



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-2-21-26>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 621.794.61

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА ГИДРИРОВАННОГО ГРАФЕНА

В. В. МУРАВЬЁВ, В. Н. МИЩЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 20.07.2022

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2023
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2023

Аннотация. Графен рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных материалов для создания новых полупроводниковых приборов для различных диапазонов частот. Путем моделирования из первых принципов (ab initio метод) исследовано влияние внешнего электрического поля на свойства зонной диаграммы материала графана, который является модификацией графена при использовании атомов водорода. Установлено, что приложенное к структуре графана внешнее электрическое поле приводит к существенному изменению его зонных диаграмм, которое связано с изменением их типа. При малых значениях напряженности внешнего электрического поля, приблизительно до 0,3 а.е. (1 а.е. $\approx 51,4 \cdot 10^{10}$ В/м), наблюдаются зонные диаграммы графана с прямым минимальным зазором для долины Г между зоной проводимости и валентной зоной. С дальнейшим увеличением напряженности внешнего электрического поля зонные диаграммы демонстрируют не прямой минимальный зазор. При еще больших значениях напряженности внешнего электрического поля, которые превышают 0,8 а.е., зонные диаграммы графана приобретают вид, свойственный металлическим структурам. Полученные зависимости и параметры графана могут служить основой для создания новых гетероструктурных приборов, содержащих слои графена и других полупроводниковых материалов.

Ключевые слова: графен, графан, моделирование, зонная диаграмма, полупроводниковая структура.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Муравьев, В. В. Влияние электрического поля на свойства гидрированного графена / В. В. Муравьев, В. Н. Мищенко // Доклады БГУИР. 2023. 21 (2). С. 21–26. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-2-21-26>.

INFLUENCE OF THE ELECTRIC FIELD ON THE PROPERTIES OF HYDROGENATED GRAPHENE

VALENTIN V. MURAVYOV, VALERY N. MISHCHENKA

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 20.07.2022

Abstract. Graphene is currently considered as one of the most promising materials for the creation of new semiconductor devices for various frequency ranges. The influence of an external electric field on the properties of the band diagram of the graphene material, which is a modification of graphene using hydrogen atoms, was studied by simulating from the first principles (ab initio method). It was found that an external electric field applied to the graphene structure leads to a substantial change in its band diagrams, which is associated with a change in their type. At small values of external electric field strength, approximately up to 0.3 a.u. (1 a.u. $\approx 51.4 \cdot 10^{10}$ V/m), we observe graphene zone diagrams with straight minimal gap for Γ valley between conduction and valence

zones. With further increase in external electric field strength the zone diagrams show indirect minimal gap. With even higher values of external electric field strength, which exceed 0.8 a.u., graphane band diagrams take on a form peculiar to metallic structures. These dependences and the resulting graphene parameters could be the basis for new heterostructure devices containing layers of graphene and other semiconductor materials.

Keywords: graphene, graphane, modeling, zone diagram, semiconductor structure.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Muravyov V. V., Mishchenka V. N. (2023) Influence of the Electric Field on the Properties of Hydrogenated Graphene. *Doklady BGUIR*. 21 (2), 21–26. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-2-21-26> (in Russian).

Введение

Графен стал предметом многих исследований благодаря своим особым механическими, электрическим и другими свойствам [1]. Но его использование в полупроводниковой электронике выявляет недостатки, связанные с отсутствием зазора между валентной зоной и зоной проводимости в зонной диаграмме. Химическая модификация графена под названием графан – возможное решение этой проблемы [2–5]. Графан – это соединение, состоящее из двумерного графена, ковалентно связанного с атомами водорода. Графан является полупроводником, который имеет новую структуру и низкую размерность. Он представляет собой перспективную основу для фундаментальных исследований и возможных технологических приложений при создании разнообразных электронных приборов.

В статье путем моделирования из первых принципов (ab initio метод) исследовано влияние внешнего электрического поля на свойства гидрированного графена.

Метод и особенности моделирования свойств гидрированного графена

Моделирование из первых принципов выполняли с помощью программного комплекса Quantum Espresso, используя ряд известных функционалов Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), HSE, GAUПBE и обобщенное градиентное приближение вида GGA [6]. Применяли следующие параметры моделирования: энергию отсечки волновой функции – 40 Ry (1 Ry \approx 13,605 эВ), энергию отсечки плотности заряда и потенциалов – 160 Ry [7]. Зона Бриллюэна представлена с помощью сетки Монкхорста-Пака размерами $12 \times 12 \times 1$. Для устранения возможных паразитных осцилляций энергии при выполнении моделирования к рассматриваемой структуре сверху и снизу добавлялись слои вакуума толщиной 20 бор каждый (1 бор \approx $5,29 \cdot 10^{-11}$ м).

На рис. 1 показаны особенности расположения атомов углерода С и водорода Н в структуре для 100 % гидрированного графена – графана вида C_2H_2 . На рис. 1, *a* изображен вид на структуру сверху, т. е. атомы углерода и водорода расположены в плоскости координат xy , на рис. 1, *b* – вид сбоку в плоскости координат zx .

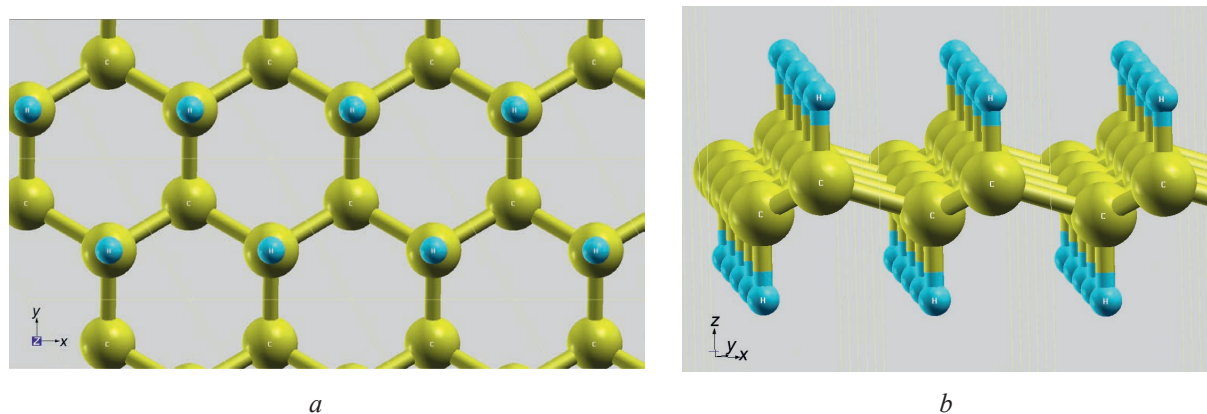


Рис. 1. Особенности расположения атомов углерода С и водорода Н в структуре графан типа C_2H_2 :
a – вид сверху в плоскости координат xy ; *b* – вид сбоку в плоскости координат zx

Fig. 1. Features of the arrangement of carbon C and hydrogen H atoms in the C_2H_2 -type graphane structure:
a – top view in the xy coordinate plane; *b* – side view in the zx coordinate plane

Из рисунков видно, что графан вида C_2H_2 относится к структурной группе, которую в [3, 5] называют изомером типа chair («кресло»). Согласно [3], эта структурная группа отличается наибольшей стабильностью в сравнении с другими известными структурными группами или изомерами – stirrup, boat, twist-boat, twist-boat-chair, armchair, tricycle и т. д.

При проведении моделирования на начальных этапах были выполнены итерационные процедуры, цель которых – определение параметров элементарной ячейки, использованной для описания исследуемой структуры. В процессе моделирования уточнены координаты атомов углерода и водорода, значения постоянной кристалла и ряд других параметров с использованием подпрограмм *vc-relax* и *vc*, входящих в программу *pw* программного комплекса Quantum Espresso [6]. Этап работ, связанный с самосогласованным и несамосогласованным энергетическим моделированием с помощью подпрограмм *scf* и *nscf*, входящих в программу *pw*, а затем с использованием программ *bands* и *plotband*, позволил построить зонные диаграммы. В результате были получены данные, связанные с построением зонных диаграмм и рядом других характеристик графена и графана, которые могут быть использованы в составе различных гетероструктурных приборов. Как известно, функционирование такого рода приборов осуществляется при подаче постоянного напряжения питания на их контакты и при формировании таким образом распределения электрического поля внутри структуры.

Результаты моделирования из первых принципов параметров и характеристик гидрированного графена

Результаты моделирования для исследованной структуры графана представлены на рис. 2, а, 3, 4. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами, приведенными в [2–5]. На рис. 2, а показана полученная путем моделирования с применением функционала РВЕ зонная диаграмма 100 % гидрированного графена (графана типа C_2H_2) без использования внешнего электрического поля. Распределение уровня Ферми на рис. 2, 3 показано буквами FF. Как видно из рис. 2, а, графан типа C_2H_2 характеризуется минимальным энергетическим зазором для долины Г между валентной зоной и зоной проводимости, величина которого $\sim 3,03$ эВ. Моделирование для этой структуры без внешнего электрического поля, но при использовании другого программного комплекса – CASTEP, позволило получить величину минимального энергетического зазора для долины Г между валентной зоной и зоной проводимости, равную 3,5 эВ [5].

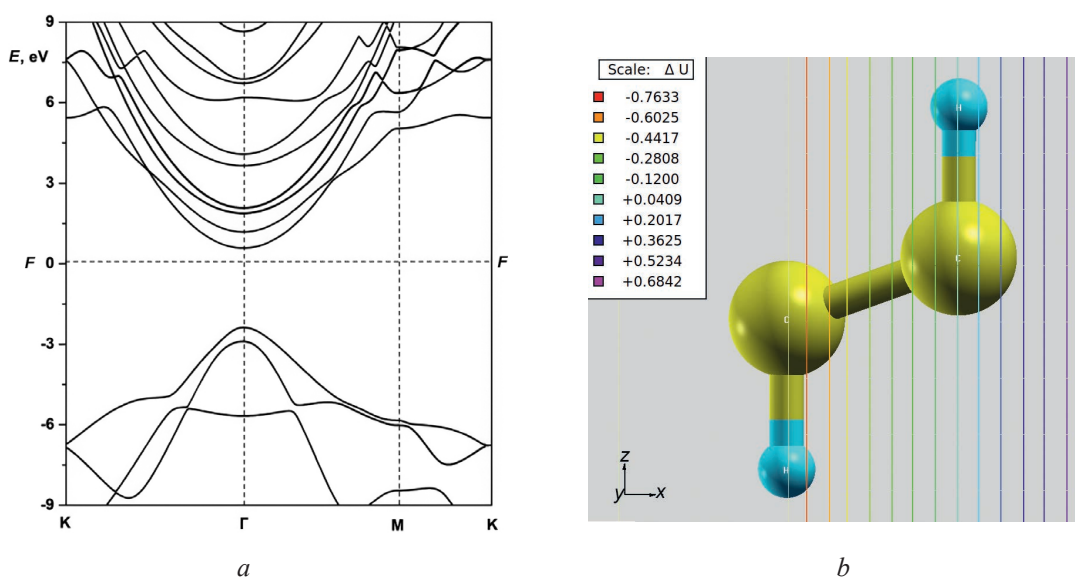


Рис. 2. Особенности: *a* – построения зонной диаграммы для графана типа C_2H_2 без внешнего электрического поля; *b* – распределение внешнего электрического поля вдоль продольной оси x , построенное на фоне элементарной ячейки для графана

Fig. 2. Peculiarities: *a* – of the zone diagram for C_2H_2 graphene without external electric field; *b* – distribution of the external electric field along the longitudinal axis x , plotted against the background of the unit cell for graphene

На рис. 2, *b* показаны особенности распределения внешнего электрического поля вдоль продольной оси x для элементарной ячейки графана, которая состоит из двух атомов углерода С и двух атомов водорода Н. Внешнее электрическое поле, имеющее пилообразную форму, сформировано при включенном параметре *tefield* в программном комплексе Quantum Espresso. Параметры, которыми определяется форма этого электрического поля, а именно – направление, максимальная величина напряженности, координата максимальной напряженности, зона, вдоль которой электрическое поле убывает, – задаются выбором специальных параметров моделирования – *dir*, E_{amp} , *etaxpos*, *eorreg*. Для всех результатов моделирования значение *etaxpos* выбиралось равным 0,9, а *eorreg* – 0,1, что позволило сформировать распределение электрического поля, близкое к распределениям, которое складывается в реальных полупроводниковых приборах при подаче на них внешнего напряжения питания (рис. 2, *b*). Значения параметров *dir* и E_{amp} изменялись, что позволяло изменить направление приложенного электрического поля и его максимальную величину напряженности.

На рис. 3 показаны полученные путем моделирования зонная диаграмма и зависимость плотности состояния (параметр DOS) от величины энергии E для гидрированного графана (графана). При этом значение амплитуды напряженности внешнего электрического поля E_{amp} принималось 1,0 а.у., а *dir* – 1,0 (при выборе направления внешнего поля вдоль условной оси x). Анализ этого рисунка и других результатов моделирования показывает, что при значительном увеличении максимальной напряженности внешнего электрического поля, значения которой превышают 0,8 а.у., зонные диаграммы графана приобретают вид, который свойственен металлическим структурам.

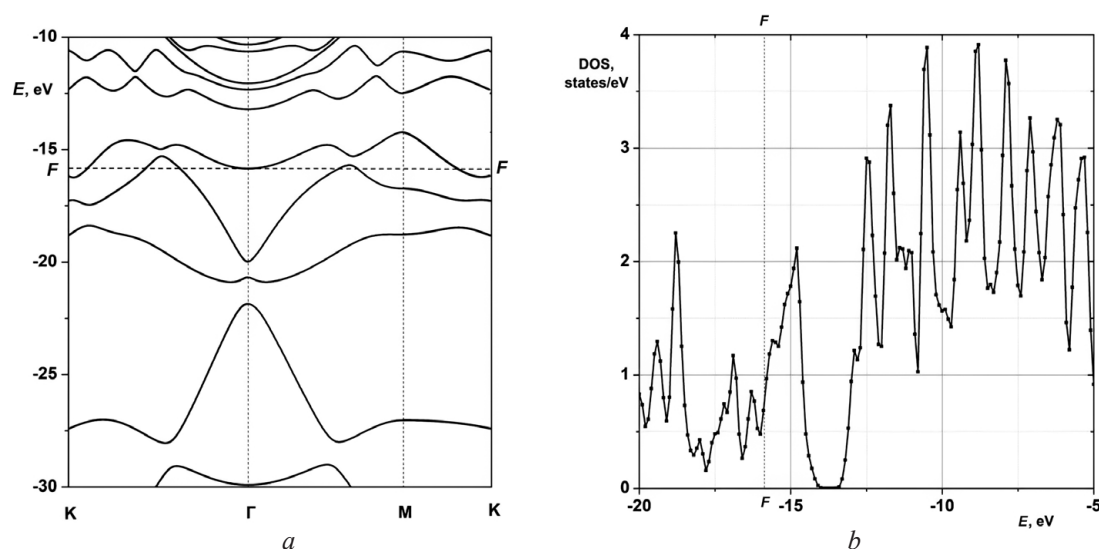


Рис. 3. Зонная диаграмма (*a*) и зависимость плотности состояния (DOS) (*b*) от энергии E для гидрированного графана (графана) при $E_{amp} = 1,0$ а.у.

Fig. 3. Zone diagram (*a*) and the dependence of the state density (DOS) (*b*) on the energy value E for hydrogenated graphene (graphane) at the $E_{amp} = 1.0$ а.у.

На рис. 4 построены полученные путем моделирования зависимости минимального междолинного зазора dE_g между зоной проводимости и валентной зоной для гидрированного графана (графана) вида C_2H_2 от напряженности внешнего электрического поля E_{amp} . Рис. 4, *b* позволяет более детально исследовать особенности поведения параметра dE_g в диапазоне изменения значений E_{amp} от 0,5 до 0,6 а.у. При этом кривая 1 на рис. 4, *b* построена при использовании функционала PBE, кривая 2 – GAUPBE, кривые 3, 4 – функционала HSE. Кривые 1–3 получены при выборе параметра *dir* = 1, т. е. при направлении внешнего поля вдоль условной оси x , кривая 4 – при выборе *dir* = 2 (направление внешнего поля вдоль условной оси y).

Анализ рис. 4 показывает, что характер зависимости минимального междолинного зазора dE_g между зоной проводимости и валентной зоной для гидрированного графана (графана) вида C_2H_2 от напряженности внешнего электрического поля E_{amp} носит сложный, немонотонный характер. При малых величинах E_{amp} (до значений $\sim 0,3$ а.у.) наблюдаются зонные диаграммы графана с прямым минимальным зазором для долины Г между зоной проводимости и валентной зоной, которые похожи на зонную диаграмму, представленную на рис. 2, *a*.

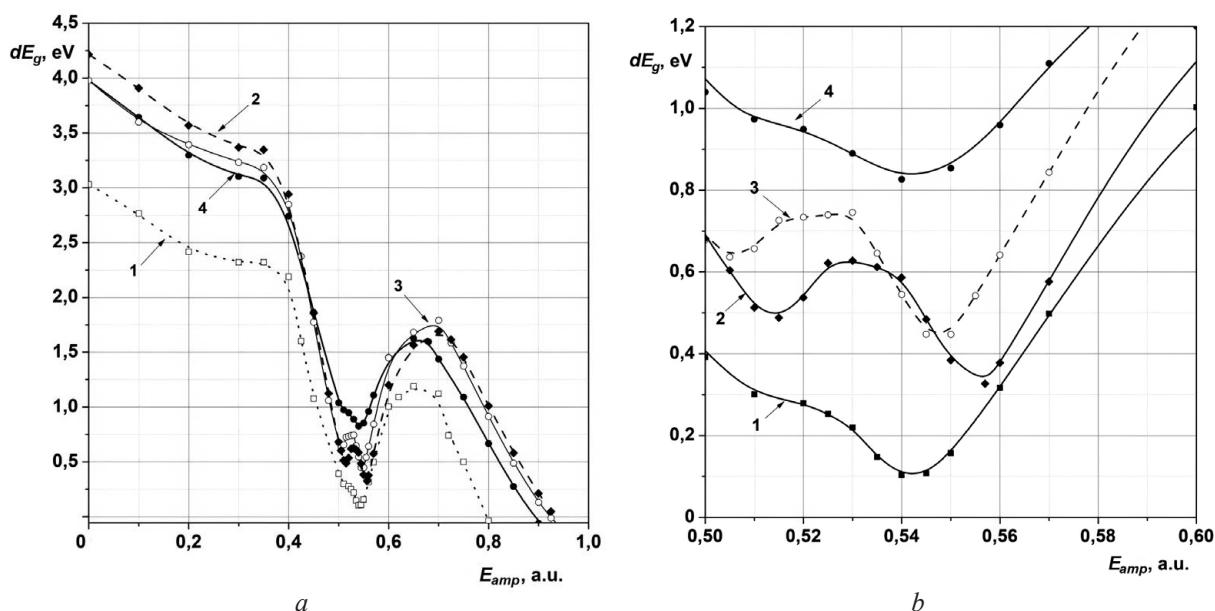


Рис. 4. Зависимость минимального междолинного зазора dE_g между зоной проводимости и валентной зоной для гидрированного графена (графана) вида C_2H_2 от E_{amp} :
а – общая; б – в диапазоне изменения E_{amp} от 0,5 до 0,6 а.е.

Fig. 4. Dependence of the value of the minimum gap dE_g between the conduction zone and the valence zone for hydrogenated graphene (graphene) of C_2H_2 on the E_{amp} : а – general; б – in the range of the E_{amp} from 0.5 to 0.6 a.u.

При дальнейшем увеличении внешнего электрического напряжения наблюдаются зонные диаграммы с непрямым минимальным междолинным зазором. При еще больших значениях напряженности внешнего электрического поля ($>0,8$ а.е.) зонные диаграммы графана приобретают вид, который свойственен металлическим структурам, что видно из рис. 3. Анализ представленных выше данных показывает, что при моделировании гетероструктурных приборов, которые используют графан, необходимо учитывать влияние внешнего электрического поля, которое формируется при подаче на контакты структуры напряжения питания и других сигналов.

Заключение

Приведены результаты исследования свойств и характеристик гидрированного графена – графана типа C_2H_2 . Установлено, что приложенное к структуре графана внешнее электрическое поле приводит к существенному изменению его зонных диаграмм, которое связано с изменением их типа. При малых значениях напряженности внешнего электрического поля (до $\sim 0,3$ а.е.) наблюдаются зонные диаграммы графана с прямым минимальным зазором для долины Г между зоной проводимости и валентной зоной. При дальнейшем увеличении внешнего электрического поля наблюдаются зонные диаграммы с непрямым минимальным междолинным зазором. При больших значениях напряженности внешнего электрического поля, превышающих $0,8$ а.е., зонные диаграммы графана приобретают вид, который свойственен металлическим структурам. Полученные зависимости и параметры графана могут служить основой для создания новых полевых транзисторов и гетероструктурных приборов, содержащих слой графена и других полупроводниковых материалов.

References

1. Novoselov K. S., Geim A. K. et al. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 306 (5696), 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896.
2. Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G., Morozov S. V., Blake P., Halsall M. P., Ferrari A. C., Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., Geim A. K., Novoselov K. S. (2009) Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science*. 323 (5914), 610–616. DOI: 10.1126/science.1167130.
3. Sahin H., Leenaerts O., Singh S. K., Peeters F. M. (2015) GraphAne: from Synthesis to Applications. *arXiv*. 1–15.

4. Bruzzone S., Fiori G. (2011) Ab-Initio Simulations of Deformation Potentials and Electron Mobility in Chemically Modified Graphene and Two-Dimensional Hexagonal Boron-Nitride. *Applied Physics Letters*. 99, 222108. <https://doi.org/10.1063/1.3665183>.
5. Sofo J. O., Chaudhari A. S., Barber G. D. (2007) Graphane: a Two Dimensional Hydrocarbon. *Physical Review B*. 75, 153401.
6. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. (2009) Quantum Espresso: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 21 (39), 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
7. Murav'ev V. V., Mishchenka V. M. (2021) Ab-Initio Simulation of Hydrogenated Graphene Properties. *Doklady BGUIR*. 19 (8), 5–9. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2021-19-8-5-9> (in Russian).

Вклад авторов

Муравьев В. В. предложил идею проведения исследования влияния внешнего электрического поля на свойства гидрированного графена.

Мищенко В. Н. выполнил моделирование при воздействии внешнего электрического поля на структуру гидрированного графена.

Authors' contribution

Muravyev V. V. proposed the idea of conducting research on the effect of an external electric field on the properties of hydrogenated graphene.

Mishchenka V. N. performed simulations under the influence of an external electric field on the structure of hydrogenated graphene.

Сведения об авторах

Муравьев В. В., чл.-кор. Национальной академии наук Беларуси, д. т. н., профессор Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Мищенко В. Н., к. т. н., доцент Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел.: +375 17 293-80-70
E-mail: mishchenko@bsuir.by
Мищенко Валерий Николаевич

Information about the authors

Muravyov V. V., Corr. Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. of Sci. (Eng.), Professor of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Mishchenka V. N., Cand. of Sci., Associate Professor of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki St., 6
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
Tel.: +375 17 293-80-70
E-mail: mishchenko@bsuir.by
Mishchenka Valery Nikolaevich