

**Батрышев Д.Г.^{1,3}, Ерланулы Е.^{1,3}, Рамазанов Т.С.², Габдуллин М.Т.^{3*},
Абдыкадыров Б.К.³, Амирбекова Г.С.¹, Дайнеко Р.А.³**

¹Лаборатория инженерного профиля, КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, Алматы,

²Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики,
КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, Алматы

³Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби,
Казахстан, Алматы, *e-mail: gabdullin@physics.kz

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ГРАФАНА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Данная работа посвящена изучению структурных и электронных свойств графана «из первых принципов» методом функционала электронной плотности и приближения Хартри-Фока. На основе данного метода были проведены квантовохимические расчеты минимума энергии и ширины запрещенной зоны графана типов boat-1 и boat-2. Было обнаружено, что после оптимизации структуры графана типов boat-1 и boat-2, значения энергии связи атомов превосходят по модулю известные литературные данные, что говорит о нахождении более стабильной структуры. Структурные параметры графана типа boat-2 были значительно изменены, нежели типа boat-1, возможно из-за того, что последнее обладает более стабильной структурой. Хотя расчеты электронных свойств показывает, что значения ширины запрещенной зоны для обоих типов графана остаются практически неизменными.

Ключевые слова: Графан, структурные свойства, электронные свойства, функционал электронной плотности.

Batryshev D.G.^{1,3}, Yerlanuly Ye.^{1,3}, Ramazanov T.S.², Gabdullin M.T.^{3*},
Abdykadyrov B.K.³, Amirbekova G.S.¹, Daineko R.A.³

¹Laboratory of engineering profile, al-Farabi Kazakh National university, Kazakhstan, Almaty,

²Institute of Experimental and theoretical physics,
al-Farabi Kazakh National university, Kazakhstan, Almaty

³National Nanotechnology Open Laboratory, al-Farabi Kazakh National university,
Kazakhstan, Almaty, *e-mail: gabdullin@physics.kz

First principle calculation of the structural and electronic properties of graphane

In this work, a first principle calculation of structural and electronic properties of graphane by density functional theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) approximation is considered. On the basis of this hybrid method, quantum-chemical calculations of the minimum energy and bandgap widths of boat-1 and boat-2 types of graphane were carried out. It was found that after optimization of graphane structure (boat-1 and boat-2) the absolute values of the cohesive energy of the atoms exceed the known literary data, which indicates the finding of a more stable structure. After optimization, the structural parameters of graphane boat-2 have been significantly changed, than the boat-1 type, perhaps because the boat-1 type has a more stable structure. Although, the calculations of electronic properties show that the values of the band gap width for both types of graphane were almost unchanged and they still are wide-gap semiconductors that can be used in electronics to create various sensors and transistors.

Key words: Graphane, structural properties, electronic properties, density functional theory

Батрышев Д.Г.^{1,3}, Ерланұлы Е.^{1,3}, Рамазанов Т.С.², Габдуллин М.Т.^{3*},
Абдықадыров Б.К.³, Әмірбекова Г.С.¹, Дайнеко Р.А.³

¹Инженерлік профилді зертхана, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Қазақстан, Алматы,

²Эксперименттік және теориялық физика ғылыми зерттеу институты,
әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Қазақстан, Алматы,

³Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхана, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ,
Қазақстан, Алматы, *e-mail: gabdullin@physics.kz

Графанның құрылымдық және электрондық қасиеттерін бірінші принциптер негізінде зерттеу

Бұл жұмыс «бірінші принциптер» негізінде электронды тығыздық функциясы және Хартри-Фок жуықталуы әдісімен графанның құрылымдық және электрондық қасиеттерін зерттеуге арналған. Осы әдіс негізінде boat-1 және boat-2 графана типтерінің энергетикалық минимумы және тыйым салынған аймақ ені кванттық-химиялық есептеулері жүргізілді. Графан құрылымының boat-1 және boat-2 типтерінің оптимизациялаудан кейін атомдардың байланыс энергиясының мәндері белгілі әдеби деректерден асып түсетіні анықталды, бұл графанның тұрақты құрылымы табылғанын көрсетеді. Boat-2 типті графанның құрылымдық параметрлері boat-1 типіне қарағанда айтарлықтай өзгерді, бұл оның тұрақты құрылымы болуы мүмкін. Алайда, электрондық қасиеттерін есептеулерінде графанның екі типінде тыйым салынған аймақ енінде айырмашылық жоқ екендігін көрсетеді.

Түйін сөздер: Графан, құрылымдық қасиеттер, электрондық қасиеттер, электрондық тығыздықтың функционалы.

Введение

Графан – двумерный материал, в котором один атом углерода связан с одним атомом водорода и тремя атомами углерода. Существование графана впервые было предсказано 2003 году в теоретической работе [1], а экспериментально был получен в 2009 году воздействием водородной плазмы с графеном [2]. После открытия нового материала, началось активное исследование свойств графана и пути его практического применения. Ученые предлагают использовать графан в медицине [3], в электронике [2,4,5] а также в энергетике [6-7]. Для использования графана в перечисленных отраслях, требуется обширное понимание их электронных и структурных свойств. Именно для этих целей компьютерное моделирование и теоретические расчеты являются подходящими методами исследования характеристик наноматериалов, которые имеют немаловажное значение в процессе изучения свойств наноструктур, в частности графана [8-11]. Расчеты структурных и электронных свойств осуществляются «из первых принципов», как в рамках приближения Хартри–Фока (HF), так и теории функционала электронной плотности (DFT), а также гибридного метода (DFT/HF). В основе используемых методов ле-

жит представление одноэлектронных волновых функций, которые в свою очередь выражаются через локальные базисные функции на основе функций гауссова типа.

Расчет и обсуждение

В данной работе были рассмотрены две разные структуры графана boat-1 (UUDDUU) и boat-2 (UUUDD). В данном контексте значения U и D соответствуют Up и Down, т.е. в обеих конфигурациях относительно плоскости графена 4 атома водорода связаны сверху, а две снизу. Для построения структур гидрогенизированного графена boat-1 (UUDDUU) и boat-2 (UUUDD) были использованы орторомбические кристаллические решетки Pmmn (59) и Pbcm (57), с параметрами решетки $a=2.529$, $b=4.309$, $c=15.0(\text{Å})$ и $a=15$, $b=4.585$, $c=4.328(\text{Å})$ соответственно [13]. Структура была 3D визуализирована в программе VESTA, с помощью которой были определены расстояния между атомами C-H (1,1059Å), C-C (1,5363Å; 1,5702Å) и C-H (1,1033Å), C-C (1,5487 Å; 1,5728Å; 1,5417 Å) для каждой структуры. 3D визуализация структур графана представлены на рисунке 1. Все основные вводные параметры структур boat-1 (UUDDUU) и boat-2 (UUUDD) представлены в таблице 1.

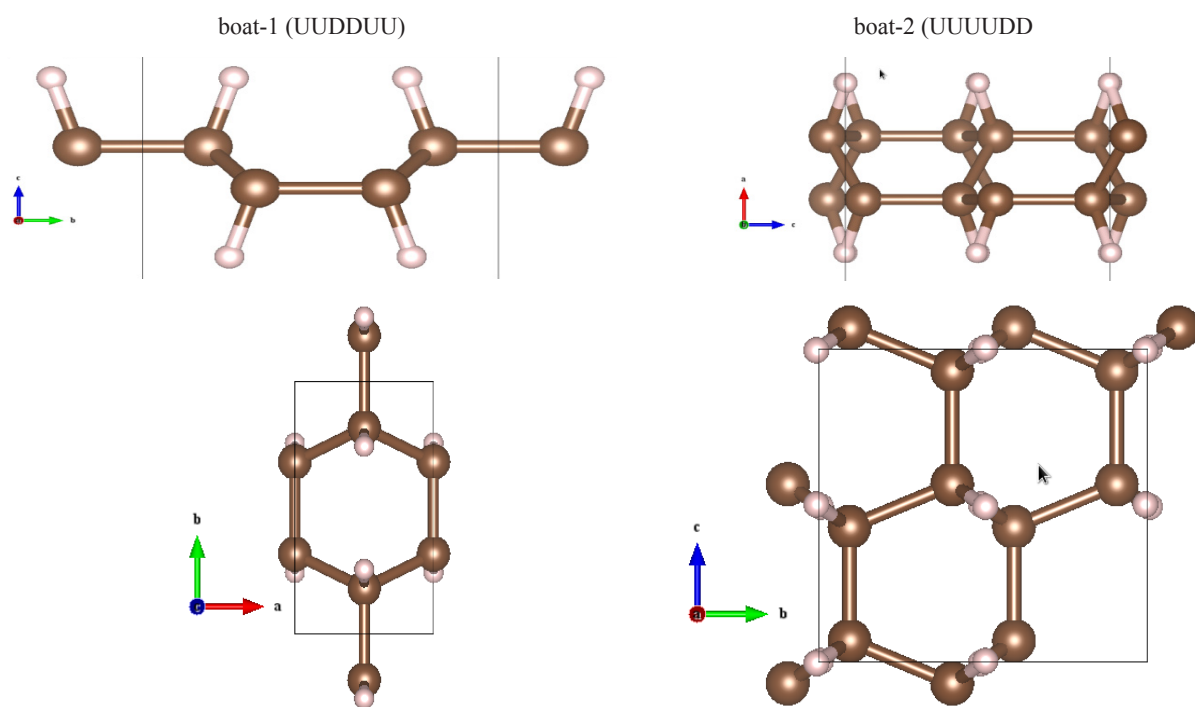


Рисунок 1 – Структура графана конфигурации boat-1 (UUDDUU) и boat-2 (UUUUDD)

Таблица 1 – Структурная информация boat-1 (UUDDUU) и boat-2 (UUUUDD) графана

Структура графана	Пространственная группа (SG) и параметры решетки (LC)	Координаты для атомов H и C	Длина связи C-H (L_{CH}) и длина связи C-C (L_{CC})
boat-1 (UUDDUU)	Pmmn (59) a=2.529, b=4.309, c=15.0	H:(0.5000, 0.2562, 0.5922) C:(0.5000, 0.1822, 0.5216)	C-H (1,1059Å), C-C(1,5363Å; 1,5702Å)
boat-2 (UUUUDD)	Pbcm (57) a=15, b=4.585, c=4.328	H:(0.3987, 0.4932, 0.5036) C:(0.4622, 0.5939, 0.4317)	C-H (1,1033Å), C-C (1,5487 Å; 1,5728Å; 1,5417 Å)

Для изучения структурных и электронных свойств представленных структур графана был использован гибридный метод. Из литературных данных [12-13] известно, что использование гибридного функционала дает качественное описание электронных и структурных свойств периодической системы (энергия оптимизации, длина химической связи, ширина запрещенной зоны и т.д.) соответствующие результатам экспериментальных измерений. Квантово-механические расчеты из первых принципов (abinitio) выполнены в рамках функционалов метода локальной электронной плотности и обобщенного градиента (Generalized Gradient Approximation) с помощью гибридного функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [14].

Величина энергии обрезания в расчетах равнялась 400 эВ, такую же энергию обрезания использовали при оптимизации. При расчете зона Брлюэна была разбита с помощью метода Монкроста-Пака [15] на сетки размером $13 \times 21 \times 1$. Для всех исследованных структур оптимизация атомной структуры проводилась до тех пор, пока межатомные силы не становились меньше $0,01 \text{ eV/\AA}$.

Для нахождения наиболее выгодной атомной структуры, позиции атомов в ячейке и структурные размеры ячейки оптимизировались до достижения минимума структурной энергии (lowest-energy (DFT) ground-states). После процесса оптимизации, параметры решетки boat-1 практически остались неизменными, но в коор-

динах атомов и длинах связи между атомами C-H и C-C были заметны незначительные изменения, в структуре boat-2 изменения наблюдаются во всех параметрах, которые представлены в таблице 2.

При вычислении полной энергии после оптимизации структур boat-1 и boat-2, было выявлено, что действительно структура boat-1

более стабильна, нежели boat-2. Энергия системы boat-1 равна 50,854 эВ, где на каждый атом приходится 6,35675 эВ. Энергия системы boat-2 равна 101,338 эВ, где на каждый атом приходится энергия 6,333625 эВ. Полученные значения энергии связи выше, нежели в литературе [12], что свидетельствует об более стабильной структуре графана, в частности для типа boat-2.

Таблица 2 – Структурная информация boat-1 (UUDUUU) и boat-2 (UUUUDD) графана после проведения оптимизации структуры

Структура графана	Пространственная группа (SG), параметры решетки (LC)	Координаты для атомов H и C	Длина связи C-H (L_{CH}) и длина связи C-C (L_{CC})
boat-1 (UUDUUU)	Pmmn (59) a=2.529, b=4.309, c=15.0	H:(0.5000, 0.25617, 0.59219) C:(0.5000, 0.18215, 0.52161)	C-H (1,1057Å), C-C(1,5366Å; 1,5798Å)
boat-2 (UUUUDD)	Pbcm (57) a=15.15, b=4.63, c=4.328	H:(0.3987, 0.4932, 0.5036) C:(0.4622, 0.5939, 0.4317)	C-H (1,1033Å), C-C (1,5487 Å; 1,5728Å; 1,5417 Å)

Далее также были исследованы электронные свойства этих структур, в частности ширина запрещенной зоны, которое имеет важное значение для будущего их применения в электронике при изготовлении полупроводниковых элементов. Рассчитанные электронные структуры для двух конфи-

гураций представлены на рисунках 2 и 3. Полученные значения ширины запрещенной зоны 3,377эВ (boat-1) и 3,454 эВ (boat-2) хорошо согласуются с результатами других авторов [13]. И можно утверждать, что графан со структурой boat-1 и boat-2 являются широкозонными полупроводниками.

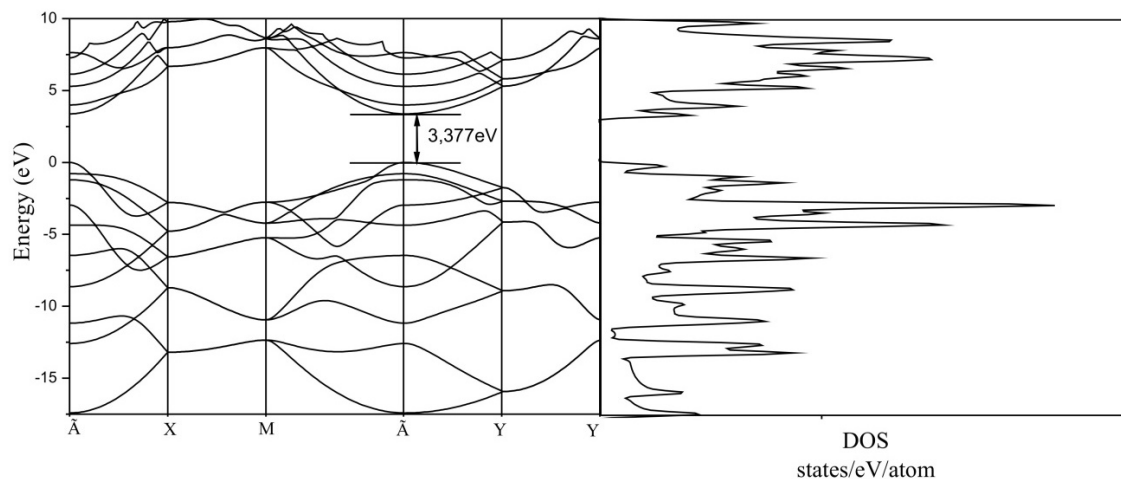


Рисунок 2 – Электронная структура графана boat-1

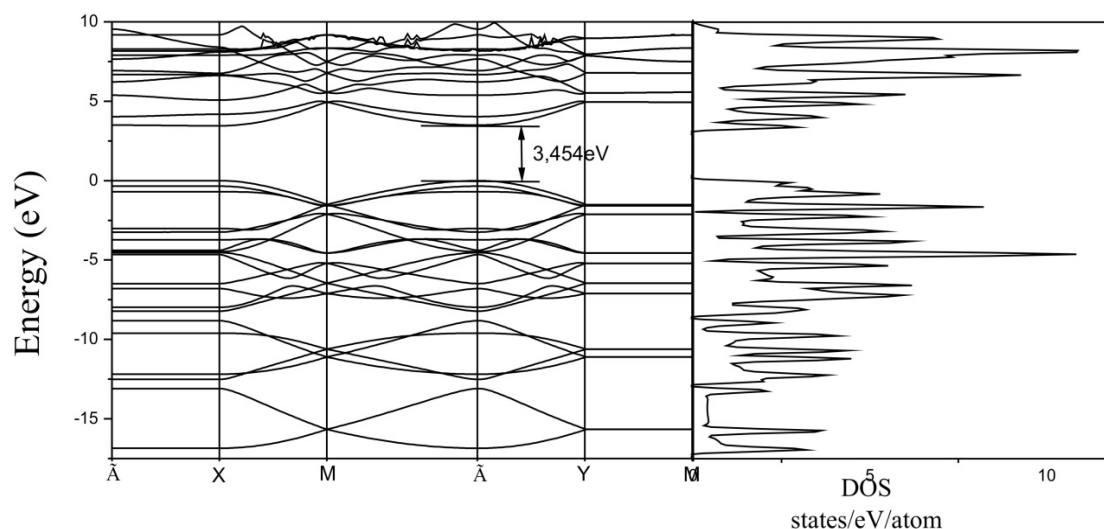


Рисунок 3 – Электронная структура графана boat-2

Вывод

Таким образом, в данной работе были проведены квантово-механические расчеты графана из первых принципов (abinitio), выполненные в рамках функционалов метода локальной электронной плотности и обобщенного градиента (Generalized Gradient Approximation) с помощью гибридного функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA). Результаты расчетов хорошо согласуются с известными литературными данными и показывают, что графан типов boat-1 и boat-2 являются широкозонными полупро-

водниками, которые могут быть применены в электронике для создания различных датчиков и транзисторов. Было обнаружено, что после оптимизации структуры графана типов boat-1 и boat-2, значения энергии связи атомов превосходят по модулю известные литературные данные, что говорит о нахождении более стабильной структуры.

Благодарность

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках гранта 0263/ПЦФ4.

Литература

- 1 Sluiter M.H.F. and Kawazoe Y. Cluster expansion method for adsorption: Application to hydrogen chemisorption on graphene // *Phys. Rev. B*. – 2003. – Vol. 68. – P.085410.
- 2 Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P. et. al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science*. – 2009. – Vol. 323, iss.5914. – P. 610-613.
- 3 Tan S.M., Sofer Z., Pumera M. Biomarkers Detection on Hydrogenated Graphene Surfaces: Towards Applications of Graphane in Biosensing // *Electroanalysis*. – 2013. – Vol. 25, №3. – P. 703-705.
- 4 Seah T.H., Poh H.L., Chua C.K., Sofer Z., Pumera M. Towards Graphane Applications in Security: The Electrochemical Detection of Trinitrotoluene in Seawater on Hydrogenated Graphene // *Electroanalysis*. – 2014. – Vol. 26, №1. – P. 62-68.
- 5 Gharekhanlou B., Tousaki S.B., Khorasani S. Bipolar transistor based on graphane. // *Phys. Conf. Ser.* – 2010. – Vol. 248. – P.012061.
- 6 Savchenko A: Transforming graphene // *Sci*. – 2009. – Vol. 323. – P.589.
- 7 Srinivas G., Zhu Y.W., Piner R., Skipper N., Ellerby M., Ruoff R. Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity // *Carbon*. –2010.–Vol. 48, №. 3.–P. 630.
- 8 Ilyin A.M., Guseinov N.R., Nemkaeva R.R., Tsyganov I.A., Theoretical and experimental study of graphene-like materials // *Nanomaterials and Energy*. – 2012. – Vol.1. – P.111-114.
- 9 Zhou Q.X., Ju W.W., Yong Y.L., Su X.Y., Li X.H., Fu. Z.B., Wang C.Y., Effect of H-vacancy defect on the adsorption of CO and NO on graphane: A DFT study // *Applied surface science*. – 2017. – Vol.420. –P. 720-725.
- 10 Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D., Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // *Phys. Rev. B* – 2007. – Vol.75, №15 – P. 153401.

- 11 Rosas J.J.H., Gutierrez R.E.R., Escobedo-Morales A., Anotá E.C., First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphene, graphane, and graphene oxide // *Journal of Molecular Modeling*. – 2011. – Vol.17, №5. – P. 1133-1139.
- 12 He C., Sun L.Z., Zhang C.X., Jiao N., Zhang K.W., Zong J. Structure, stability and electronic properties of tricycle type graphene // *Phys Status Solidi (RRL). Rapid Research Letters*. – 2012. – Vol. 6. – P.427.
- 13 Zhou C., Chen S., Lou J., Wang J., Yang Q., LiuCh., Huang D. and Zhu T., Graphene's cousin: the present and future of graphane // *Nano scale Research Letters*. –2014.–Vol. 9. –P. 26.
- 14 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996 – Vol.77. – P. 3865-3868.
- 15 Monkhorst H.J. and Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B*. – 1976. – Vol.13. – P. 5188.

References

- 1 M.H.F. Sluiter and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 68, 085410, (2003). doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085410.
- 2 D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall et. al, *Science* 323, 610, (2009). doi: 10.1126/science.1167130.
- 3 S.M. Tan, Z. Sofer and M. Pumera, *Electroanalysis* 25, 3, 703-705, (2013).
- 4 T.H. Seah, H.L. Poh, C.K. Chua, Z. Sofer, and M. Pumera, *Electroanalysis* 26, 1, 62-68, (2014).
- 5 B. Gharekhanlou, S.B. Tousaki, and S. Khorasani, *Phys. Conf. Ser* 248, 012061, (2010).
- 6 A. Savchenko, *Sci* 323, 589, (2009).
- 7 G. Srinivas, Y.W. Zhu, R. Piner, N. Skipper, M. Ellerby, and R. Ruoff, *Carbon* 48, 3, 630, (2010).
- 8 A.M. Ilyin, N.R. Guseinov, R.R. Nemkaeva, and I.A. Tsyganov, *Nanomaterials and Energy* 1, 111-114, (2012).
- 9 Q.X. Zhou, W.W. Ju, Y.L. Yong, X.Y. Su, X.H. Li, Z.B. Fu, and C.Y. Wang, *Applied surface science* 420, 720-725, (2017).
- 10 J.O. Sofo and A.S. Chaudhari, G.D. Barber, *Phys. Rev. B* 75, 15, 153401, (2007).
- 11 J.J.H. Rosas, R.E.R. Gutierrez, A. Escobedo-Morales, and E.C. Anotá, *J. of Molecular Modeling* 17, 5, 1133-1139, (2011).
- 12 C. He, L.Z. Sun, C.X. Zhang, N. Jiao, K.W. Zhang, and J. Zong, *Phys Status Solidi (RRL) -Rapid Research Letters* 6, 427, (2012).
- 13 C. Zhou, S. Chen, J. Lou, J. Wang, Q. Yang, Ch. Liu, D. Huang and T. Zhu, *Nanoscale Research Letters* 9, 26, (2014).
- 14 J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, (1996).
- 15 H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188, (1976).