

Анализ зонной структуры и физико-химических свойств гетероструктуры графен-оксид марганца

И.Г. Попова¹, А.В. Благин¹, Л.В. Благина²

¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,

²Институт технологий ДГТУ, Волгодонск

Аннотация: В настоящей работе осуществлено моделирование композитной структуры графен- MnO на основе минимизации функционала электронной плотности. Осуществлен анализ процессов перестройки поверхности раздела SLG (монослой графена) – $MnO(111)$. При этом поверхность раздела подвергалась гидрированию. Исследовано распределение эффективного заряда на графене. Установлено уменьшение работы выхода носителей заряда при гидрировании интерфейса.

Ключевые слова: эффективный заряд, графен, пассивированная поверхность, функционал плотности, интерфейс, работа выхода, энергетический зазор, зонная структура.

Введение

В последнее десятилетие графен рассматривается как перспективный компонент электронной техники. Изготовление композитных структур (графен-полупроводник, графен-диэлектрик) позволяет создавать элементную базу полевых транзисторов, электронных коммутаторов, датчиков механических напряжений и т.д.

Весьма эффективным методом моделирования процессов электрического транспорта и избирательной проводимости структур с графеном является метод функционала плотности (DFT). В работах [1,2] исследован характер формирования электронной структуры интерфейса SLG/MnO . Одним из важнейших результатов этого анализа является вывод о возможности ферромагнитного и антиферромагнитного поведения материала.

Зонная структура исследуемой системы в значительной степени подвержена влиянию внешних условий. Особый интерес представляют адсорбционные процессы на интерфейсе. Атом C встраивается локально в подрешетку кислорода MnO , в итоге электронная плотность смещается в

плоскость атомов подложечного материала (например, атомов кремния в случае кварцевой подложки).

Целью настоящей работы явился анализ процессов перестройки зонной структуры и морфологии интерфейса *SLG/MnO*. Основной варьируемой величиной является степень гидрирования поверхности раздела графен-оксид марганца.

Моделирование интерфейса *SLG/MnO*

За основу моделирования взята схема 3-х-периодных узлов (сверхъячеек) [3]. Условием формирования новой структуры выступает минимизация свободной энергии поверхности (рис. 1, а). Углеродные связи построены таким образом, что атом C_{10} (рис. 1, б) сопряжен с атомом О оксида марганца. Верхний слой указанной подрешетки сопряжен с атомами *H*. При этом степень пассивации поверхности водородом максимальна, $\Theta = 1$ МС (монослой). При удалении атома-партнера *H* из позиции под атомом C_{10} степень пассивации уменьшается на 25 % ($\Theta = 3/4$ МС). При дальнейшем выносе атомов *H* из пассивирующей плоскости, например, из позиции под атомом C_4 , $\Theta = 1/2$ МС.

Если удалить 3-й атом *H*, возникает конфигурации с $\Theta = 1/4$ МС. Все указанные варианты сравнивались с «чистой» поверхностью раздела.

Проводился расчет энергии интерфейса в рамках *DFT*. Исследовалось приближение *Quantum Espresso* (псевдопотенциал плотности, [4]). Учитывалась поправка на дисперсию с энергией отсечки планарных возмущений 0,96 эВ. Интерфейс перекрывался сеткой 9×9 ; генерировались узлы с минимумом энергии (метод Монхорста-Пак). С использованием приближения Трулера-Мартенса были введены параметры взаимодействия носителей заряда в конфигурациях $3s^2 3p^6 d^5$ для марганца, $2s^2 2p^4$ – кислорода и $2s^2 2p^2$ – углерода. (Указаны электронные состояния, избыточные над основными конфигурациями конечных элементов рядов, аргона в 1-ом

случае, чем во 2-ом и 3-ем). Учтено также электростатическое взаимодействие $3d$ электронов в подрешетке марганца (сдвиг Хаббарда $\Delta U = 5800$ мэВ [5]). Вычисление работ выхода электронов осуществлялось вычитанием энергии Ферми из максимального значения энергии свободных носителей.

Результаты моделирования поверхности

Первый блок расчетов охватывал релаксационные процессы верхних слоев подрешеток марганца и кислорода при $\Theta=0$: $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$ и 1. Задавалась дистанция «слой C – слой H (полный или фрагментарный)» в пределах $0,1 \dots 0,25$ нм. Пассивированная поверхность фиксировалась; рассматривались только релаксационные процессы, связанные с перемещением атомов C . Лимитирующим значением результирующей силы выбрано стандартное [2] значение 10^{-2} эВ/нм. Полученные конфигурации интерфейса далее использовались как начальные условия в модели релаксации поверхности. Найдены величины постоянных решетки, соответствующие равновесным состояниям. Установлены значения длин связей $C-C$, $C-Mn$, $C-O$ и $Mn-O$ (см. табл. 1). Параметр l_{MnO} составил $0,223$ нм.

Таблица 1

Длины связей

Пара атомов, образующих связь	Расстояние между атомами в паре, нм				
	Степень пассивации Θ , МС				
	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1
$C-H$	-	0,245	0,232	0,242	0,240
$C-O$	0,270	0,345	0,322	0,340	0,340
$C-C$	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
$C-Mn$	0,370	0,450	0,460	0,470	0,450
$Mn-O$	0,210	0,216	0,218	0,217	0,220

Установлено, что межплоскостное расстояние в направлении $[111]$ существенно зависит от степени пассивации H поверхности раздела (табл. 2). Так, при $\Theta = 1/4$ МС, значение межплоскостного расстояния $l' = 0,12$ нм; в

отсутствие атомов H $l = 0,124$ нм. Вариации упругой энергии приводят к изменению l . Например, при $\Theta = 1$ МС имеет место увеличение межплоскостного расстояния до $l' = 0,124$ нм.

Таблица 2

Зависимость межплоскостного расстояния от степени пассивации

Степень пассивации Θ	а	б	в	г
0	-	0,100	0,150	0,096
$\frac{1}{4}$	0,096	0,120	0,148	0,096
$\frac{1}{2}$	0,096	0,121	0,143	0,096
$\frac{3}{4}$	0,096	0,120	0,146	0,096
1	0,096	0,124	0,145	0,096

Видно, что при изменении степени гидрирования элементы интерфейса претерпевают ряд реконструкций, обусловленных смещением электронной плотности. Так, межплоскостные расстояния изменяются на 0,5...3,5 %. Релаксационные процессы приводят к раздвижению плоскостей (слой SLG при степени пассивации 1 МС дистанцируется от $l_0 \approx 0,200$ нм на расстояние $l \approx 0,237$ нм; дистанция $C-O$ возрастает до 0,34 нм). Расстояния в парах «кислород-водород» не менялись и всюду составляли 0,096 нм.

Изменения морфологии следующие. На интерфейсе атом C_{10} , сопряженный с атомом O , сокращает межплоскостное расстояние до 0,144 нм. Доля таких узлов не превышает 30 %. Оставшиеся C_1, \dots, C_7 располагаются на 0,27 нм от плоскости атомов O .

Анализ перераспределения заряда между элементами поверхности раздела (табл. 3), выполненный в рамках теории функционала плотности, позволяет сделать вывод о смещении электронной плотности от плоскости SLG к плоскостям O и оксида марганца и пассивирующей плоскости (H). Подобные результаты получены в [6].

Таблица 3

Перераспределение заряда между элементами поверхности раздела

Степень пассивации, МС	Эффективный заряд, e			
	Mn	O	C	H
0	0,92	-0,44	-0,030	-
$\frac{1}{4}$	0,89	-0,61	0,025	-0,05
$\frac{1}{2}$	0,89	-0,58	0,020	-0,02
$\frac{3}{4}$	0,90	-0,55	0,010	-0,01
1	0,93	-0,53	0,018	-0,03

Эффективные заряды принимают экстремальные значения для случая уменьшения дистанции $C-O$: для O наблюдается минимум ($-0,22 e$) и для C – максимум ($0,32 e$).

На рис. 2, б представлен фрагмент поверхностной структуры, полученной в процессе моделирования. Характерным элементом интерфейса являются 2 гексагона, содержащие 10 атомов C . Из них 3 обладают общим эффективным зарядом $\delta Q_+ = 0,36 e$. 7 оставшихся атомов несут эффективный заряд $\delta Q_- = 0,19 e$. В модификациях с возрастающей от 0 до 1 МС степенью пассивации имеет место смещение электронной плотности от плоскости Mn к плоскости O . По-видимому, это обусловлено дифференциацией электроотрицательностей по Полингу [7] (значения приведены в таблице 4).

Таблица 4

Электроотрицательности по Полингу

Элемент	H	C	O	Mn
Электроотрицательность, χ	2,20	2,25	3,44	1,55

Транспорт плотности является определяющим фактором в хемосорбционных процессах, протекающих до установления равновесия ($\mu_c = \mu_{MnO:H}$, где μ_i – химпотенциалы).

На рис. 2 приведена топология зонной структуры системы графен- $MnO:H$ в окрестности энергии Ферми. Обнаружено, что в отсутствие пассивации контакт оксида марганца с графеном формирует энергетический зазор между π -зонами C ; $\Delta E \approx 0,85$ эВ для подсистем носителей со спинами обоих знаков. В окрестности энергии Ферми вторичная запрещенная зона $\Delta E_g \approx 0,18$ эВ. Взаимодействие атомов C с атомами матричного соединения MnO обуславливает транспорт электронной плотности.

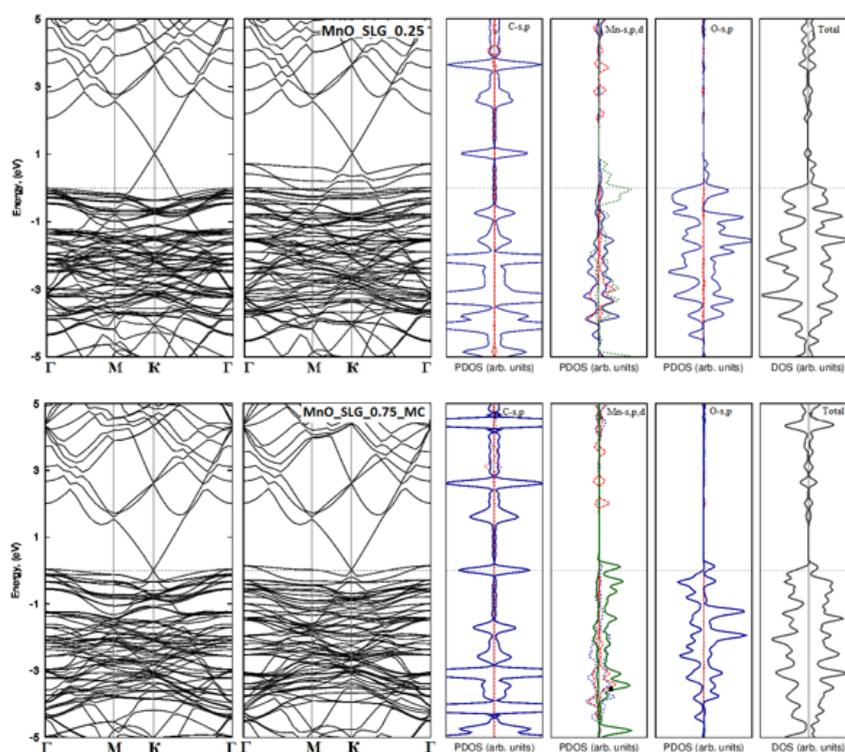


Рис. 1. – Данные моделирования зонной структуры интерфейса графен- MnO в рамках теории функционала плотности. Степень пассивации а) $\Theta = \frac{1}{4}$ МС; б) $\Theta = \frac{3}{4}$ МС

Указанные процессы приводят к сдвигу уровня Ферми на величину, равную разности работ выхода W с поверхности MnO и W_G – с поверхности графена (рис. 3). Максимальное значение сдвига $\Delta W_F \approx 1,35$ эВ при

$W-W_G \approx 3,22$ эВ. Транспорт электронной плотности от плоскости C к подложке MnO (p -допирование) подчиняется линейной зависимости с точностью $\Delta(W-W_G) \approx 0,35$ эВ [8].

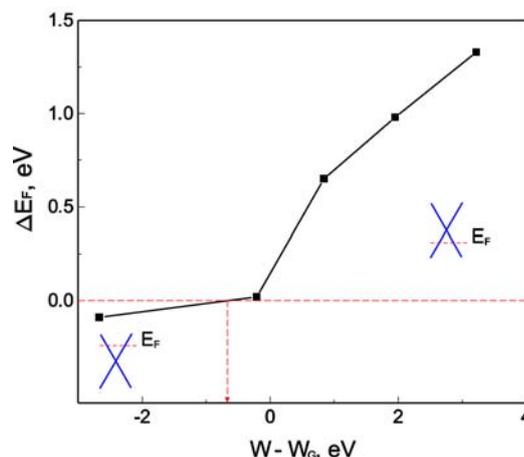


Рис. 1. – Смещение энергии Ферми как функция разности работ выхода носителей с поверхности MnO и графена

С увеличением степени пассивации до максимального значения кривая смещения ΔW_F пересекает поверхность Ферми. В целом гетероструктура (если сформирован фундаментальный переход) становится n -полупроводником. Таблица 5 содержит результаты расчета параметров зонной структуры в рамках теории функционала плотности.

Таблица 5

Энергетические параметры системы графен- MnO в зависимости от степени пассивации Θ

Степень пассивации Θ	E_g , эВ	W_G , эВ	W_S , эВ	ΔW_F , эВ
0	0,85	4,55 [9]	7,72	1,25 [9]
$\frac{1}{4}$ МС	0,005	4,72	6,48	0,98
$\frac{1}{2}$ МС	0,013	4,40	5,32	0,65
$\frac{3}{4}$ МС	0,011	3,92	4,36	0,02
1 МС	0,001	3,93	1,86	-0,08

Полоса запрещенных значений варьируется в зависимости от уровня пассивации от 5 до 85 мэВ. Взаимодействие электронных подсистем графена и марганца, обусловленное перекрытием их волновых функций, приводит к смещению практически всех параметров зонной структуры материала (E_g , W_G , W_S , ΔW_F). При увеличении степени пассивации работа выхода с поверхности интерфейса *SLG/MnO:H* уменьшается.

Выводы

1. В работе показано, что пассивация поверхности раздела графен-*MnO* водородом значительно изменяет параметры зонной структуры указанной поверхности.
2. В зависимости от степени гидрирования изменяется работа выхода носителей, становясь минимальной при $\Theta = 1$ МС.
3. При уровне пассивации $\Theta = 0,5$ МС и выше происходит формирование *p-n*-перехода на интерфейсе системы *SLG/MnO:H*.
4. Модулирование зонной структуры (например, формирование дополнительных запрещенных зон для электронной подсистемы со спином, направленным вниз) может обеспечить эффективную работу гетероструктуры графен-оксид марганца в устройствах спинтроники.
5. В окрестности поверхности раздела графен-*MnO:H* материал проявляет донорные свойства, что сулит определенные перспективы с точки зрения использования исследуемого материала в качестве рабочего материала полевого транзистора *n*-типа [10].

Литература

1. Volkov A. I. et al, Electrochemical properties of poly-3,4-ethylenedioxythiophene:polystyrene sulfonate/manganese dioxide composite electrode material. J. Solid State Electrochem. 1–4 (2016).
2. Kang Y.-J., Kang and Chang K.J. Electronic structure of graphene and doping effect on SiO₂ // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. pp. 115404-115408.

3. Ильясов В.В., Попова И.Г., Ершов И.В. Адсорбция графена на поверхности (111) монооксида марганца и модуляция электронной структуры силовым и электрическим полями // Вестник ВГТУ. 2016. Т. 12. № 2. С. 4-11.
4. Ершов И.В., Холодова О.М., Пруцакова Н.В., Жданова Т.П., Попова И.Г., Курская И.А. Изучение из первых принципов атомной и электронной структуры неупорядоченных систем графен-С60 // Инженерный вестник Дона, 2019, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/arhive /n4y2019/58532.
5. Francshini C. et al. Density functionel study of the polar MnO,111 surface // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. pp. 155402-155416.
6. Fany X.F., Zheng W.T., Chilhaia V., Shon Z.X., Kuo Jer-Lai. Interaction between graphene and the surface of SiO₂ // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. pp. 305004-1-10.
7. Трофимов Н.И., Смоленский Е.А. Применение индексов электроотрицательности органических молекул в задачах химической информатики // Изв. РАН. Серия химическая. 2005. С. 2166-2176.
8. Илясов В.В., Ершов И.В., Попова И.Г. Электронная структура и магнитные свойства квазидвумерных систем MeO (Me = Mn, Fe, Co, Ni) в ферромагнитном упорядочении // Инженерный вестник Дона, 2014, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2014/2519.
9. Скипетров Е.П., Зверева Е.А., Дмитриев Н.Н., Голубев А.В., Слынько В.Е. Стабилизация уровня Ферми резонансным уровнем галлия в сплавах Pb_{1-x}Sn_xTe // ФТП, 2006. Т. 40. Вып. 8. С. 922-925.
10. Свинцов Д.А., Вьюрков В.В., Лукичѳ В.Ф., Орликовский А.А., Буренков А., Охснер Р. Туннельные полевые транзисторы на основе графена // ФТП. 2013. Т.47. Вып. 2. С. 244-250.

References

1. Volkov A. I. et al. J. Solid State Electrochem. 1–4 (2016).
-



2. Kang Y.-J., Kang and Chang K.J. Phys. Rev. B. 2008. V. 78. pp. 115404-115408.
3. Ilyasov V.V., Popova I.G., Ershov I.V. Vestnik VGTU. 2016. V. 12. № 2. pp. 4-11.
4. Ershov I.V., Holodova O.M., Prucakova N.V., Zhdanova T.P., Popova I.G., Kurskaya I.A.. Inzhenernyj vestnik Dona, 2019, № 4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/arhive/n4y2019/58532.
5. Franchini S. et al. Phys. Rev. B. 2006. V. 73. pp. 155402-155416.
6. Fan X.F., Zheng W.T., Chihai V., Shen Z.X., Kuo Jer-Lai. J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. pp. 305004-1-10.
7. Trofimov N.I., Smolenskij E.A. Izv. RAN. Seriya himicheskaya. 2005. pp. 2166-2176.
8. Ilyasov V.V., Ershchov I.V., Popova I.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2014/2519.
9. Skipetrov E.P., Zvereva E.A., Dmitriev N.N., Golubev A.V., Slyn'ko V.E. FTP, 2006. V. 40. Vyp. 8, pp. 922-925.
10. Svincov D.A., V'yurkov V.V., Lukichyov V.F., Orlikovskij A.A., Burenkov A., Ohsner R. FTP. 2013. V.47. Vyp. 2. pp.244-250.