

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРФЕЙСА ГРАФЕН/MnO(111): АВ ИНИТИО МОДЕЛИРОВАНИЕ

В. В. Илясов, И. Г. Попова, И. В. Ершов

*Донской государственный технический университет*

Поступила в редакцию 08.07.2016 г.

**Аннотация.** В рамках теории функционала плотности выполнено моделирование интерфейса SLG/H:MnO(111) в зависимости от степени его гидрирования. Исследованы локальные атомные реконструкции границы раздела поверхностей графена и H:MnO(111), а также электронные и магнитные свойства интерфейса. Изучены эффекты влияния гидрирования интерфейса на его электронный спектр. Определены эффективные заряды на атомах углерода и ближайшего окружения. Установлен перенос заряда от атома углерода к атомам ближайшего окружения, который коррелирует со степенью гидрирования интерфейса. Показано, что гидрирование приводит к существенному изменению электронных свойств интерфейса, в частности, к уменьшению величин работ выхода электронов с поверхности адсорбированного графена и поверхности монооксида марганца.

**Ключевые слова:** графен, интерфейс SLG/H:MnO(111), гидрирование интерфейса, атомная и электронные структуры.

## ELECTRONIC STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF GRAPHENE/MnO(111) INTERFACE: AB INITIO STUDY

V. V. Ilyasov, I. G. Popova, I. V. Ershov

**Abstract.** Simulation of the interface graphene/H:MnO(111) was performed using density functional theory. The dependence of the properties of the interface on substrate hydrogenation was studied. Local atomic reconstructions of the interface between graphene and H:MnO(111) surface, its electronic and magnetic properties were studied. The effects of interface hydrogenation on its electronic spectrum were studied. The effective charges on carbon atoms and nearest neighbors were determined. Charge transfer from carbon atom to the nearest neighbors was found which is caused by reconstruction of atomic and electronic structure and correlates with hydrogenation degree of the interface. It is shown that hydrogenation significantly changes the interfacial electronic properties, in particular it results in decrease of work functions of the substrate and adsorbed graphene.

**Keywords:** graphene, SLG/H:MnO(111), interface hydrogenation, atomic and electronic structures.

### ВВЕДЕНИЕ

Графен (SLG), как материал с пониженной размерностью, при объединении его, например, с диэлектриками может представлять собой перспективный объект для создания таких устройств, как полевые транзисторы, коммутационные устройства, сенсоры и др. Ранее в

рамках DFT были изучены особенности атомной и зонной структуры границы раздела между графеном и поверхностью (001) оксида марганца MnO для ферро- и антиферромагнитного упорядочений [1]. Электронные свойства графена очень чувствительны к изменению внешних условий. Известно [2], что графен может задерживаться на O-полярных и частично гидрированных Si-полярных поверхностях  $\alpha$ -кварца. Более того, графен адсорбируется в некоторых позициях на O-полярной поверхности и заряд перетекает от графена к Si (или O) [3]. Однако процессы хемосорбции в системах SLG/MnO(111) ранее не рассматривались. Нам представляется, что изменение структурных и электронных свойств графена в результате взаимодействия с диэлектрической подложкой заслуживает пристального внимания. В данной работе мы из первых принципов проанализировали локальные атомную и электронную структуры интерфейса SLG/H:MnO(111) в зависимости от степени его гидрирования.

## МОДЕЛЬ И МЕТОД

Теоретическая модель изучаемой системы SLG/H:MnO(111) построена по схеме трехпериодической пластины аналогично работе [4], где описаны детали выбора суперячейки. Как показали предварительные DFT расчеты представленная на рис. 1a конфигурация соответствует минимальной энергии. Система графена центрирована на атоме кислорода подложки так, что атом углерода под номером 10 находится над атомом кислорода (см. рис. 1b). Как видно из рис. 1a в данной суперячейке верхний слой кислорода состоит из четырех атомов, которые гидрированы (пассивированы) атомами водорода. Данная конфигурация соответствует степени покрытия водородом  $\Theta = 1$  МС (монослой). Во 2-й конфигурация – атом водорода, находящийся под атомом углерода с номером C<sub>10</sub>, удален и что соответствует значению  $\Theta = 0,75$  МС; в 3-ей конфигурации дополнительно удален водород, лежащий под атомом углерода с номером C<sub>3</sub> и это соответствует значению  $\Theta = 0,50$  МС; в 4-й конфигурации удален еще один атом водорода, расположенный под атомом углерода с номером C<sub>9</sub> и это соответствует значению  $\Theta = 0,25$  МС. Рассмотренные конфигурации сопоставлялись с негидрированной поверхностью интерфейса.

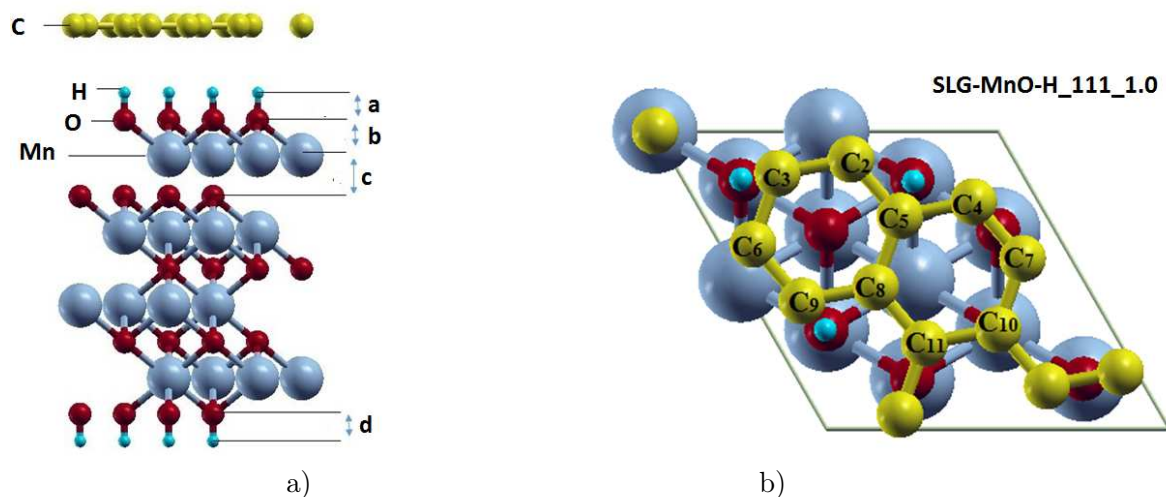


Рис. 1. Фрагмент пластины, моделирующей интерфейс SLG/H:MnO(111) (a) вид сбоку. Модель ориентации атомов углерода (b) относительно атомов подложки [4]

Нами выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием приближения псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [5]. Аналогично работе [4] были использованы обменно-корреляционный функционал с дисперсионной поправкой в форме PBE-D2, энергия обрезания для плоских

волн составляла 952 эВ, схема генерации k-точек по методу Монкхорста-Пака с плоской сеткой размерностью  $9 \times 9 \times 1$ . Сходимость по полной энергии ячейки была не хуже  $10^{-6}$  Рид/яч. Для описания взаимодействия валентных электронов с остовом использованы нормосохраняющие псевдопотенциалы, сконструированные по методу Труллера-Мартинса. Для атомов использованы следующие электронные конфигурации: Mn – [Ar]3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>d<sup>5</sup>, O – [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, C – [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>. Состояния [Ar] и [Ne] отнесены к остовным. Для учета кулоновского отталкивания локализованных электронных 3d-состояний Mn в структуре оксида вводилась хаббардовская поправка  $U=6$  эВ [6]. Анализ заселённости по Левдину проводился аналогично [4]. Работа выхода электронов с поверхностей подложки W и графена  $W_g$  определялась как разность между наибольшей потенциальной энергией электрона в вакууме (по профилю усредненного кристаллического потенциала в направлении перпендикулярном поверхности) и уровнем Ферми.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1. Атомная структура графена на поверхности H:MnO(111)

На первом этапе изучены особенности атомной структуры границы раздела между графеном и гидрированной подложкой H:MnO(111), ограниченной кислородом. Для этого была проведена релаксация двух верхних двойных атомных слоев (Mn, O) пластины монооксида марганца и монослоя графена для разных степеней покрытия водородом интерфейсного кислорода. Первоначально графен помещался на расстоянии 2 Å от поверхности H:MnO(111):H. Нижние два двойных слоя (Mn, O) и один слой водорода снизу в системе 2D SLG/H:MnO(111) были “заморожены”. Релаксация осуществлялась до тех пор, пока сумма всех сил действующих в системе не становилась меньше 0,001 эВ/Å. Атомная структура четырехслойной пластины с графеном для пяти различных конфигураций системы SLG/H:MnO(111) после релаксации, была использована для дальнейших расчетов. Установлены равновесные параметры решеток, атомные позиции атомов углерода в графене и атомов верхних двух двойных слоев монооксида марганца. Определены длины связей между атомами углерода в графене, дистанции между парами атомов интерфейса и длины Mn-O-связи в верхних слоях пластины оксида марганца для пяти различных конфигураций SLG/H:MnO(111) после релаксации, которые приведены в табл. 1. В частности, длина Mn-O-связи в нерелаксированном состоянии подложки составляла  $d_{Mn-O} = 2,225$  Å.

Таблица 1. Дистанция между парами атомов C-O, C-H, C-C, C-Mn и Mn-O для разных степеней покрытия водородом (гидрирования) интерфейса системы SLG/H:MnO(111) после релаксации

Тип связи	Дистанция, Å				
	Степень покрытия водородом интерфейса $\Theta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,0
C-O	2,69 (1,44)	3,41	3,25	3,41	3,40 (3,33); 3,36[7]; 3,4[8]
C-H	-	2,48	2,34	2,47	2,47 (2,37)
C-C	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37
C-Mn	3,69	4,52	4,60	4,74	4,55
Mn-O	2,11	2,16	2,18	2, 17	2,20

Расчеты межплоскостных расстояний в системе SLG/H:MnO(111) показали, что в направлении [111] возникает дистанция между слоями атомов марганца и кислорода (b, c), среднее

значение которой изменяется в зависимости от степени покрытия водородом полярной поверхности интерфейса. Данные расчетов приведены в таблице 2. В частности, для степени покрытия  $\Theta=0,25$  МС (монослоя) эта дистанция составила  $b=1.19$  Å, а без гидрирования эта величина  $b=1.00$  Å. Дистанция между вторым слоем марганца и третьим слоем кислорода составила 1.48 и 1.50 Å для степени покрытия  $\Theta=0,25$  МС и при отсутствии покрытия соответственно. Представляет интерес изменение этих дистанций для разных реконструкций атомной структуры поверхности границы раздела интерфейса SLG/H:MnO(111) при разной степени гидрирования. Значения длин связей (см. табл. 1) и расстояний  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  (см. табл. 2) для разных конфигураций атомной поверхности границы раздела SLG/H:MnO(111) частично характеризуют локальную атомную структуру. Например, для степени покрытия  $\Theta=1,0$  МС происходит увеличение дистанции до значения  $b=1.24$  Å, что характеризует общую тенденцию при гидрировании интерфейса.

Таблица 2. Вертикальная дистанция между атомом водорода и первым слоем кислорода  $a$ , первым слоем кислорода и слоем марганца  $b$ , слоем марганца и третьим слоем кислорода  $c$ , нижним слоем кислорода и пассивирующим водородом  $d$  в интерфейсе SLG/H:MnO(111), в Å

Степень гидрирования интерфейса $\Theta$	$a$	$b$	$c$	$d$
0	-	1.00	1.51	0.96
0,25	0.96	1.19	1.48	0.96
0,50	0.96	1.21	1.43	0.96
0,75	0.96	1.20	1.46	0.96
1,0	0.96	1.24	1.45	0.96

Обобщая представленные в табл. 1 и 2 данные, можно отметить существенную перестройку локальной атомной структуры, обусловленную связывающим положением атомов водорода на полярной поверхности в интерфейсе SLG/H:MnO(111). Например, в верхнем двойном атомном слое (Mn, O) для степени покрытия  $\Theta=1,0$  МС длина Mn-O-связи возросла на 1,8 % относительно степени покрытия  $\Theta=0,25$  МС. Одновременно для степени покрытия  $\Theta=1,0$  МС наблюдается уменьшение усредненных длин C-O- и C-H-связей от 0,5 до 3,4 % (для атома C<sub>10</sub>) относительно степени покрытия  $\Theta=0,25$  МС. В процессе релаксации, например, для степени покрытия  $\Theta=1,0$  МС, слой графена, помещенный первоначально на расстоянии 2 Å от поверхности H:MnO(111), удаляется в вертикальном направлении до расстояния 2,37 Å от монослоя водорода. В результате релаксации усредненная длина связи между атомами углерода и кислорода составляет более  $d_{C-O}=3,36$  Å. Данная величина является типичной для ван-дер-ваальсовской дистанции между атомами кислорода с двумя неспаренными электронами и  $sp^2$ -гибридизованным углеродом [7]. Гидроксильные группы (ОН) были ориентированы перпендикулярно поверхности интерфейса, как это показано на рис. 1а. Длина O-H-связей составляла  $d_{O-H}=0,96$  Å для всех рассмотренных здесь конфигураций.

В случае отсутствия гидрирования поверхность раздела между графеном и подложкой MnO(111) испытывает геометрическую реконструкцию. В результате атомная структура графена в интерфейсе изменилась по сравнению со структурой графена, адорбированного на гидрированную подложку H:MnO(111). В системе SLG/MnO(111) атом углерода под номером C<sub>10</sub> (см. рис. 1б), находящийся в позиции над кислородом, сблизился с поверхностным атомом кислорода до расстояния 1,44 Å. Известно [9], что длина CO-связи в этиленоксидах и эфирах составляет 1.42-1.49 Å. Поэтому можно предполагать образование C-O-связи в позициях углерода над кислородом. Однако количество таких атомов углерода в расчетной ячейке графена составляет только 25 %. Остальные атомы углерода находятся на дистанции 2,69 Å от интерфейсного слоя кислорода. Значительный интерес представляет изучение распределе-

ния эффективных зарядов на атомах интерфейса. Результаты DFT расчетов эффективных зарядов на атомах углерода и ближайших к нему поверхностных атомах водорода, кислорода и марганца для рассмотренных конфигураций систем SLG/H:MnO(111) приведены в табл.3. Анализ данных табл. 3 позволяет отметить существование общей тенденции переноса заряда от атомов углерода к атомам интерфейса (водорода и кислорода), как это имело место в работах [3, 8]. Из общей закономерности выпадают результаты по величине эффективных зарядов на атомах марганца, кислорода и углерода для негидрированной поверхности интерфейса. В системе SLG/MnO(111) наблюдается значительный перенос заряда от атомов кислорода к атомам углерода, который в свою очередь частично пополняется переносом заряда от атомов марганца к атомам интерфейсного кислорода.

Таблица 3. Эффективные заряды на атомах интерфейса для разной степени покрытия водородом полярного слоя кислорода в системе SLG/H:MnO(111)

Степень гидрирования интерфейса	Эффективный заряд на атомах, e			
	Mn	O	H	C
0	0,93	-0,42	-	-0.03
0,25	0.89	-0.61	-0.06	0.032
0,50	0.89	-0.59	-0.03	0.020
0,75	0.91	-0.56	-0.01	0,010
1,0	0,93	-0,55	-0,04	0,019

Согласно нашему DFT расчету можно утверждать, что для сблизившихся атомов углерода и кислорода имеют место экстремальные значения эффективных зарядов: малый (-0,20 e) для кислорода и большой (+0.32 e) для углерода. Из десяти атомов углерода, образующих два гексагона на рис. 2b, лишь три атома имеют положительный эффективный заряд общей величиной  $Q_{ef} = +0,38e$ , а семь атомов имеют отрицательный заряд общей величиной  $Q_{ef} = -0,18 e$ . Отметим, что для степени гидрирования  $\Theta = 0,75$  МС значения эффективных зарядов на атомах углерода оказались в два раза меньше, а на атомах водорода в три раза больше, чем в полностью гидрированной поверхности интерфейса ( $\Theta = 1,0$  МС). Причину данного эффекта возможно следует искать в особенностях атомной конфигурации. Отметим, что атомная конфигурация со степенью гидрирования  $\Theta = 0,75$  МС характеризуется уменьшением на 3% дистанции между интерфейсным слоем кислорода и нижележащим слоем марганца (см. табл. 2) относительно полностью гидрированной поверхности интерфейса ( $\Theta = 1,0$  МС). В этой связи, отмечаемое различие эффективных зарядов обусловлено интенсивностью механизмов переноса. Для конфигураций со степенью гидрирования  $\Theta = (0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0)$  МС наблюдается перенос заряда от атомов марганца к атомам кислорода. В общем случае, перенос заряда определяет механизмы процессов хемосорбции графена на полярной поверхности (111) и обусловлен существенным различием электроотрицательностей (по Полингу) атомов марганца (1,55 X), кислорода (3,44 X), углерода (2,55 X), и водорода (2,20 X). В условиях слабого взаимодействия переносом заряда в интерфейсе управляет механизм физической сорбции. Процесс переноса заряда будет происходить до достижения равновесия химических потенциалов графена и подложки H:MnO(111) при совмещении.

Рассмотрение разных конфигураций атомных поверхностей интерфейса SLG/H:MnO(111) показало, что гидрирование поверхности интерфейса приводит к значительной перестройке их локальной атомной структуры. Отмеченные выше нарушения локальной атомной структуры должны проявиться в электронном энергетическом спектре поверхностных атомов углерода, кислорода, марганца и водорода в рассмотренных выше конфигурациях интерфейса SLG/H:MnO(111).

### Электронная структура интерфейсов SLG/H:MnO(111)

Мы рассчитали зонную структуру для четырех различных конфигураций системы SLG/H:MnO(111) после релаксации. На рис. 2 представлена зонная структура двух конфигураций границы раздела SLG/MnO(111). Известно, что электронные свойства оксидов переходных металлов полностью определяются их зонной структурой вблизи уровня Ферми. Поэтому здесь детально рассматриваются особенности зонных структур разных конфигураций интерфейса SLG/H:MnO(111) в окрестности уровня Ферми. Предварительно нами изучено взаимодействие графена с подложкой MnO(111) без гидрирования. Установлено, что негидрированная подложка способствует открытию энергетической щели между связывающей и антисвязывающей  $\pi$ -зонами графена шириной  $E_g = 0,85$  эВ для электронных подсистем для обоих спинов. В электронной подсистеме со спином вниз на уровне Ферми дополнительно образуется узкая запрещенная полоса шириной  $E_g = 0,20$  эВ. Линейный закон дисперсии в вершинах  $\pi$ -зон (в точке Дирака) сменился на параболический. Данные зоны смещены по энергии вверх относительно уровня Ферми. Данный факт указывает на то, что слабое связывание графена с подложкой управляет переносом заряда в интерфейсе рассматриваемой системы.

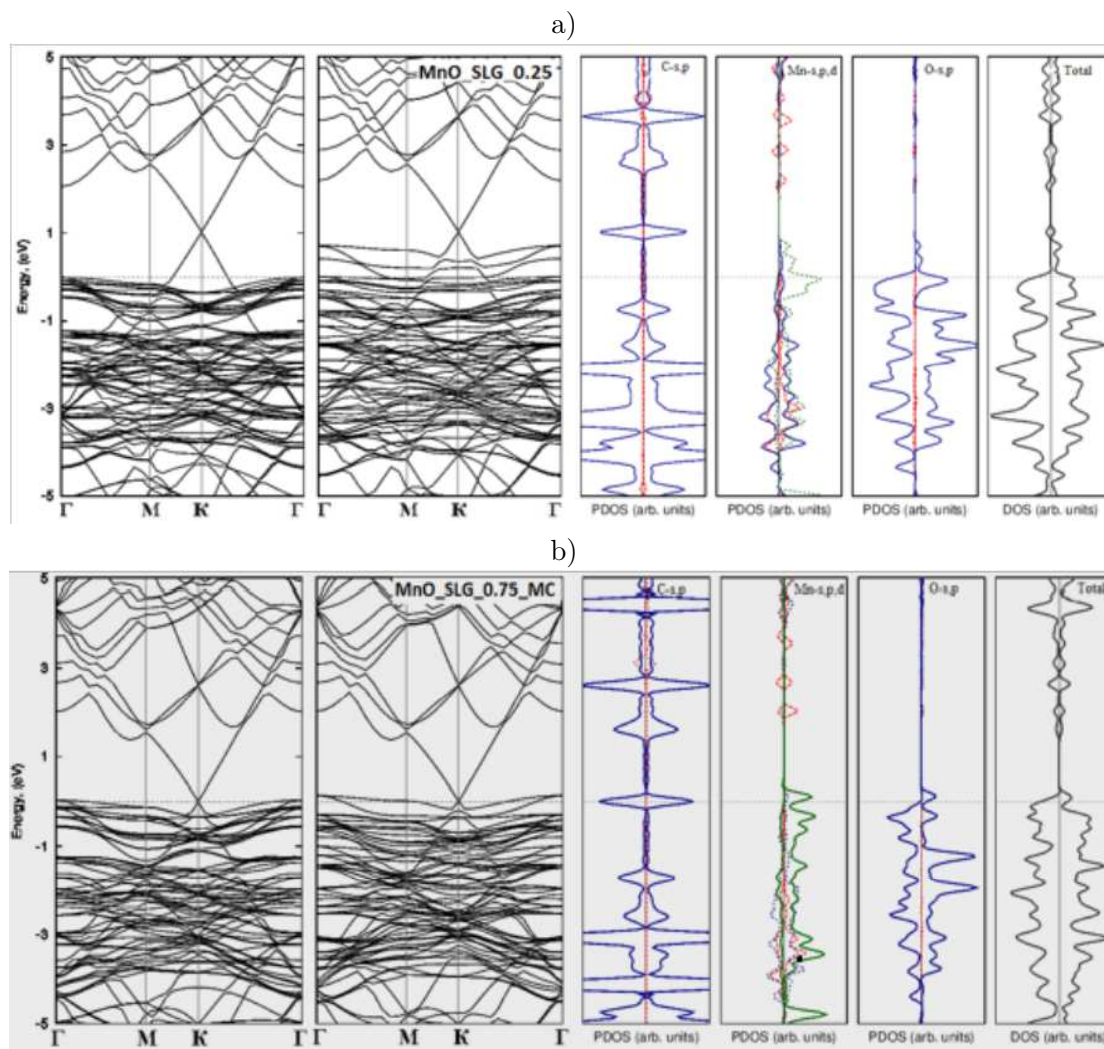


Рис. 2. DFT расчет зонной структуры, парциальных DOS для атомов углерода, марганца и кислорода, полной DOS систем SLG/H:MnO(111) для степени гидрирования 0,25 MC (a) и 0,75 MC (b) для обоих спинов. Уровень Ферми соответствует нулевому значению энергии

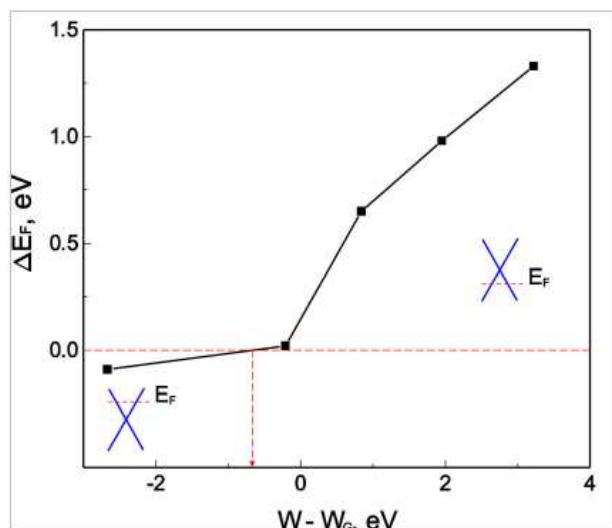


Рис. 3. Рассчитанный сдвиг уровня Ферми  $\Delta E_F$  относительно вершины конуса Дирака как функция  $(W - W_G)$  в зависимости от степени гидрирования интерфейса, Уровень Ферми соответствует нулевому значению энергии

В свою очередь, перенос заряда в интерфейсе сдвигает уровень Ферми относительно вершины конуса Дирака и контролируется каналом работы выхода электронов с поверхности подложки [10,11]. Представленную на рис. 2а зонную структуру графена можно интерпретировать как сдвиг уровня Ферми вниз относительно вершины конуса Дирака в графене без подложки. Согласно [10], сдвиг уровня Ферми в графене определяется как  $\Delta E_F = E_F - E_D$ , где  $E_D$  - середина запрещенной зоны (или вершина конуса Дирака) графена, адсорбированного на поверхности монооксида MnO(111). Подобное рассмотрение позволяет утверждать, что допированный графен имеет зонную структуру полупроводника *p*-типа. Отмеченное явление может быть связано с различием работ выхода электронов с поверхности графена и поверхности монооксида MnO(111), как это имело место в интерфейсе графен/металл [10,11]. Поэтому нами, на основе DFT расчетов, изучено влияние гидрирования на величину работ выхода электронов с поверхности адсорбированного графена и полярной поверхности интерфейса. Результаты DFT расчетов работ выхода представлены в табл. 4.

Аналогично работе [11], сдвиг уровня Ферми в адсорбированном графене может быть представлен простой аналитической моделью в показателях работ выхода  $W$  подложки. Зависимость сдвига уровня Ферми как функции  $(W - W_G)$  графически представлена на рис. 3. Тенденция изменения  $\Delta E_F$  как функция  $(W - W_G)$  при гидрировании интерфейса графен/(монооксид марганца) установлена впервые. Она отлична от подобной зависимости для одно- [11], би- и трислойного графена [10] на металлических подложках. Анализ рис. 3 и данных табл. 4 позволяет отметить, что величина сдвига уровня Ферми вниз достигает максимального значения  $\Delta E_F = 1,30$  эВ и  $\Delta E_F = 1,35$  эВ в случае адсорбции графена на негидрированной поверхности монооксида марганца MnO(111), ограниченной кислородом. Данный случай соответствует величине разности работ выхода электронов с поверхности MnO(111) и графена без подложки  $(W - W_G) = +3,2$  эВ.

Исходя из общих физических представлений, можно ожидать перенос заряда от графена к подложке. Подобный процесс принято называть *p*-допированием графена. При включении механизма гидрирования величина сдвига уровня Ферми вниз уменьшается практически по линейному закону в интервале покрытий  $\Theta = (0 \div 0,75)$  МС. Максимальное отклонение от линейности составило  $(W - W_G) = 0,5$  эВ. Возьмем, например, конфигурацию SLG/H(0,5):MnO(111), в которой степень покрытия водородом составляет  $\Theta = 0,5$  МС. При



адсорбировании графена на подложку сдвиг уровня Ферми вниз составляет  $\Delta E_F = 0,65$  эВ и отражает общее состояние электронной системы графен/Н(0,5):MnO(111). При этом в системе SLG/Н(0,5):MnO(111) наблюдается перенос заряда 0,02 е от графена к атомам водорода (см. табл. 3). При этом, полоса запрещенных энергий составляет  $E_g = 13$  мэВ, а зонную структуру можно интерпретировать как полупроводник *p*-типа. На следующем шаге, для степени покрытия  $\Theta = 0,75$  МС величина сдвига вниз уровня Ферми составляет всего  $\Delta E_F = 0,02$  эВ. Величина разности работ выхода электронов с поверхности MnO(111) и графена без подложки составляет  $(W - W_G) = -0,21$  эВ. На основе DFT расчета можно заключить, что полоса запрещенных энергий равна  $E_g = 11$  мэВ и перенос заряда от графена к атомам водорода (см. табл. 3) составляет величину 0,010 е, т.е перенос заряда уменьшается. Зонная структура системы SLG/Н(0,75):MnO(111) (см рис. 2b) сохраняет полупроводниковый *p*-тип.

При возрастании гидрирования до  $\Theta = 1,0$  МС зависимость  $\Delta E_F = f(W - W_G)$ , представленная на рис. 3, пересекает уровень Ферми. Уровень Ферми сдвигается вверх на величину  $\Delta E_F = -0,09$  эВ. Согласно [10], подобную зонную структуру можно интерпретировать как полупроводник *n*-типа, при условии наличия запрещенной зоны. Результаты DFT расчетов ширины запрещенной полосы представлены в табл. 4. Откуда следует, что зонная структура графена содержит запрещенную полосу, величина которой может меняться в интервале от 1 до 85 мэВ. Точка пересечения из *p*- в *n*-тип допирования графена не является  $(W - W_G) = 0$ , но находится около  $(W - W_G) = -0,7$  эВ. Подобная точка для интерфейса SLG/металл (согласно LDA расчета) имела место для  $(W - W_G) = 0,9$  эВ [11], что указывает на существенное различие этих интерфейсов. Авторы работы [11] отклонение положения точки кроссовера от ожидаемого нуля  $(W - W_G) = 0$  связывают с прямым взаимодействием между графеном и металлом, которое обусловлено перекрытием волновых функций между металлом и адсорбатом, а также формированием интерфейсного дипольного слоя. В нашем случае, дополнительной причиной существования точки кроссовера типа  $(W - W_G) = -0,7$  эВ является 4-х кратное уменьшение работы выхода электронов с поверхности подложки ( $W = 1,83$  эВ) при ее покрытии водородом  $\Theta = 1,0$  МС (см. табл. 4). Следует отметить, что при этом работа выхода электронов с поверхности графена, адсорбированного на гидрированной поверхности Н(1,0):MnO(111), стала в два раза выше, чем на самой поверхности этой подложки (см. табл. 4). Отметим, что для негидрированной поверхности монооксида марганца MnO(111) наблюдалась обратная картина и работа выхода электронов с поверхности графена была в 1,7 раза меньше работы выхода электронов с поверхности подложки.

Таблица 4. Ширина запрещенной полосы  $E_g$ , работа выхода электронов с поверхности графена  $W_G$  и подложки  $W_S$ , сдвиг уровня Ферми  $\Delta E_F$  для разной степени покрытия водородом полярного слоя кислорода в интерфейсе SLG/Н:MnO(111)

Степень покрытия $\Theta$	$E_g$	$W_G$	$W_S$	$\Delta E_F$
	эВ			
0	0,85	4,50, 4,58 [9]	7,72	1,33, 1,1-1,3[9]
0,25 МС	0,005	4,74	6,45	0,98
0,50 МС	0,013	4,41	5,34	0,65
0,75 МС	0,011	3,93	4,29	0,02
1,0 МС	0,001	3,93	1,83	-0,09

Следует подчеркнуть, что гидрирование приводит к существенному изменению электронных свойств интерфейса, в частности, к уменьшению величин работ выхода электронов с поверхности адсорбированного графена и поверхности монооксида марганца (см. табл.4). Особенности формирования энергетических зон вблизи уровня Ферми хорошо иллюстрируются



картинами парциальных плотностей электронных состояний (DOS) атомов: углерода, марганца, кислорода и полной плотности электронных состояний (TDOS) (см. рис. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя первопринципные расчеты на основе теории функционала плотности изучены локальная атомная структура и электронные свойства интерфейса SLG/H:MnO(111) для разных реконструкций его поверхности. Установлено, что гидрирование интерфейса приводит к существенному изменению его электронных свойств. В частности, наблюдается значительное уменьшение величин работ выхода электронов с поверхности адсорбированного графена и гидрированной поверхности монооксида марганца, что управляет механизмами переноса заряда в интерфейсе. В результате переноса заряда происходит *p*-допирование графена и наблюдается переход полуметалл-полупроводник. В случае гидрирования интерфейса до степени покрытия  $\Theta=1,0$  МС наблюдается *p* – *n*-переход в графене и возникает новое качественное состояние – полупроводник *n*-типа. Последнее открывает возможность создания графеновых полевых транзисторов *n*-типа, что представляет значительный интерес для нанoeлектроники. Данное рассмотрение показало, что электронный спектр в интерфейсе SLG/H:MnO(111) может модулироваться степенью гидрирования интерфейсного слоя кислорода, что позволяет предположить потенциальные возможности использования этой системы в спинтронике.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Materials for spintronics: magnetic and transport properties of ultrathin (monolayer graphene)/MnO(001) and MnO(001) films / V. Plyasov, B. Meshi, A. Ryzhkin et. al. // Journal of Modern Physics. — 2011. — V. 2. — P. 1120–1135.
2. Kang, Y.-J. Electronic structure of graphene and doping effect on SiO<sub>2</sub> / Y.-J. Kang, J. Kang, K.J. Chang // Phys. Rev. B. — 2008. — V. 78. — P. 115404–115408.
3. Hossain, M. Z. Chemistry at the graphene-SiO<sub>2</sub> interface / M. Z. Hossain // Appl. Phys. Lett. — 2009. — V. 95. — P. 143125–3.
4. Илясов, В. В. Адсорбция графена на поверхности (111) монооксида марганца и модуляция электронной структуры силовым и электрическим полями / В. В. Илясов, И. Г. Попова, И. В. Ершов // Вестник ВГТУ. — 2016. — Т. 12, № 2. — С. 4–11.
5. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — V. 21. — P. 395502–1–39.
6. Density functional study of the polar MnO<sub>2</sub>(111) surface / C. Franchini et. al. // Phys. Rev. B. — 2006. — V. 73. — P. 155402–155416.
7. Shemella P. Electronic structure and band-gap modulation of graphene via substrate surface chemistry / P. Shemella, S.K. Nayak // Appl. Phys. Lett. — 2009. — V. 94. — P. 032101–1–3.
8. Interaction between graphene and the surface of SiO<sub>2</sub> / X.F. Fan, W.T. Zheng, V. Chihaiia et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. — 2012. — V. 24. — P. 305004–1–10.
9. Pyykkö, P. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. Chemistry / P. Pyykkö, M. Atsumi // A European Journal. — 2009. — V. 15, iss. 1. — P. 186–197.
10. Jiaxin Zheng et al. Interfacial properties of bilayer and trilayer graphene on metal substrates / Scientific reports // doi: 10.1038/srep02081.
11. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals / H.M. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Russi et. al. // Phys. Rev. B. — 2009. — V. 79. — P. 195425 (12).
12. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections / S. Grimme // J. Comput. Chem. — 2004. — V. 25(12). — P. 1463.

## REFERENCES

1. Ilyasov V., Meshi B., Ryzhkin A. et al. Materials for spintronics: magnetic and transport properties of ultrathin (monolayer graphene)/MnO(001) and MnO(001) films. *Journal of Modern Physics*, 2011, vol. 2, pp. 1120–1135.
2. Kang Y.-J., Kang J., Chang K.J. Electronic structure of graphene and doping effect on SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.*, 2008, vol. 78, pp. 115404–115408.
3. Hossain M.Z. Chemistry at the graphene-SiO<sub>2</sub> interface. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, pp. 143125–3.
4. Ilyasov V.V., Popova I.G., Ershov I.V. Adsorption of graphene on (111) manganese monoxide surface and modulation of electronic structure using force and electric field. [Ilyasov V.V., Popova I.G., Ershov I.V. Adsorbciya grafena na poverxnosti (111) monooksida marganca i modulyaciya e'lektronnoj struktury silovym i e'lektricheskim polyami]. *Vestnik VGTU – Vestnik VSTU*, 2016, vol. 12, iss. 2, pp. 4–11.
5. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et. al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2009, vol. 21, pp. 395502–1–39.
6. Franchini C. et. al. Density functional study of the polar MnO<sub>2</sub>(111) surface. *Phys. Rev. B.*, 2006, vol. 73, pp. 155402–155416.
7. Shemella P., Nayak S.K. Electronic structure and band-gap modulation of graphene via substrate surface chemistry. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, pp. 032101–1–3.
8. Fan X.F., Zheng W.T., Chihai V., Shen Z.X., Jer-Lai Kuo Interaction between graphene and the surface of SiO<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2012, vol. 24, pp. 305004–1–10.
9. Pyykkö P., Atsumi M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chemistry. A European Journal*, 2009, vol. 15, iss. 1, pp. 186–197.
10. Jiabin Zheng et. al. Interfacial properties of bilayer and trilayer graphene on metal substrates. *Scientific reports*. doi: 10.1038/srep02081.
11. Khomyakov H.M., Giovannetti G., Russi P.C. et. al. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Phys. Rev. B.*, 2009, vol. 79, pp. 195425 (12).
12. Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem. J. Comput. Chem.*, 2004, vol. 25 (12), p. 1463.

*Илясов Виктор Васильевич, Профессор  
Донского государственного технического  
университета, д. т. н., Ростов-на-Дону,  
Россия*

*E-mail: viily@mail.ru*

*Тел.: 8(903)403-17-87*

*Попова Инна Григорьевна, старший преподаватель  
Донского государственного технического  
университета, Ростов-на-Дону,  
Россия*

*E-mail: inna111109@rambler.ru*

*Тел.: 8(952)578-98-99*

*Ершов Игорь Владимирович, доцент  
Донского государственного технического  
университета, к.ф.-м.н., Ростов-на-Дону,  
Россия*

*E-mail: iershov86@gmail.com*

*Тел.: 8(903)432-67-38*

*Ilyasov Victor V, Professor Don State  
Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

*E-mail: viily@mail.ru*

*Tel.: 8(903)403-17-87*

*Popova Inna G, assistant professor Don State  
Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

*E-mail: inna111109@rambler.ru*

*Tel.: 8(952)578-98-99*

*Ershov Igor V, assistant professor Don State  
Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

*E-mail: iershov86@gmail.com*

*Tel.: 8(903)432-67-38*