



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-71-75>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 621.794.61

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ СВОЙСТВ ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АТОМАМИ ФТОРА

В. Н. МИЩЕНКО

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

Поступила в редакцию 15.02.2023

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

Аннотация. Приведены результаты моделирования свойств графена, модифицированного атомами фтора. Создание современных полупроводниковых приборов требует внедрения новых материалов. Графен – один из них, вызывающий интерес исследователей. Добавление атомов фтора, водорода и других химических элементов в графен позволяет создавать его модификации. На этой основе можно разрабатывать полупроводниковые приборы и устройства с улучшенными выходными характеристиками. Путем моделирования из первых принципов получены основные характеристики модификации графена с использованием атомов фтора, а именно – зонная диаграмма, зависимости плотности состояния (параметр DOS) электронов и дырок от энергии. При итерационном решении транспортного уравнения Больцмана определены зависимости подвижности носителей заряда от температуры. Полученные зависимости и параметры фторированного графена могут служить основой для создания новых гетероструктурных приборов, содержащих слои модифицированного графена и других полупроводниковых материалов.

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

Для цитирования. Мищенко, В. Н. Моделирование из первых принципов свойств графена, модифицированного атомами фтора / В. Н. Мищенко // Доклады БГУИР. 2023. Т. 21, № 4. С. 71–75. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-71-75>.

FIRST-PRINCIPLES MODELLING OF THE PROPERTIES OF GRAPHENE MODIFIED WITH FLUORINE ATOMS

VALERY N. MISHCHANKA

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

Submitted 15.02.2023

Abstract. The results of modeling the properties of graphene modified with fluorine atoms are presented. The creation of modern semiconductor devices requires the introduction of new materials. Graphene is one of them that is of interest to researchers. The addition of fluorine, hydrogen, and other chemical elements to graphene makes it possible to create its modifications. On this basis, it is possible to develop semiconductor devices and devices with improved output characteristics. The basic characteristics of graphene modification with the use of fluorine atoms, namely, the band diagram, the dependences of the density of state (DOS parameter) of electrons and holes on the energy value, were obtained by first-principles modeling. The dependences of charge carrier mobility on temperature are determined for the iterative solution of the Boltzmann transport equation. The dependences and parameters obtained for fluorinated graphene can serve as a basis for creating new heterostructural devices containing layers of modified graphene and other semiconductor materials.

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

For citation. Mishchanka V. N. (2023) First-Principles Modelling of the Properties of Graphene Modified with Fluorine Atoms. *Doklady BGUIR*. 21 (4), 71–75. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-71-75> (in Russian).

Введение

Графен стал объектом многочисленных исследований благодаря своим особым механическим, электрическим и иным свойствам [1]. Однако его применение в полупроводниковой электронике показывает, что существуют проблемы, связанные с отсутствием зазора между валентной зоной и зоной проводимости. Возможности модификации графена с использованием атомов фтора, водорода и других химических элементов стали предметом исследования как возможное решение этой проблемы [2–4]. Графен, модифицированный атомами фтора, – это соединение, состоящее из двумерного графена, ковалентно связанного с атомами фтора. Полученный таким образом материал представляет собой перспективную основу для фундаментальных исследований и возможных технологических приложений при создании электронных приборов. Исследованы параметры и характеристики фторированного графена с использованием моделирования из первых принципов (*ab initio* метод).

Метод и особенности моделирования свойств фторированного графена

Моделирование из первых принципов выполняли с помощью программных комплексов Quantum Espresso [5] и EPW [6], используя параметризацию Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) и обобщенное градиентное приближение вида GGA. Параметры моделирования были следующими: энергия отсечки волновой функции – 60 Ry (1 Ry \approx 13,605 эВ), энергия отсечки плотности заряда и потенциалов – 240 Ry, 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, каждый толщиной 20 бор (1 бор \approx $5,29 \cdot 10^{-11}$ м).

Первоначально с использованием Quantum Espresso выполняли итерационные процедуры, целью которых было определение параметров элементарной ячейки для описания исследуемой структуры. В процессе моделирования уточняли координаты атомов углерода и фтора, значения постоянной кристалла и ряд других параметров с помощью подпрограмм *vc-relax* и *vc*, входящих в *pw* программного комплекса Quantum Espresso. Этап работ, связанный с самосогласованным и не-самосогласованным моделированием с помощью подпрограмм *scf* и *nscf* соответственно позволил получить зонную диаграмму данного материала. На рис. 1, *a* показаны особенности расположения атомов углерода C и фтора F для 100%-но фторированного графена типа C_2F_2 .

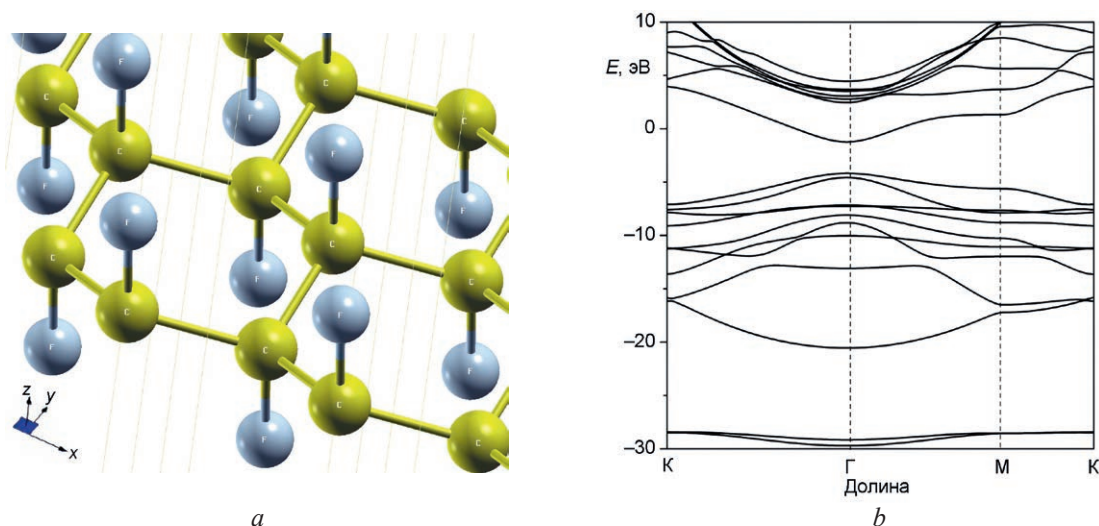


Рис. 1. Особенности расположения атомов углерода C и фтора F (*a*) и зонная диаграмма (*b*) для структуры 100%-но фторированного графена типа C_2F_2

Fig. 1. Peculiarities of arrangement of carbon C and fluorine F atoms (*a*) and zone diagram (*b*) for 100 % fluorinated graphene structure of C_2F_2 type

Для расчета зависимости подвижности носителей заряда от величины энергии использовали программный комплекс EPW [6]. Чтобы установить зависимость величины подвижности носителей заряда от параметров моделирования, их значения выбирали из специальных диапазонов. Так, размер сеток вида $N \times N \times 1$ для электронов и дырок при интерполяции определялся значением параметра N , величина которого изменялась от 80 до 216. Значение коэффициента сглаживания по Гауссу (dg) изменялось от 0 (специальный режим адаптивного сглаживания) до 0,1 эВ. Параметр $fsthick$, определяющий величину диапазона энергий при моделировании относительно уровня энергий Ферми, изменялся в пределах 2,5–10,0 эВ. Количество функций Ванье (Wannier) при интерполировании принималось равным 12. При моделировании в программном комплексе EPW использовали режим установки параметров $auto_projection$ и $scdm_proj$ в положение true. Значение концентрации электронов и дырок для всех результатов моделирования составляло $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Величину подвижности носителей заряда, обусловленную рассеиванием фононов, находили через итерационное решение транспортного уравнения Больцмана, процедура которого реализовывалась в EPW [6] по формуле согласно [7, 8]

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{-1}{V_{uc} n_c} \sum_n \int \frac{d^3 k}{\Omega_{BZ}} v_{nk\alpha} \partial_{E_\beta} f_{nk}, \quad (1)$$

где α, β – параметры, указывающие на использование трех декартовых координат; $\partial_{E_\beta} f_{nk} \equiv \partial f_{nk} / \partial E_\beta |_{E=0}$ – линейное изменение электронной функции занятости f_{nk} при изменении электрического поля E ; V_{uc} – объем элементарной ячейки; Ω_{BZ} – объем первой зоны Бриллюэна; \mathbf{k} – импульс носителей заряда.

Скорость носителей заряда для состояния ε_{nk} и концентрацию носителей заряда определяли из соответствующих уравнений [8]:

$$v_{nk\alpha} = \hbar^{-1} \partial \varepsilon_{nk} / \partial k_\alpha; \quad (2)$$

$$n_c = (1/V_{uc}) \sum_n \int (d^3 k / \Omega_{BZ}) f_{nk}^0, \quad (3)$$

где \hbar – редуцированная постоянная Планка; f_{nk}^0 – распределение Ферми-Дирака, определяемое при равновесном состоянии в отсутствие внешнего поля.

Результаты моделирования из первых принципов параметров и характеристик фторированного графена

На рис. 1, *b* показана полученная путем моделирования зонная диаграмма 100%-но фторированного графена типа C_2F_2 . Как видно из рисунка, фторированный графен типа C_2F_2 представляет собой прямозонный полупроводник и характеризуется для долины Γ минимальным энергетическим зазором между валентной зоной и зоной проводимости, величина которого составляет $\sim 3,0$ эВ. Результаты моделирования находятся в хорошем соответствии с результатами экспериментальных исследований, представленных в [4]. Полученное значение зазора сопоставимо с его величиной между валентной зоной и зоной проводимости для долины Γ для материала C_2H_2 [9].

Выполнены исследования влияния параметров моделирования на величину подвижности носителей заряда. Предварительные результаты моделирования показали, что при изменении параметра $fsthick$ от 2,5 до 10,0 эВ величина подвижности менялась незначительно, поэтому в последующих расчетах ее значение принималось равным 3,0 эВ. На рис. 2, *a* изображены зависимости плотности состояния (DOS) электронов и дырок от энергии E , на рис. 2, *b* – демонстрируется влияние параметров моделирования N на подвижность электронов μ при температуре $T = 300$ К.

На рис. 2, *b* кривые 1, 2 получены для электронов, а 3, 4 – для дырок. Кривые 1 и 4 соответствуют расчетам при выборе направления вдоль условной координаты x , а 2 и 3 – вдоль y . Для расчета кривых, представленных на рис. 2, *b*, параметр dg принимался равным 0,01 эВ.

На рис. 3, *a* приведены зависимости подвижности носителей заряда μ от параметра dg . Кривые 1, 2 получены для дырок, а 3, 4 – для электронов. При этом кривые 2 и 3 соответствуют расчетам при выборе направления вдоль условной координаты x , а 1 и 4 – вдоль y .

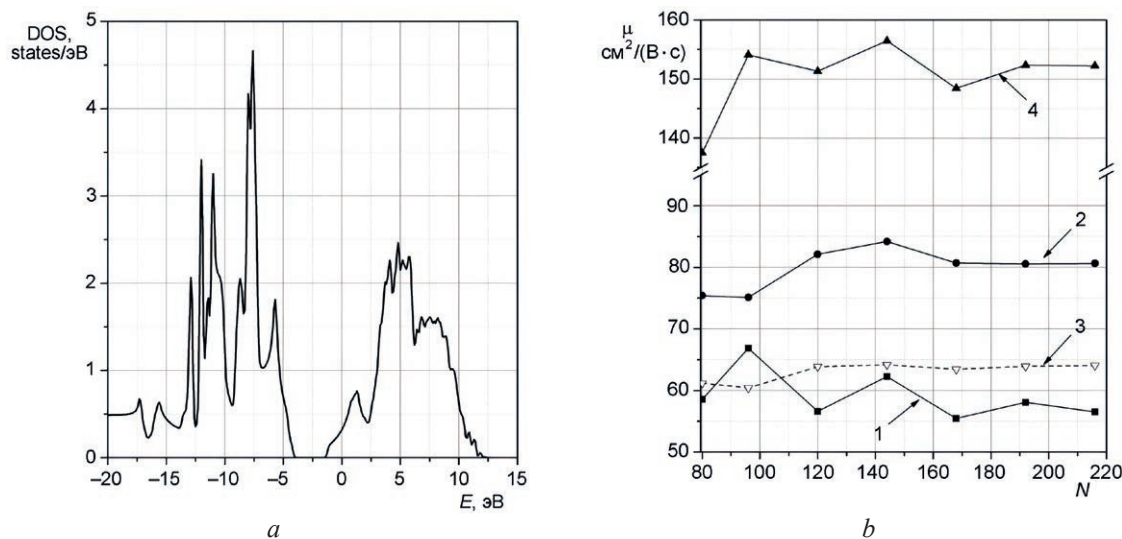


Рис. 2. Зависимости плотности состояния электронов и дырок DOS от энергии E (a) и подвижности электронов μ от размера сетки вида $N \times N \times 1$ (b)
Fig. 2. Dependences of the density of state of electrons and holes DOS on the energy value E (a) and mobility of electrons μ on the grid size of the form $N \times N \times 1$ (b)

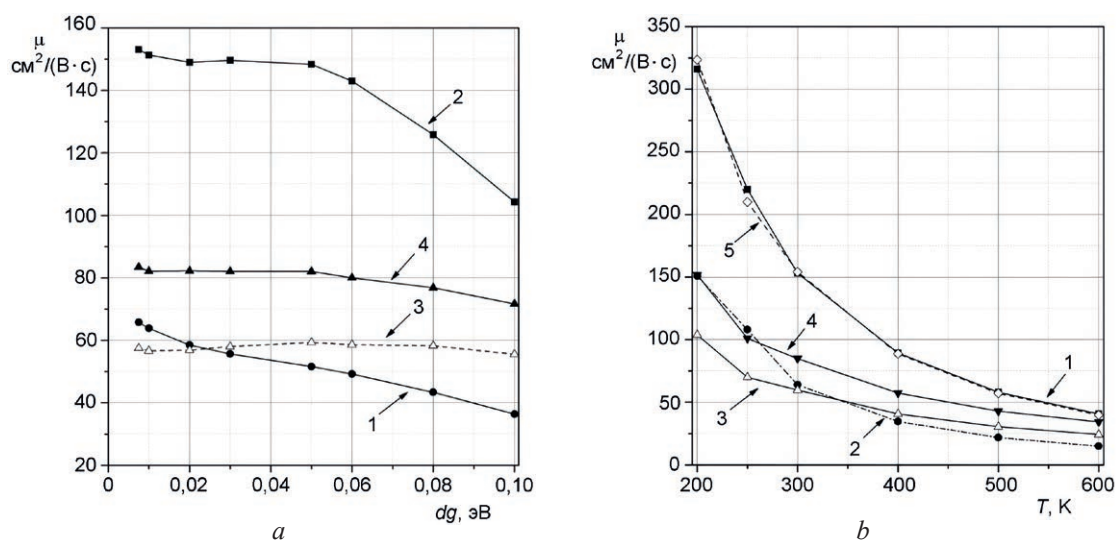


Рис. 3. Зависимости подвижности носителей заряда от параметра dg (a) и температуры T (b)
Fig. 3. Dependences of the mobility of charge on the parameter dg (a) and on the temperature T (b)

На рис. 3, b показаны зависимости подвижности носителей заряда от температуры T . Здесь кривые 1–4 получены при $N = 156$, а кривая 5 – при $N = 96$: для всех кривых параметр dg принимался равным 0,01 эВ. Кривые 1, 2 на рис. 3, b получены для дырок, а 3, 4 – для электронов. Кривые 1 и 3 соответствуют расчетам при выборе направления вдоль условной координаты x , а 2 и 4 – вдоль y .

Для фторированного графена согласно рис. 3, b , наблюдается монотонное уменьшение подвижности электронов с ростом температуры, что обычно имеет место в других полупроводниковых материалах. Кроме того, следует обратить внимание на существенно разные величины подвижности дырок вдоль условных направлений координат x и y . При $T = 300$ К подвижность дырок вдоль x приблизительно в 2,5 раза превышает аналогичное ее значение вдоль y , а также значительно больше подвижности вдоль осей x и y для электронов. При температуре выше 500 К разница между значениями подвижности электронов и дырок становится незначительной.

Заключение

1. Приведены результаты исследования свойств и характеристик фторированного графена типа C_2F_2 . Путем моделирования из первых принципов получены основные характеристики этой модификации графена с использованием атомов фтора, а именно – зонная диаграмма, а также зависимости плотности состояния электронов и дырок от энергии.

2. Путем итерационного решения транспортного уравнения Больцмана определены зависимости подвижности носителей заряда от температуры. Полученные зависимости и параметры фторированного графена могут служить основой для создания новых гетероструктурных приборов, содержащих слои графена и других полупроводниковых материалов.

Список литературы / References

1. Novoselov K. S., Geim A. K. et al. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Film. *Science*. 306, 666–669.
2. Leenaerts O., Peelaers H., Hernández-Nieves A. D., Partoens B., Peeters F. M., Leenaerts O., Peelaers H., Hernández-Nieves A. D., Partoens B., Peeters F. M. (2010) First-Principles Investigation of Graphene Fluoride and Graphane. *Phys. Rev. B* 82, 195436.
3. Karlický F., Zbořil R., Otyepka M., Bourlinos A. B., Steriotis T. A., Stubos A. K., Georgakilas V., Šafářová K., Jančík D., Trapalis C., Otyepka M. (2012) Graphene Fluoride: a Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene. *Small*. 6, 2885–2891.
4. Nair R. R., Ren W. C., Jalil R., Riaz I., Kravets V. G., Britnell L., Blake P., Schedin F., Mayorov A. S., Yuan S. M., Katsnelson I. H., Cheng M., Strupinski W., Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Grigorieva I. V., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Geim A. K. (2010) Fluorographene: Two Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*. 6, 2877–2884.
5. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I. et al. (2009) Quantum Espresso: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys.: Condens. Matter*. 21, 395502.
6. Poncé S., Margine E. R., Verdi C. (2016) EPW: Electron-Phonon Coupling, Transport and Superconducting Properties Using Maximally Localized Wannier Functions. *Computer Physics Communications*. 209, 116–133.
7. Poncé S., Li W., Reichardt S., Giustino F. (2020) First-Principles Calculations of Charge Carrier Mobility and Conductivity in Bulk Semiconductors and Two-Dimensional Materials. *Rep. Prog. Phys.* 83, 036501.
8. Poncé S., Macheda F., Margine E. R., Marzari N., Bonini N., Giustino F. (2021) First-Principles Predictions of Hall and Drift Mobilities in Semiconductors. *Physical Review Research*. 3, 043022.
9. Murav'ev V., Mishchanka V. (2021) Ab-Initio Simulation of Hydrogenated Graphene Properties. *Doklady BGUIR*. 19 (8), 5–8 (in Russian).

Сведения об авторе

Мищенко В. Н., к. т. н., доцент кафедры инфокоммуникационных технологий 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 29 394-55-58
E-mail: mishchenko@bsuir.by
Мищенко Валерий Николаевич

Information about the author

Mishchanka V. N., Cand. of Sci., Associate Professor at the Department of Infocommunication Technologies 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 29 394-55-58
E-mail: mishchenko@bsuir.by
Mishchanka Valery Nikolaevich