УДК 537.311.33

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ АЛМАЗ <111>/ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫЙ ГРАФЕН

Мищенко В.Н., Лабунов В.А.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, mishchenko@bsuir.by

Аннотация: интеграция графена с алмазом, широкозонным полупроводником с высокой теплопроводностью, механической прочностью и устойчивостью к внешним воздействиям, создает условия для формирования структур, представляющих собой многофункциональную платформу для реализации новых фотонных и электронных устройств. В работе выполнено моделирование на основе первых принципов с использованием программного пакета Quantum Espresso гетероструктуры, которая была сформирована соединением алмаза с кристаллографической поверхностью (КП) <111> и «aimchair» вертикально ориентированного графена (ВОГ). Для такой гетероструктуры были исследованы структурные особенности расположения атомов углерода, входящих в состав алмаза и ВОГ, и выполнено моделирование зависимостей изменения плотности заряда и общего потенциала от величины энергии.

Ключевые слова: алмаз, графен, полупроводник, моделирование.

I. ВВЕДЕНИЕ

Соединение алмаза и вертикально ориентированного к нему графена (ВОГ) в настоящее время рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений в разработке и создании полупроводниковых структур из углерода. При интеграции графена с алмазом, который относится к категории широкозонных полупроводников, и обладает исключительной теплопроводностью и механической прочностью, создаются условия для формирования гетероструктурных приборов, представляющих многофункциональную платформу для реализации новых оптических и электронных устройств [1-3]. Алмаз и графен, являясь аллотропами углерода, обладают схожими параметрами решетки, за счет чего существенно минимизируются межфазные дефекты, гарантируется механическая стабильность гетероперехода, формируются условия для эффективного переноса носителей заряда. Для создания подобных структур широкое применение нашла технология CVD (chemical vapor deposition – метод химического осаждения из газовой фазы). Эта технология в настоящее время хорошо отработана и обеспечивает в условиях высокой температуры рост на диэлектрических или алмазных поверхностях различных систем графеновых и графитовых слоев, имеющих толщину в несколько единиц или десятков нанометров [4-5].

Эпитаксиальный рост графена на алмазе рассматривался в [6] и [7] с использованием традиционной технологии CVD. При этом делался вывод, что ВОГ формировался на кристаллографической плоскости (КП) <111> алмаза на основе регистровых соотношений 1:1 и 2:1 (или соотношения количества элементарных ячеек (или групп атомов) алмаза и графена), соответственно. В [8] была синтезирована гибридная структура, в которой наноструктуры графена образуются на полированных текстурированных алмазных КП <111> с использованием высокотемпературной (~1300 С) обработки при CVD с плазмой постоянного тока и демонстрируется возможность изменения ширины запрещенной зоны вертикальной гибридной структуры вида алмаз/(ВОГ+водород). В [2] теоретически использована модель формирования структур алмаз/(ВОГ+водород) для регистрового соотношения 5:3, для которого рассматривалось сочетание пяти атомарных ячеек алмаза при присоединении к ним трех ячеек графена, при этом в двух оставшихся ячейках алмаза к нему присоединялись по одному атому водорода. Моделирование, выполненное в [2], показало, что формируемые при этом структуры вида алмаз/(ВОГ+водород) обладают шириной запрещенной зоны в диапазоне значений 0,25 - 1,85 эВ. При этом было установлено, что ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении толщины (высоты) слоев графена вплоть до величины 1,4 нм.

II. ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЛМАЗА И ВЕРТИКАЛЬНОГО ГРАФЕНА

Моделирование из первых принципов соединений вида алмаз/ВОГ выполнялось в рамках теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory), реализованной в программном комплексе Quantum Espresso [9]. Было использованы обобщенное градиентное приближение GGA **(**Generalized Gradient Approximation**),** функционал обмена-корреляции PBE **(**Perdew-Burke-Ernzerhof) [10]. Были выбраны псевдопотенциалы типа PAW *(*Projector Augmented Wave) для представления взаимодействия между ядрами и валентными электронами, и дисперсионная поправка вида vdw_corr = 'dft-d3' для

корректного описания интерфейса алмаза с КП <111> и ВОГ. Волновые функции Кона-Шэма были представлены базисом плоских волн с энергетическим порогом 50 Ry (1 Ry ≈ 10,35 эВ) для волновых функций и с порогом 400 Ry для электронной плотности. Интегрирование по зоне Бриллюэна для плотности заряда и полной энергии выполнялось с использованием сетки k-точек [11] по схеме Мефесселя-Пакстона с параметром сглаживания равным 0,01 Ry [12].

III. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЯ ВЕРТИКАЛЬНОГО ГРАФЕНА И АЛМАЗА С КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПЛОСКОСТЬЮ <111>

При моделировании свойств алмаза рассматривалась его кубическая аллотропная модификация, при которой атомы углерода формируют тетраэдрическую решетку с sp^3-гибридизацией [13]. Для анализа ВОГ важной особенностью является расположения атомов углерода на краю структуры. Эту особенность учитывают структуры, которые получили название “кресло” (“armchair”), “зигзаг” (“zigzag”) и ряд других [14]. В дальнейшем ограничимся анализом структурных и электрофизических особенностей формирования соединений для ВОГ вида “кресло” (“armchair”) и алмаза с КП <111>.

Были исследованы структурные особенности расположения атомов углерода, входящих в состав алмаза, в конфигурации структурной ячейки размером 2x1x1, где последовательность цифр соответствует направлению координат x, y и z, соответственно. При разработке модели структурной группы атомов углерода для алмаза с КП <111> за основу была взята модель Pandey, предложенная для структурной ячейки размером 2x1x1 [15]. Для исследования ВОГ была разработана модельная группа из 10 атомов углерода, объединенных в два шестиугольных (гексогональных) кольца, имеющих общую границу и располагающихся в одной плоскости.

Поиск возможных вариантов расположения атомов ВОГ относительно алмаза с его КП <111> выполнялся с использованием операции релаксации relax по алгоритму bfgs в программном комплексе моделирования Quantum Espresso. В результате выполнения операции релаксации была получена комплексная структурная группа атомов углерода, сформированная из групп атомов алмаза и ВОГ, и представленная на рис. 1-2. Анализ рис. 1-2 показывает, что происходит формирование ковалентных связей между атомами g1-a2 и g2-a25, где атомы g1 и g2 принадлежат графену, а атомы a2 и a25 входят в состав алмаза.

Для анализа электрофизических особенностей соединения ВОГ и алмаза с КП <111> было выполнено моделирование зависимостей изменения плотности заряда Δn(r) и суммарного потенциала U(r) от величины энергии. Параметр Δn(r) имеет размерность e/(Bohr)^3, где e – заряд электрона, параметр Bohr ≈ 5.291×10^{-11} м, а параметр U(r) - размерность в Ry.

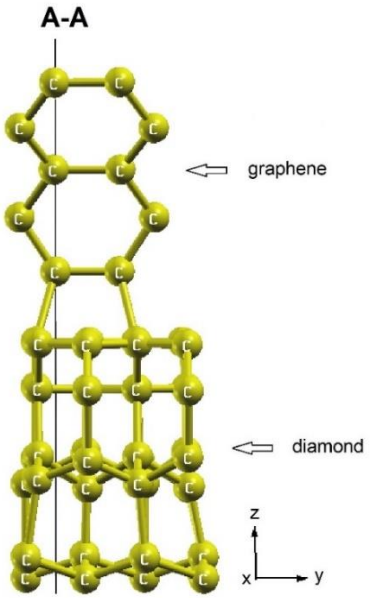


Рисунок 1. Расположение атомов ВОГ и алмаза в ячейке размером 2x1x1 после релаксации

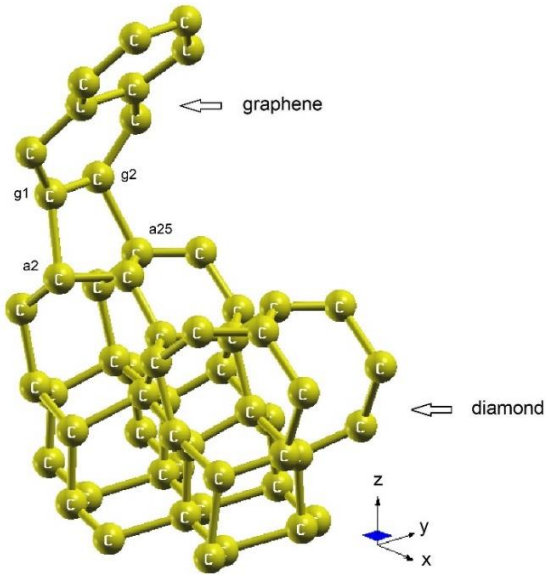


Рисунок 2. Расположение атомов ВОГ и алмаза в ячейке размером 2x1x1 после релаксации

Результаты моделирования зависимостей изменения плотности заряда Δn(r) и общего потенциала U(r) от величины энергии, которые формируются в плоскости A-A (рис. 1) для структурной группы после релаксации, представлены на рис. 3-4, соответственно.

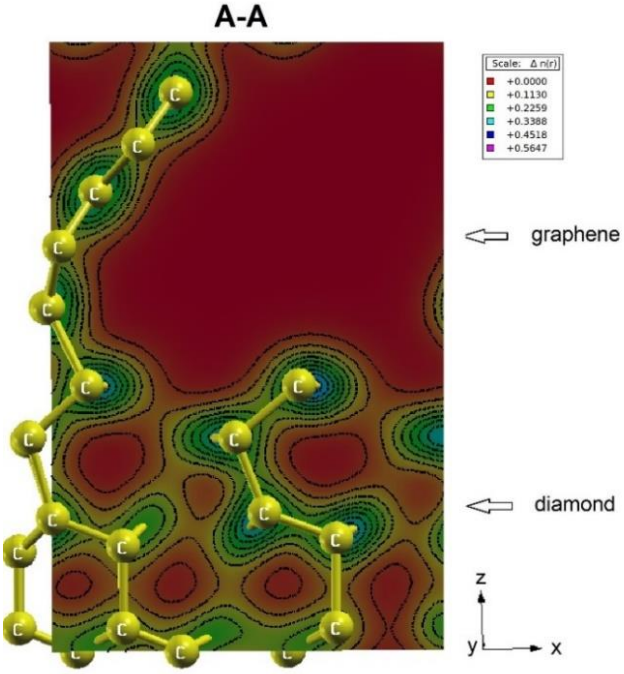


Рисунок 3. Распределение изменения плотности заряд Δn(r) в плоскости A-A

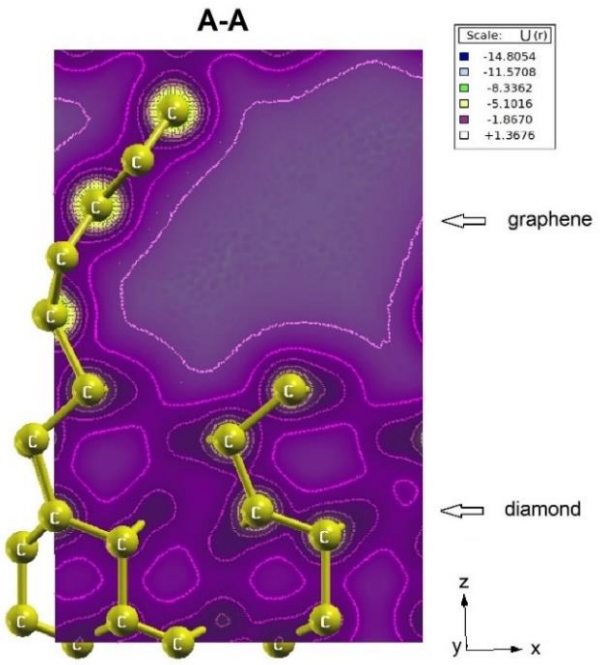


Рисунок 4. Распределение общего потенциала U(r) в плоскости A-A

Анализ рис. 3-4 показывает, что полученная после релаксации комплексная структурная группа, состоящая из атомов углерода ВОГ и алмаза, имеет в своей структуре протяженные высокоэнергетические зоны, связанные с увеличенными значениями заряда и потенциала.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены структурные и электрофизические свойства гетероструктурного соединения ВОГ вида “кресло” (“armchair”) и алмаза с КП <111>, формирование которого возможно при использовании технологии CVD. Результаты моделирования из первых принципов, полученные с использованием программного комплекса Quantum Espresso, позволили исследовать структурные особенности соединения атомов ВОГ и алмаза. При моделировании была использована модель структурной группы атомов углерода для алмаза с КП <111>, построенная на основе модели Pandey, а ВОГ был представлен модельной группой из 10 атомов углерода, которые объединены в два смежных шестиугольных кольца. Создание гибридных систем вида алмаз/ВОГ позволяет повысить эффективность работы разрабатываемых фотоэлектронных устройств. Этому способствует наличие ряда специфических особенностей, связанных с созданием условий накопления высокой концентрации носителей заряда в областях алмаза и ВОГ, формирующих их границу раздела. Таким образом, можно утверждать, что распределение электрического поля в областях алмаза и ВОГ, которое формирует их границу раздела, будет способствовать повышению эффективности работы разрабатываемых фотоэлектронных устройств. Полученные результаты моделирования показывают, что разработка углеродных гибридов, представляющих соединения алмаза с одной стороны и ВОГ с другой стороны, позволяет прогнозировать создание новых фотоэлектронных устройств, которые способны конкурировать с традиционными кремниевыми технологиями, особенно в условиях экстремальных температур и радиации.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Microstructure engineering in diamond-based materials / A. Nie, Z. Zhao, B. Xu, Y. Tian // Nat. Mater. 2025. Vol. 24, No 8. P. 1172–85.
[2] The surface hybridization of diamond with vertical graphene: a new route to diamond electronics / KPSS Hembram, S. Lee, H. Im, H. Ju, S-H. Jeong, J-K. Lee // Mater. Horiz. 2020. Vol. 7, No 2. P. 470–476.

[3] Mixed sp2-sp3 nanocarbon materials: a status quo review / J. Vejpravova // Nanomaterials. 2021. Vol. 11, No 10. P. 2469.
[4] High-efficiency photoelectric conversion in graphene–diamond hybrid structures: model and first-principles calculations / S. Konabe, NT. Cuong, M. Otani, S. Okada // Appl. Phys. Express. 2013. Vol. 6, No 4. P. 045104.

[5] Diamond-graphene composite nanostructures / P. Németh, K. McColl [et al.] // NanoLett. 2020. Vol. 20, No 5. P. 3611–3619.

[6] Interface engineering of a silicon/graphene heterojunction photodetector via a diamond-like carbon interlayer / J. Yang, L. Tang [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. Vol. 13, No. 3. P. 4692–702.

[7] Ultrahigh mechanical robustness of vertical graphene sheets covalently bonded to diamond / S. Chen, Q. Lin, Z. Ji, Z. Sun, B. Shen // Carbon. 2023. Vol. 201. P. 390–8.

[8] The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition / Y. Tzeng, WL. Chen, C. Wu, J. Lo, C. Li // Carbon. 2013. Vol. 53. P. 120–9.

[9] QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni., N. Bonini, M. Calandra [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 395502.

[10] Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865.

[11] Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1976. Vol. 13. P. 5188.

[12] High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals / M. Methfessel, A. T. Paxton // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1989. Vol. 40. P. 3616.

[13] Study of the structural phase transition in diamond (100) & (111) surfaces / H. Gomez, M.N. Groves, M.R. Neupane // Carbon Trends. 2021. Vol. 3. P. 100033.

[14] Novel graphene-based nanostructures: physicochemical properties and applications / L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. A. Artukh Russ // Chem. Rev. 2014. Vol. 83, No 3. P. 251 – 279.

[15] New dimerized-chain model for the reconstruction of the diamond (111)-(2×1) surface / K. C. Pandey // Phys. Rev. 1982. Vol. B 25, P. 4338.

FIRST-PRINCIPLES MODELING OF A DIAMOND <111>/VERTICALLY ORIENTED GRAPHENE HETEROSTRUCTURE

V.N. Mishchanka, V.A. Labunov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
mishchenko@bsuir.by

Abstract: integrating graphene with diamond – a wide-bandgap semiconductor characterized by high thermal conductivity, mechanical strength, and resistance to external factors - creates the conditions for forming structures that serve as a multifunctional platform for new photonic and electronic devices. In this study, first-principles modeling was performed using the Quantum Espresso software package to analyze a heterostructure formed by joining diamond at the <111> crystallographic surface with "armchair" vertically oriented graphene. The structural arrangement of carbon atoms within the diamond and graphene components was examined, and the energy dependence of charge density and total potential was modeled.

Keywords: diamond, graphene, semiconductor, modeling.