \{\psi\}_m, \qquad (2)$$

где  $\{\psi\}_m$  есть вектор-столбец формы (2х1), компоненты которого соответствуют двум атомам сорта А и В, образующим элементарную ячейку с номером *m*. Гамильтониан формы (2х2) устанавливает связь между атомами сорта А и В ячейки с номером *n* и атомами сорта А и В ячейки с номером *m*.

Решение (2) запишем в виде

$$\left\{\psi\right\}_{n} = \left\{\psi\right\}_{0} \exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{r}_{n}\right), \qquad (3)$$

после подстановки которого в (2), имеем

$$E\{\psi\}_{0} = \left[h\left(\vec{k}\right)\right]\{\psi\}_{0}, \qquad (4)$$

где гамильтониан с учетом фазового множителя

$$\left[h\left(\vec{k}\right)\right] = \sum_{m} \left[H\right]_{nm} \exp\left(i\vec{k}\cdot\left(\vec{r}_{m}-\vec{r}_{n}\right)\right)$$
(5)

также имеет форму (2х2). Вычислим его, воспользовавшись вырезкой из графена, содержащей ячейку в окружении ее четырех ближайших ячеек (рис. 2).

Нам потребуются два вектора

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} + b\hat{y},$$
  
$$\vec{a}_2 = a\hat{x} - b\hat{y},$$
(6)

связанные с геометрическими параметрами графеновой сетки

$$a = 3a_0 \text{ is } b = \sqrt{3a_0} / 2 , \qquad (7)$$

где *a*<sub>0</sub> – длина связи СС в графене, обычно принимаемая равной 1.42 Å.



Рис. 2 – Элементарная ячейка графена с номером 0 в окружении ближайших четырех ячеек с номерами 1, 2, 3, 4.

Вклады в гамильтониан (5) от пяти ячеек с учетом векторов (6) (рис. 2) нужно суммировать вместе с соответствующими фазовыми множителями. У центральной ячейки фазовый множитель отсутствует, поскольку это диагональный вклад в гамильтониан (n = m = 0). Взаимодействие ячеек с n = 0 и m = 1 в хюккелевской модели сводится лишь к одному резонансному интегралу t между атомом В центральной ячейки и атомом А ячейки m = 1. Аналогичная ситуация имеет место для взаимодействия центральной ячейки с ячейкой m = 2. Отличаются они только фазовыми множителями: сдвиг первой ячейки по отношению к центральной определяется вектором  $\vec{a}_1$ , а второй ячейки – вектором  $\vec{a}_2$  (рис. 2). Аналогично получаются вклады от ячеек 3 и 4.

Суммирование пяти матриц (8) дает для гамильтониана (5)

$$\begin{bmatrix} h(\vec{k}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon & h_0^* \\ h_0 & \varepsilon \end{bmatrix}, \tag{9}$$

где

$$h_0 \equiv t + t e^{+i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + t e^{+i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}$$
(10)

или с учетом (6)

$$h_0 \equiv t \left( 1 + 2\cos\left(k_y b\right) \exp\left(+ik_x a\right) \right).$$
(11)

Диагонализация (4) с учетом (9) дает дисперсионное соотношение

$$E\left(\vec{k}\right) = \varepsilon \pm \left|h_0\left(\vec{k}\right)\right|, \qquad (12)$$

привести которое к привычному для графена виду

$$E = \pm v_0 p , \qquad (13)$$

где  $v_0$  — фермиевская скорость, составляющая примерно 1/300 от скорости света, можно путем линеаризации  $h_0$  вблизи дираковских точек, в которых

$$h_0\left(\vec{k}\right) = 0, \qquad (14)$$

так что

$$E(\vec{k}) = \varepsilon . \tag{15}$$

В этих точках равновесный электрохимический потенциал расположен при *є* для нейтральных систем, у которых ровно половина уровней энергии заполнена (валентная зона), а другая половина – пустая (зона проводимости). Дираковских точек – три пары (рис. 3).



**Рис. 3** – Зонная структура графена. Увеличенным масштабом показан линейный спектр носителей тока в окрестности точки Дирака  $k_x a = 0$  и  $k_y b = +2\pi/3$  (рис. 4).

Выберем пару, соответствующую  $k_x = 0$ . Тогда гамильтониан (11) обращается в ноль при  $k_y b = \pm 2\pi/3$ .

Разложение гамильтониана (11) в ряд Тейлора вблизи этой пары точек дает

$$h_0\left(\vec{k}\right) \approx \pm ita\left(k_x \mp i\beta_y\right),$$
 (16)

где

$$\beta_{y} \equiv k_{y} \mp 2\pi / 3b . \tag{17}$$



**Рис. 4** – Сечение зонной структуры графена по дираковским точкам, область вблизи которых зачернена.

После несложных преобразований окончательно получаем дисперсионное соотношение в окрестности дираковских точек

$$E = \varepsilon \pm at \sqrt{k_x^2 + k_y^2} , \qquad (18)$$

что при  $\varepsilon = 0$  эквивалентно стандартной записи (13).

Теперь рассмотрим построение контактных матриц для графена и сформулируем общий метод учета электрических контактов в уравнении Шредингера.

## **3.** ОБЩИЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ КОНТАКТ-НЫХ МАТРИЦ

Любой 2D проводник с одинаковым по всей длине проводника сечением по его ширине может быть разбит на фрагменты, повторяющие друг друга по всей длине проводника. Например, в случае графена таким фрагментом может быть вырезка, повторяющаяся по всей длине графенового проводника и показанная в одном экземпляре на рис. 5. Фрагмент описывается матрицей гамильтониана [H] =  $\alpha$  порядка n по числу используемых базисных функций. Например, для фрагмента на рис. 5 n = 12 в хюккелевском приближении. Матрицы фрагментов  $\alpha$  связываются между собой матрицами  $\beta$ .



Рис. 5 – К построению контактных матриц для графена.

Рассмотрим правую границу проводника с контактом (рис. 6).



Рис. 6 – Правая граница проводника с контактом.

Контактная блочная матрица везде нулевая кроме последнего диагонального элемента с номером *n* 

$$\Sigma_{2}(E) = \begin{bmatrix} \dots & & \\ \dots & 0 & 0 \\ \dots & 0 & \beta g_{2} \beta^{+} \end{bmatrix}.$$
 (19)

В этом ненулевом блоке матрицу  $g_2$  называют граничной (surface) функцией Грина для контакта 2 и вычисляют ее итерационно из уравнения

$$[g_2]^{-1} = (E + iO^+)I - \alpha - \beta^+ g_2\beta$$
, (20)

где  $O^+$  – инфинитезимальное положительное число, выбором которого управляют сходимостью итерационного процесса, а слагаемое  $iO^+I$  обеспечивает отрицательность мнимых частей и неэрмитовость матриц *g* и  $\Sigma$ .



Рис. 7 – Правая граница проводника с контактом в общем случае.

Рассмотрим вывод уравнения (20) в более общем случае (рис. 7), когда последний фрагмент проводника связан с неограниченным контактом, описываемым гамильтонианом *H*<sub>c</sub>

$$\begin{bmatrix} \alpha & B \\ B^+ & H_c \end{bmatrix}, \tag{21}$$

где

$$\begin{bmatrix} B \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \beta & 0 & 0 & \cdots & \cdots \end{bmatrix}.$$
(22)

Результирующая запаздывающая функция Грина вычисляется из равенства

$$\begin{bmatrix} A & -B \\ -B^{\dagger} & A_c \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} G^R & \cdots \\ \cdots & \cdots \end{bmatrix},$$
(23)

где

$$A \equiv \left(E + i0^+\right)I - \alpha , \qquad (24)$$

$$A_c = \left(E + i0^+\right) I_c - H_c \,. \tag{25}$$

Для вычисления *G<sup>R</sup>* из (23) обратимся к очевидному равенству для блочных матриц

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}^{-1} \times \begin{bmatrix} p & q \\ r & s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{bmatrix}, \quad (26)$$

перемножая которые после несложных преобразований получим

$$p = \left(A - BD^{-1}C\right)^{-1}.$$
 (27)

Воспользовавшись матричным равенством (27), для  $G^R$  из (23) имеем

$$G^{R} = \left[ A - BA_{c}^{-1}B^{+} \right]^{-1}, \qquad (28)$$

так что контактная матрица

$$\Sigma = BA_c^{-1}B^+ \,. \tag{29}$$

Поскольку матрица *В* (22) имеет единственный ненулевой элемент *β*, имеем

$$\Sigma = \beta g \beta^+, \qquad (30)$$

где g представляет собой верхний блок матрицы  $[A_c]^{-1}$ 

Искомое уравнение (20) получается, если уравнение (28) применить к матрице NxN (31), рассматривая первый блок A как проводник, а остальное (N - 1)x(N - 1) как контакт. Тогда

$$g_N = \left[ A - \beta g_{N-1} \beta^+ \right]^{-1}, \qquad (32)$$

где  $g_N$  соответствует g в правой части уравнения (31), если матрица слева имеет размеры NxN. Уравнение (32) решается итеративно, начиная с известного  $g_1$ , далее  $g_2$  и так далее, пока  $g_N$  не совпадет с  $g_{N-1}$  с наперед заданной точностью, давая решение уравнения (20)

$$g = \left[ A - \beta g \beta^+ \right]^{-1}.$$
 (33)

Полезно получить уже известное нам значение  $\Sigma$  для однородного 1D проводника [2], воспользовавшись общим методом построения контактных матриц  $\Sigma$  по уравнению (30).

Сначала найдем *g* по уравнению (33), в котором  $A = EI - \alpha$ . Для однородного проводника  $\alpha = \varepsilon$ ,  $\beta = t$ , I = 1, так что

$$g^{-1} = E - \varepsilon - t^2 g$$

или иначе

$$t^2g^2-(E-\varepsilon)g+1=0,$$

решением которого является

$$g = \frac{\left(E - \varepsilon\right) \pm \sqrt{\left(E - \varepsilon\right)^2 - 4t^2}}{2t^2} =$$

$$= \frac{1}{t} \left(\cos ka \pm \sqrt{\cos^2 ka - 1}\right) = \frac{e^{\pm ika}}{t},$$
(34)

где мы воспользовались дисперсионным соотношением для однородного 1D проводника (8/[2]). Подставляя (34) в (30), получаем уже известное нам выражение для однородного проводника  $t \exp(ika)$ , где в показателе экспоненты знак «+» выбран по физическим соображениям.

### 4. БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГРА-ФЕНА

В качестве иллюстративного примера приведем результаты расчета коэффициента прохождения и плотности состояний хюккелевской модели графеновых лент для его двух конфигураций границ (рис. 8) – зигзагообразной (Zigzag Graphene Nano Ribon / ZGNR) и креслоподобной (Armchair Graphene Nano Ribon / AGNR) [5]. Расчеты проводились для лент шириной W =53 нм с резонансным интегралом  $t_0 = 2.7$  эв.

Поскольку рассматриваемые идеальные графеновые ленты являются баллистическими проводниками, то коэффициенты прохождения равны числу мод

$$M = Int\left(\frac{2W}{h/p}\right) = Int\left(\frac{2W}{h}\frac{E}{v_0}\right), \qquad (35)$$

где использовано дисперсионное соотношение для графена (13). Фермиевская скорость  $v_0$  полагалась равной  $10^6$  м/с, обычно используемой в литературе [6].



**Рис. 8** – Выбор повторяющихся фрагментов (показаны прямоугольниками, выступающими за пределы ширины лент *W*) двух конфигураций границ – зигзагообразной (а) и креслоподобной (б).



**Рис. 9** – Коэффициент прохождения и плотность состояний для двух конфигураций границ – зигзагообразной ZGNR (слева) и креслоподобной AGNR (справа).

Обращает на себя внимание высокая плотность состояний при E = 0 для зигзагообразной конфигурации графеновой ленты. Это так называемые краевые локальные состояния вблизи уровня Ферми, отсутствующие у креслоподобной конфигурации [7, 8]. В нашу задачу не входит анализ результатов расчета, тем более, что роль конфигурации границ и ширины графеновых лент детально изучены [7 – 11]. Отметим лишь высокую правдоподобность результатов, получаемых даже в рамках такой простейшей модели графена как приближение сильной связи в ортогональном базисе с параметрическим учетом взаимодействия лишь соседних атомов.

За пределами настоящего обзора остались такие вопросы как эффект Холла и измерение электрохимических потенциалов, транспорт спинов в модели НРФГ и дефазировка при упругом транспорте, роль электростатики и контактов, электрические явления и второй закон термодинамики, которые мы намерены рассмотреть в следующих публикациях.

Настоящая работа явилась результатом посе-

щения одним из нас (ЮК) курсов лекций «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts» и «Fundamentals of Nanoelectronics, Part II: Quantum Models», прочитанных он-лайн в январе – апреле 2012 года проф. С. Датта (Supriyo Datta) [3] в рамках инициативы Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u] и использованных нами при написании настоящего обзора.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Н.Е. Кругляк за помощь в работе по изготовлению рисунков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кругляк Ю.А. Метод неравновесных функций Грина в матричном представлении. 1. Теоретические основы. /Ю.А. Кругляк, Т.В. Крыжановская //Вісник Одеського держ. екологічного ун-ту. – 2014. – В. 18. – С. 175 – 192.
- Кругляк Ю.А. Метод неравновесных функций Грина в матричном представлении. 2. Модельные транспортные задачи. /Ю.А. Кругляк, Т.В. Крыжановская //Вісник Одеського держ. екологічного ун-ту. – 2015. – В. 19. – С. 201 – 209.
- Datta Supriyo. Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport. Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2012, 474 p.; www.nanohub.org/courses/FoN2.
- Кругляк Ю.А. Уроки наноэлектроники. 1–3. /Ю.А. Кругляк, Н.Е. Кругляк //Физическое образование в вузах. – 2013. – Т. 19. – №№ 1–3.
- Mojara R.G., Zainuddin A.N.M., Klimeck G., Datta S. Atomistic non-equilibrium Green's function simulations of graphene nano-ribbons in the quantum hall regime. *J. Comput. Electron*, 2008, vol. 7, pp. 407 – 410.
- Berger C., Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Brown N., Naud C., Mayou D., Tianbo Li, Hass J., Marchenkov A.N., Conrad E.H. First P.N., de Heer W.A. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 2006, vol. 312, pp. 1191 – 1196.
- Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. J. Phys. Soc. Japan, 1996, vol. 65, no. 7, p. 1920.
- Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B.*, 1996, vol. 54, no. 24, p. 17954.
- Brey Luis, Fertig H.A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev. B.*, 2006, vol. 73, no. 23, p. 235411.
- 10. Wakabayashi K., Takane Y., Yamamoto M., Sigrist M. Electronic transport properties of graphene nanoribbons.

New J. Phys., 2009, vol. 11, p. 095016.

 Koch M., Ample F., Joachim C., Grill L. Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon. *Nature Nanotechnology*, 2012, vol. 7, pp. 713 – 717.

## REFERENCES

- Kruglyak Yu.A., Kryzhanovskaja T.V. Metod neravnovesnykh funktsiy Grina v matrichnom predstavlenii. 1. Teoreticheskie osnovy [Non-equilibrium Green's functions method in matrix presentation. 1. Theoretical basics]. *Visn. Odes. derž. ekol. univ. – Bulletin of Odessa State Environmental University*, 2014, no. 19, pp. 175 – 192.
- Kruglyak Yu.A., Kryzhanovskaja T.V. Metod neravnovesnykh funktsiy Grina v matrichnom predstavlenii.
   Model'nye transportnye zadachi [Non-equilibrium Green's functions method in matrix presentation.
   Model transport problems]. *Visn. Odes. derž. ekol. univ. – Bulletin* of Odessa State Environmental University, 2014, no.
   pp. 175 – 192.
- Datta Supriyo. Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport. Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2012, 474 p.; www.nanohub.org/courses/FoN2.
- Kruglyak Yu.A., Kruglyak N.E. Uroki nanoelektroniki. 1–3. [Lessons of Nanoelectronics. 1–3.]. Fizicheskoe obrazovanie v vuzah – Physics in Higher Education, 2013,

vol. 19, no. 1 – 3.

- Mojara R.G., Zainuddin A.N.M., Klimeck G., Datta S. Atomistic non-equilibrium Green's function simulations of graphene nano-ribbons in the quantum hall regime. *J. Comput. Electron*, 2008, vol. 7, pp. 407 – 410.
- Berger C., Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Brown N., Naud C., Mayou D., Tianbo Li, Hass J., Marchenkov A.N., Conrad E.H. First P.N., de Heer W.A. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 2006, vol. 312, pp. 1191 – 1196.
- Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. J. Phys. Soc. Japan, 1996, vol. 65, no. 7, p. 1920.
- Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B.*, 1996, vol. 54, no. 24, p. 17954.
- Brey Luis, Fertig H.A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev. B.*, 2006, vol. 73, no. 23, p. 235411.
- Wakabayashi K., Takane Y., Yamamoto M., Sigrist M. Electronic transport properties of graphene nanoribbons. *New J. Phys.*, 2009, vol. 11, p. 095016.
- Koch M., Ample F., Joachim C., Grill L. Voltagedependent conductance of a single graphene nanoribbon. *Nature Nanotechnology*, 2012, vol. 7, pp. 713 – 717.

## NON-EQUILIBRIUM GREEN'S FUNCTIONS METHOD IN MATRIX REPRESENTATION. 3. HUCKEL MODEL OF GRAPHENE

# Yu.A. Kruglyak, prof., T.V. Kryzhanovskaya, sen.lecturer

Odessa State Environmental University, 15, Lvivska St., 65016 Odessa, Ukraine, quantumnet@yandex.ua

Non-equilibrium Green's functions method is applied to graphene, using the nearest neighbor orthogonal tight-binding model in the frame of the «bottom – up» approach of modern nanoelectronics. There is also a general method to account for electric contacts in Schrödinger equation in order to solve electron quantum transport problems given.

As an illustrative example of the calculation results for the transmission coefficients and the density of states in Huckel model the graphene ribbons are computed in two boundary configura-

tions – Zigzag and Armchair Graphene Nanoribbons. The calculations were performed for ribbons with width of 53 nm and with resonance integral 2.7 eV. Noteworthy is the high density of states at E = 0 for a zigzag configuration of a graphene ribbon. These are so-called edge local states near the Fermi level that are not available in Armchair configuration. It is worth to note the high plausibility of the results obtained even within such a simple model of graphene as in strong-coupling approximation in orthogonal parametric basis with account of the interaction of neighboring atoms only.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, NEGF method, graphene, transmission coefficient.

# МЕТОД НЕРІВНОВАЖНИХ ФУНКЦІЙ ГРІНА У МАТРИЧНОМУ ЗОБРАЖЕННІ. З. ХЮККЕЛЄВСЬКА МОДЕЛЬ ГРАФЕНА

## **Ю.О. Кругляк,** проф., **Т.В. Крижанівська,** ст. викл.

Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, 65016, Одеса, Україна, quantumnet@yandex.ua

У рамках концепції «знизу – вгору» наноелектроніки розглядається застосування методу нерівноважних функцій Гріна до графену в моделі сильного зв'язку з ортогональним базисом і з параметричним урахуванням взаємодії сусідніх атомів. Сформульовано загальний метод обліку електричних контактів в рівнянні Шредінгера для розв'язування задач квантового транспорту електронів.

Ключові слова: нанофізика, наноелектроніка, метод НРФГ, графен, коефіцієнт проходження.

> Дата першого подання: 19.02.16 Дата надходження остаточної версії: 25.03.2016 Дата публікації статті: 04.07.2016