

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СОЛОМЕНКО АНАСТАСІЯ ГЕННАДІЇВНА

УДК 538.9


ДИСЕРТАЦІЯ

**«ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ДВОВИМІРНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ
МАТЕРІАЛІВ»**

104 Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


Соломенко А.Г.

Науковий керівник—Балабай Руслана Михайлівна,
доктор фізико-математичних наук, професор

Одеса—2020

АНОТАЦІЯ

Соломенко А.Г. Функціоналізація двовимірних напівпровідникових матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 Фізика та астрономія (Фізика конденсованого стану). – Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, 2020.

Дисертацію присвячено вивченню локальної хімічної, адсорбційної та механічної функціоналізації двовимірних структур на основі графену та чорного фосфорену. Дослідження виконані методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

Двовимірні напівпровідникові матеріали являють собою найтонші напівпровідники, які володіють новими властивостями порівняно зі своїми об'ємними аналогами. Основними їх перевагами є товщина в один або декілька атомів, відсутність поверхнево обірваних зв'язків, чималі заборонені зони, висока рухливість носіїв, висока гнучкість та здатність штучного поєднання. Досі існують перешкоди, що заважають практичному застосуванню двовимірних напівпровідникових матеріалів, одна з них – продуктивність пристроїв, яка, насамперед, залежить від електронних властивостей матеріалів в їх основі. Поліпшення властивостей двовимірних матеріалів є важливим кроком для реалізації їх багатофункціональних застосувань. Отже, потребують визначення підходи до модифікації властивостей двовимірних матеріалів. З метою виявлення нових факторів впливу на електронні та фотонні властивості двовимірних напівпровідникових матеріалів шляхом обчислювального експерименту з використанням авторського програмного коду були проведені такі дослідження: розраховано просторові розподіли густин валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон,

кулонівські потенціали уздовж обраних напрямків, значення зарядів у матеріалах в областях різного розміру, діелектричні матриці, макроскопічні відносні проникності та спектри поглинання.

Встановлено, що поєднання нефункціоналізованих та функціоналізованих ділянок графена за наперед спланованим малюнком в одну структуру дає контрольовані зміни електронних властивостей.

Констатовано перерозподілення електричного заряду у площині графеноподібних комбінованих структур C/CH та C/CF з утворенням областей різного знаку.

Визначено, що процес фторизації як функціоналізаційний вплив спричиняє перерозподіл електричного заряду між окремими ділянками двовимірних комбінованих структур C/CFH з різною концентрацією атомів фтору.

Показано, що при збільшенні ступеня фторизації двовимірна комбінована структура C/CFH як фотонний кристал послаблює проходження електромагнітної хвилі у напрямку збурення $\vec{E} \parallel \vec{X}$.

Оцінено довжину хвилі піку в адсорбційному спектрі двовимірної комбінованої структури C/CH як фотонного кристалу при 0%-вій фторизації в напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$, що відповідає області м'якого рентгена (0,82 нм). Подальший процес фторизації призводить до зміщення піків в область ультрафіолетового випромінювання.

Встановлено, що дія статичного тиску на комбіновану структуру C/CH як фотонного кристалу призводить до перебудови електронної густини у напрямку ковалентних зв'язків C-H, що викликає зміну ширини електронної забороненої зони, анізотропію діелектричних властивостей при різних напрямках вектора електричного поля збурюючої електромагнітної хвилі та зсув піків у спектрі поглинання.

Визначено, що деформація вигину як функціоналізаційний вплив призводить до збільшення різниці заряду у комбінованих вигнутих

структурах C/CH, C/CF, C/CCl та до збільшення ширини забороненої зони порівняно з недеформованими.

Зафіксовано, що функціоналізація моношару чорного фосфорена молекулами карбаміду призводить до перерозподілу електричного заряду та формування ділянок різного знаку.

Виявлено немонотонний характер зміни ширини забороненої зони моношару чорного фосфорена залежно від адсорбційної відстані молекул карбаміду, що впливає на його провідність, якою можна керувати контролюючи локалізацію адсорбованих молекул.

Ключові слова: функціоналізація, двовимірні напівпровідникові матеріали, фотонний кристал, графен, чорний фосфорен, електронні властивості, фотонні властивості, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів.

ABSTRACT

Solomenko A.G. Functionalization of two-dimensional semiconductor materials. – Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for philosophy doctor's degree by specialty 104 Physics and astronomy (Condensed matter physics) – Odessa I.I.Mechnikov National University, Odessa, 2020.

The dissertation is devoted to the study of local chemical, adsorption and mechanical functionalization of two-dimensional structures based on graphene and black phosphorene. Methods of density functional theory and pseudopotential from the first principles have been used.

Two-dimensional semiconducting materials represent the thinnest semiconductors, holding novel properties, such as the absence of surface dangling bonds, sizable band gaps, high flexibility, and ability of artificial assembly. However, there are still some obstacles prohibiting the practical applications of two-dimensional semiconducting materials, one of which is to improve the device performance. Improving the properties of two-dimensional materials is an important step in implementing their multifunctional applications. Therefore, to well understand the factors affecting the device performance is highly desired. In order to identify new factors influencing the electronic and photonic properties of two-dimensional semiconductor materials by computational experiment using the author's program code, the following investigations were performed: calculated the spatial distributions of valence electron densities, the densities of electron states, the band gap widths, the Coulomb potentials along selected directions, the charge values in materials in regions of different sizes, the dielectric matrices, the macroscopic permittivities and absorption spectra.

It is established that the combination of non-functionalized and functionalized sections of graphene according to a pre-planned pattern in one structure gives controlled changes of electronic properties.

The redistribution of electric charge in the plane of graphene-like combined C/CH and C/CF structures with the formation of regions of different sign is stated.

It is determined that the fluorination process as a functionalization effect causes the redistribution of electric charge between separate sections of two-dimensional combined C/CFH structures with different concentrations of fluorine atoms.

It is shown that as the degree of fluorination increases, the two-dimensional combined C/CFH structure as a photonic crystal weakens the passage of an electromagnetic wave in the $\vec{E} \parallel \vec{X}$ direction of perturbation.

The peak wavelength in the adsorption spectrum of a two-dimensional combined C/CH structure as a photonic crystal at 0% fluorination in the direction $\vec{E} \parallel \vec{X}$ corresponding to the soft X-ray region (0,82 nm) was estimated. Subsequent fluorination process leads to a shift of the peaks in the region of ultraviolet radiation.

It is established that the effect of static pressure on the combined C/CH structure as a photonic crystal leads to the rearrangement of the electron density in the direction of covalent C-H bonds, which causes a change in the band gap, anisotropy of dielectric properties at different directions of the electric field of the perturbing electromagnetic wave and shift of peaks in the absorption spectrum.

It is determined that the bend deformation as a functionalization effect leads to an increase in the charge difference in the combined curved C/CH, C/CF, C/CCl structures and to an increase of the band gap width compared to the undeformed ones.

It is recorded that the functionalization of the black phosphorene monolayer by urea molecules leads to the redistribution of electric charge and the formation of areas of different sign.

The nonmonotonic nature of the change in the band gap of the black phosphorene monolayer depending on the adsorption distance of urea molecules was revealed. This affects its conductivity, which can be changed by controlling the localization of the adsorbed molecules.

Keywords: functionalization, two-dimensional semiconductor materials, photonic crystal, graphene, black phosphorene, electronic properties, photonic properties, electron density functional, pseudopotential from the first principles.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати:

1. Balabai R.M., Lubenets A.G. Lateral junctions based on graphene with different doping regions. – Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. Vol.9. – №.5 – P. 050171 - 050178. https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/component/content/full_article/2309
2. Балабай Р.М., Коновал О.А, Соломенко А.Г. Фотонні та електронні властивості латеральних гетероструктур на основі функціоналізованого графена під дією статичного тиску // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2018. – Т.15, № 3. – С.58-73. <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2018.3.140397>
3. Balabai R., Solomenko A. and Kravtsova D. Electronic and photonic properties of lateral heterostructures based on functionalized graphene depending on the degree of fluorination // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2018. – Vol. 673, No. 1. – 125 – 136. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578502>
4. Balabai R. Solomenko A. Flexible 2D layered material junctions // Applied Nanoscience. – 2019. – Vol. 9 – №.5 – P.1011-1016. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0709-9>
5. Balabai R.M., Solomenko A.G. Use of the Adsorbed Organic Molecules as Dopants for Creation of the Built-in Lateral p-n Junctions in a Sheet of Black Phosphorene. – Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2019. – Vol.11. – №.5 – 05033(5pp). https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/full_article/2886

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Balabai R.M., Lubenets A.G. Lateral Junctions Based on Graphene with different doping regions // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка). Матеріали. / За заг. ред. проф. Прокопів В.В. – Івано-

- Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2017. – С.325.
2. Balabai R.M. Zalevskiy D.V., Lubenets A.G. Flexible 2D layered material junctions // The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference 23-26 August 2017, Chernivtsi. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kiev: SME Burlaka, 2017. – P.198. http://www.iop.kiev.ua/~nano2017/files/Abstract_book.pdf.
 3. Балабай Р.М., Соломенко А.Г. Латеральні двовимірні структури з діодними властивостями // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2017). Тези доповідей на II Всеукраїнській науково-практичній конференції: 22-24 листопада 2017 р., м. Дніпро / Укладачі Іванченко О.В., Вашерук О.В.– Дніпро, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Кременчук: ПП Щербатих О.В., 2017.– С.272-273.
 4. Balabai R., Konoval O., Solomenko A. Photonic and electronic properties of lateral heterostructures based on functionalized graphene under action of static pressure // 8^a Міжнародна науково-технічна конференція “СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА ТА МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ” (СЕМСТ-8) (з виставкою розробок та промислових зразків сенсорів)Україна, Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р. Тези доповідей, 2018.– С.79
 5. Balabai R., Kravtsova D., Solomenko A. Diode and photonic properties of lateral heterostructures based on functionalized graphene // The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 27-30 August 2018, Kiev. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kiev: SME Burlaka, 2018. – P.718.
 6. Balabai R.M., Solomenko A.G. Strategy of creating integrated lateral p-n junctions in two-dimensional phosphorene, using adsorbed molecules as

dopant impurities // XVII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Збірник тез. / За заг. ред. проф. В.В. Прокопів. Івано-Франківськ : Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2019. – С.93.

7. Balabai R.M., Solomenko A.G. Strategy of creating integrated lateral p-n junctions in two-dimensional materials by adsorption of atoms or molecules // The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2019). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference 27-30 August 2019, Lviv. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kiev: LLC “Computer-publishing, information center”, 2019. – P.163.
8. Балабай Р., Соломенко А. Функціоналіція двовимірних напівпровідникових матеріалів // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2019). Тези доповідей на IV Всеукраїнській науково-практичній конференції: 27-29 листопада 2019 р., м. Дніпро / Укладачі Іванченко О.В., Вашерук О.В.– Дніпро, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Кременчук: ПП Щербатих О.В., 2019.– С.185-186.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. ДВОВИМІРНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ	20
1.1. Сімейство двовимірних напівпровідникових матеріалів	20
1.2. Атомна структура та властивості двовимірних напівпровідникових матеріалів.....	23
1.3. Функціоналізація двовимірних напівпровідникових матеріалів	30
1.3.1. Хімічна та фізична функціоналізація графенових шарів	30
1.3.2. Функціоналізація двовимірних напівпровідникових матеріалів молекулами	38
1.3.3. Функціоналізація електронних властивостей двовимірних напівпровідникових матеріалів механічними впливам	42
Висновки до розділу 1	45
РОЗДІЛ 2. ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ ДВОВИМІРНИХ СТРУКТУР ІЗ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ	46
2.1. Формалізм функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів	46
2.2. Алгоритм розрахунку ефективних електричних зарядів у багатоатомній системі.....	54
2.3. Використання формалізму простору імпульсів у розрахунку електронного спектра, повної енергії, механічних сил, діелектричної матриці із електронної густини основного стану багаточастинкової системи	56
2.4. Перевірка достовірності обчислень електронних характеристик двовимірних структур при розрахунку електричних зарядів в околі атомів	62
Висновки до розділу 2	65
РОЗДІЛ 3. ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ДВОВИМІРНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	66

3.1. Локальна хімічна функціоналізація графеноподібних структур	66
3.2. Електронні характеристики двовимірних структур з локальною хімічною функціоналізацією при деформації вигину.....	83
3.3. Електронні та фотонні характеристики двовимірних структур з локальною хімічною функціоналізацією під дією статичного тиску	89
3.4. Електронні та фотонні характеристики графенових структур з локальною хімічною функціоналізацією залежно від ступеня їх фторизації	98
3.5. Електронні характеристики хімічно функціоналізованих двовимірних структур на основі чорного фосфору.....	107
Висновки до розділу 3	118
ВИСНОВКИ.....	122
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127
ДОДАТКИ.....	157

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

2Д матеріали – двовимірні матеріали

ДХПМ – дихалькогеніди перехідних металів

ЕМХ – електромагнітна хвиля

ЕП – електричне поле

ПТ – польовий транзистор

ФК – фотонний кристал

ФЛ – фотолюмінесценція

ЧФ – чорний фосфорен

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Двовимірні напівпровідникові матеріали являють собою найтонші напівпровідники, які володіють новими властивостями порівняно зі своїми об'ємними аналогами. Основними їх перевагами є товщина в один або декілька атомів, відсутність поверхнево обірваних зв'язків, чималі заборонені зони, висока рухливість носіїв, висока гнучкість та здатність штучного поєднання. Досі існують перешкоди, що заважають практичному застосуванню двовимірних напівпровідникових матеріалів, одна з них – продуктивність пристроїв, яка, насамперед, залежить від електронних властивостей матеріалів в їх основі. Поліпшення властивостей двовимірних матеріалів є важливим кроком для реалізації їх багатofункціональних застосувань [1]. Отже, потребують визначення підходи до модифікації властивостей двовимірних матеріалів.

Одним із важливих завдань матеріалознавства та електронної техніки є винайдення, проектування, розробка та отримання нових матеріалів. Двовимірні матеріали (2Д), які зазвичай називаються моношаровими матеріалами, стали центральною темою наукових досліджень з моменту відшарування графену в 2004 році [2]. На відміну від їх об'ємних аналогів 2Д матеріали мають специфічно організовану поверхню, яка дає змогу структурі їх енергетичних зон реагувати на зовнішні збурення. Така особлива поверхнева природа 2Д матеріалів робить їх конкурентними у використанні для пристроїв, що були означені Гербертом Кроммером під девізом «Інтерфейс – це пристрій» [3]. Дослідження 2Д пристроїв, що базуються на 2Д матеріалах, сприяє не тільки глибшому розумінню фізики цих моношарових матеріалів, а також може забезпечити чудову платформу для потенційних можливостей у багатьох областях: від електроніки, оптоелектроніки до застосування у енергетиці та сенсоріці [19]. Отже, прорив 2Д матеріалів є вагомою подією, що викликає бажання не лише експериментально характеризувати та розуміти ці високоякісні та хімічно

стійкі матеріали, а й наперед маніпулювати цими шаруватими високоупорядкованими матеріалами, контролювати їх, інтегрувати у пристрої та технології, тому тема дисертаційної роботи є **актуальною**.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Спільний науковий проєкт вищих навчальних закладів, наукових установ Національної академії наук та Національних галузевих академій наук України, що фінансувався Державним фондом фундаментальних досліджень «Дослідження оптимальних умов проходження електромагнітних сигналів через метаструктуру із фотонною щільною у повно-оптичному логічному пристрої». Організація партнер: Інститут фізики напівпровідників НАН України ім. В.С. Лашкарьова. Науковий керівник: Балабай Р.М., № д/р 0117U007110 – серпень-грудень 2017 року, № д/р 0118U000970 – травень-вересень 2018 року. У проєкті автор приймав участь як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є виявлення нових факторів впливу на електронні та фотонні властивості двовимірних напівпровідникових матеріалів шляхом обчислювального експерименту з використанням авторського програмного коду.

Для досягнення мети поставлені та розв'язані такі **завдання**:

- побудувати адекватні атомні моделі двовимірних напівпровідникових структур та розробити сценарії проведення розрахункового експерименту, які забезпечать масивами даних для визначення функціоналізаційних впливів на електронні та фотонні властивості двовимірних матеріалів;
- адаптувати та вдосконалити, відповідно до моделей та сценаріїв, розрахунковий алгоритм і спосіб виведення розрахованих даних у авторському пакеті програм, який застосовує сучасні теоретичні методи фізики твердого тіла, а саме: метод функціоналу електронної густини та псевдопотенціал із перших принципів;
- провести обчислювальні експерименти, систематизувати і проаналізувати отримані масиви даних для визначення

функціоналізаційних впливів на електронні та фотонні властивості двовимірних матеріалів.

Об'єкт дослідження – функціоналізація електронних та фотонних властивостей двовимірних напівпровідникових матеріалів.

Предмет дослідження – локальна хімічна, адсорбційна та механічна функціоналізація структур на основі графену та чорного фосфору для контролю їх електронних і фотонних властивостей.

Методи дослідження. Для розв'язку поставлених завдань застосовувалися методи теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів, які були реалізовані у формі ефективної і зручної у використанні авторської комп'ютерної програми професора Балабай Р.М., що пройшла успішну апробацію. За прийнятний час та із задовільними обчислювальними затратами за допомогою програмного засобу отримували достовірні та відтворювані результати з їх подальшою візуалізацією. Чисельні масиви даних, отримані в результаті розрахунків із перших принципів, забезпечили проведення порівняльного аналізу різних функціоналізаційних впливів на електронні та фотонні властивості двовимірних напівпровідникових матеріалів.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вперше:

- встановлено, що поєднання нефункціоналізованих та функціоналізованих ділянок графена за наперед спланованим малюнком в одну структуру дає контрольовані зміни електронних властивостей;
- констатовано перерозподілення електричного заряду у площині графеноподібних комбінованих структур C/CH та C/CF з утворенням областей різного знаку;
- визначено, що процес фторизації як функціоналізаційний вплив спричиняє перерозподіл електричного заряду між окремими ділянками двовимірних комбінованих структур C/CFH з різною концентрацією атомів фтору;

- показано, що при збільшенні ступеня фторизації двовимірна комбінована структура C/CFH як фотонний кристал послаблює проходження електромагнітної хвилі у напрямку збурення $\vec{E} \parallel \vec{X}$;
- оцінено довжину хвилі піку в адсорбційному спектрі двовимірної комбінованої структури C/CH як фотонного кристалу при 0%-вій фторизації в напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$, що відповідає області м'якого рентгена (0,82 нм). Подальший процес фторизації призводить до зміщення піків в область ультрафіолетового випромінювання;
- встановлено, що дія статичного тиску на комбіновану структуру C/CH як фотонного кристалу призводить до перебудови електронної густини у напрямку ковалентних зв'язків C-H, що викликає зміну ширини електронної забороненої зони, анізотропію діелектричних властивостей при різних напрямках вектора електричного поля збурюючої електромагнітної хвилі та зсув піків у спектрі поглинання;
- визначено, що деформація вигину як функціоналізаційний вплив призводить до збільшення різниці заряду у комбінованих вигнутих структурах C/CH, C/CF, C/CCl та до збільшення ширини забороненої зони порівняно з недеформованими;
- зафіксовано, що функціоналізація моношару чорного фосфору молекулами карбаміду призводить до перерозподілу електричного заряду та формування ділянок різного знаку;
- виявлено немонотонний характер зміни ширини забороненої зони моношару чорного фосфору залежно від адсорбційної відстані молекул карбаміду, що впливає на його провідність, якою можна керувати контролюючи локалізацію адсорбованих молекул.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці рекомендацій при:

- виготовленні механічних сенсорів тиску на основі двовимірної комбінованої структури C/CH. Визначено, що змінюючи ступінь

стиснення структури можна керувати її електронними та фотонними властивостями;

- виготовленні вбудованих двовимірних р-п переходів в графеноподібних комбінованих структурах C/CH та C/CF, що є поєднанням нефункціоналізованих та функціоналізованих ділянок графена за наперед спланованим малюнком. Констатовано перерозподілення електричного заряду з утворенням областей різного знаку в названих структурах;
- виготовленні вбудованих двовимірних р-п переходів в шарах чорного фосфорена. Встановлено, що адсорбція моношаром чорного фосфору молекул карбаміду призводить до формування ділянок електричного заряду різного знаку.

Особистий внесок здобувача. У дисертації представлено результати наукових досліджень, що проведені особисто автором та за його безпосередньої участі. У роботах, що опубліковані у співавторстві, здобувачем зроблено наступні внески:

- розробка атомних моделей двовимірних напівпровідникових структур графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен та чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду;
- розробка сценаріїв обчислювальних експериментів;
- адаптація авторського програмного коду до особливостей досліджуваних багатоатомних систем;
- проведення обчислень, систематизація та аналіз отриманих даних; оформлення наукових публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Результати наукових досліджень, що представлені у дисертації, доповідалися та обговорювалися на 8-ми конференціях Міжнародного та Всеукраїнського рівнів: XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017 р.); Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (Чернівці, 23-

26 серпня 2017 р.); II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 22-24 листопада 2017 р.); 8 Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 28 травня - 1 червня 2018 р.); Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (Київ, 27-30 серпня 2018 р.); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2019 р.); Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (Львів, 27-30 серпня 2019 р.); IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 27-29 листопада 2019 р.).

Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів забезпечується достатнім рівнем адекватності розроблених теоретичних моделей реальним об'єктам, застосуванням перевірених і широко апробованих методів обчислення електронних і фотонних властивостей двовимірних напівпровідникових структур, обґрунтованим вибором численних наближень і узгодженням обчислених фізичних характеристик із експериментальними і теоретичними даними інших авторів.

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи висвітлено у 13 наукових працях, серед яких у реферованих наукових міжнародних виданнях опубліковано 5 статей, 4 з них – у виданнях, які індексуються наукометричною базою Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 159 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 3 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 107 сторінок. Робота ілюстрована 20 таблицями, 51 рисунком. Список використаних джерел містить 242 найменування.

РОЗДІЛ 1. ДВОВИМІРНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

1.1. Сімейство двовимірних напівпровідникових матеріалів

Двовимірні (2Д) матеріали, які зазвичай називаються моношаровими матеріалами, стали центральною темою наукових досліджень з моменту відшарування графену в 2004 році [2]. На відміну від їх об'ємних аналогів 2Д матеріали мають специфічно організовану поверхню, яка дає змогу структурі їх енергетичних зон реагувати на зовнішні збурення та речовини. Така особлива поверхнева природа 2Д матеріалів робить їх конкурентними у використанні для пристроїв, що були означені Гербертом Кроммером під девізом «Інтерфейс – це пристрій» [3]. Дослідження 2Д пристроїв, що базуються на 2Д матеріалах, сприяло не тільки глибшому розумінню фізики цих моношарових матеріалів, а також забезпечило чудову платформу для потенційних можливостей у багатьох областях: від електроніки, оптоелектроніки до застосування у енергетиці та сенсоричі.

У 1959 р. Річард Фейнман дав надихаючу та влучну лекцію під назвою «Там унизу багато місця» [4]. У своїй промові Фейнман передбачив науковий прорив у галузі фізики, запитавши «Що ми могли б зробити із шаруватими структурами з правильною організацією? Якими були б властивості матеріалів, якби ми могли насправді розташовувати атоми так, як хочемо?» Питання Фейнмана кинуло виклик вченим навчитися керувати процесами на атомарному рівні. Лише у 2004 році, через 45 років, фізики з Манчестерського університету Андре Гейм, Костянтин Новосьолов та співробітники експериментально відшарували та ідентифікували графен – одноатомний шар вуглецю [2]. Проте історія досліджень графену набагато глибша. Ще у 1947 році Філіп Уоллес розрахував зонну структуру цього кристалу товщиною в один атом [5]. 15 років по тому Ганнс-Пітер Бем синтезував графенові слайси завдяки відновленню оксиду графену [6]. Потім матеріалознавці намагалися виготовити цей одношаровий графіт методами

відшарування та технологіями росту тонких плівок [7, 8]. Зрештою, «графен» або «графеновий шар» був офіційно визначений для представлення цього одноатомного вуглецевого шару графітової структури Міжнародним союзом чистої та прикладної хімії у 1995 році [9]. На основі попередніх досліджень ультратонкого графіту, разом із вивченням інших вуглецевих наноматеріалів (таких як фулерени та вуглецеві нанотрубки) [10-12], вчені та інженери приділили багато уваги та зусиль цьому новому захоплюючому матеріалу.

Останнім часом окрім графену інші різноманітні 2Д матеріали викликали неабиякий інтерес дослідницької спільноти. Це, насамперед, ізолятори (наприклад, гексагональний нітрид бору (h-BN) та оксиди перехідних металів), топологічні ізолятори (Bi_2Te_3), напівпровідники (MoS_2 , WSe_2 і чорний фосфорен (ЧФ)), метали (TiS_2), надпровідники (NbSe_2) (рис. 1). Завдяки такому широкому вибору та високій налаштованості 2Д матеріалів, можуть бути розроблені пристрої наступного покоління із специфічними функціями. Зокрема, слабка ван дер Ваальсова взаємодія, порівняно з сильною ковалентною взаємодією, дала можливість побудувати перспективні будівельні блоки майбутньої електроніки та оптоелектроніки – вандерваальсові гетероструктури – шляхом складання 2Д матеріалів з об'ємними матеріалами [13-18].

Загалом, сучасне сімейство 2Д матеріалів можна класифікувати на п'ять типів: (1) графен – одноатомний шар з атомами, розташованими у вузлах гексагональної решітки, його аналоги та елементарні 2Д матеріали, такі як борофен, силікон, германен, станен, h-BN і ЧФ; (2) 2Д халькогеніди металів, такі як триатомні дихалькогеніди перехідних металів (ДХПМ) із загальною стехіометричною формулою MX_2 (де М являє собою перехідний метал: Mo, W, Ti, Nb, Re, Pt тощо, а X – халькогенні елементи: сімейства S, Se або Te), III – VI та IV – VI сімейства (GaSe , InSe , GeSe , SnS , SnSe , SnS_2 , SnSe_2 тощо) та деякі інші (Bi_2Te_3 та ін.); (3) 2Д карбіди перехідних металів та нітриди, загальна стехіометрична формула яких M_{n+1}X_n (де М являє собою перехідний метал: Mo, Ti, V, Cr, Nb тощо), X – C або N, і n дорівнює 1, 2 або

3) з поверхнею, що обмежена атомами O, OH або F; (4) 2D оксиди або гідроксиди, такі як наночастиці титану; (5) 2D органічні матеріали, такі як пентацен.

Одним із важливих завдань матеріалознавства та техніки є винайдення, проектування, розробка та отримання нових матеріалів. Прорив 2D матеріалів – вагома подія, що викликала бажання не лише експериментально характеризувати та розуміти ці високоякісні та хімічно стійкі матеріали, а й маніпулювати цими шаруватими високоупорядкованими матеріалами, контролювати їх, інтегрувати у сучасні пристрої та технології [19].

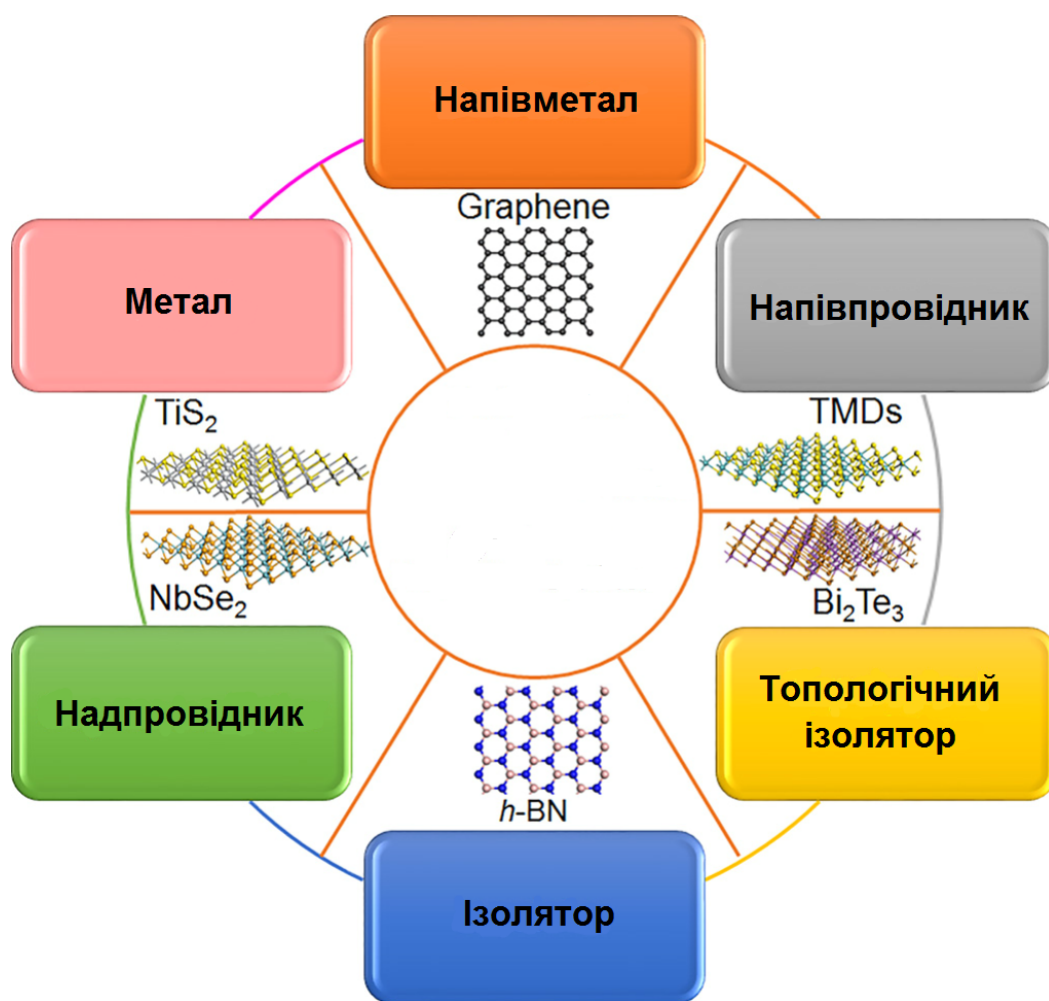


Рис. 1.1. Сімейство 2D матеріалів [19]

1.2. Атомна структура та властивості двовимірних напівпровідникових матеріалів

Графен – моношар графіту, у якому всі атоми вуглецю щільно пов'язані площинними σ -зв'язками та утворюють міцну сотоподібну мережу. Одношаровий графен (оброблені графенові моношари) може бути використаний як будівельний блок для створення різних вуглецевих наноструктур, починаючи від 0D до 3D. Однак, наявність ділянок делокалізованих електронів на π -орбіталях, які орієнтовані перпендикулярно до площини шару, робить графен електропровідною та хімічно інертною структурою для газів та парів [20]. Хоча графен безпосередньо не взаємодіє з іншими матеріалами шляхом ковалентного зв'язку, він адсорбує матеріали за допомогою π - π , π -H, π -катіон, π -аніон та π -метал взаємодій [21]. Ці своєрідні атомні та хімічні характеристики надають типові електричні, оптичні, механічні та теплові властивості графеновим шарам [22-25]. Як результат, графенові моношари знайшли багатофункціональне використання, включаючи електроніку, датчики та детектори, оптоелектроніку та біосистеми [26-30]. Крім того, моношари графену також є захисним засобом проти різних хімічних та екологічних корозій [31].

Зазвичай, синтезовані шари графену мають дефекти. Переважно це наявність вакансій, країв, кривизни, зернистості меж та хімічні домішки, що утворюються під час росту чи переробки моношарів графену [32-38]. Ці дефекти погіршують якість моношарів графену, тим самим, перешкоджаючи його потенційному застосуванню. Іншим важливим фактором, який істотно впливає на електронну структуру поряд з електричними та оптичними властивостями графена, є наявність хімічно активних країв типу крісло та зигзаг. Тому на відміну від інших матеріалів графен демонструє типово нову зонну структуру та унікальні особливості. Валентна та провідна зони графена торкаються у двох різних точках Дірака (K та K'), заборонена зона відсутня. Такі зонні особливості графенових моношарів впливають з

лінійної залежності між енергією (E) та імпульсом (k). У результаті, моношари графену мають високу швидкість Фермі [39], що можна порівняти з міддю, як метали [40].

З іншого боку, графенові моношари проявляють виняткові оптичні властивості. Максимальне поглинання моношарів графену білого світла становить приблизно 2,3% із незначним відбиттям [41]. Воно поступово збільшується зі збільшенням кількості шарів графена [42-44]. Помітно, що поглинання (або пропускання) моношарів залишається однаковим у широкому діапазоні спектру, однак різке збільшення відбувається приблизно на довжині хвилі 250 нм (~ 5 eV) [45]. Тому моношар графену може бути використаний як нелінійний оптичний матеріал. Наявність надзвичайно сильних σ -зв'язків у базальній площині графенових шарів пояснює значні механічні властивості. Наприклад, одношаровий графен виявляє значно високі модуль Юнга (~ 1 ТПа) [46] та руйнівну міцність (~ 130 ГПа), що має незначний вплив на електропровідність навіть при сильному стисканні [47]. Таким чином, потенційні можливості застосування графенових моношарів поширюються на гнучку електроніку та придатні для носіння пристрої. Висока теплопровідність графенових моношарів (теоретично прогнозована величина ~ 6000 Вт мК⁻¹) додатково поширює його застосування в електронній галузі як ефективного теплообмінника.

ДХПМ – шаруваті сполуки зі структурою MX_2 , де атоми в площинах перехідного металу (М-елементи IV-VII груп) та площинах халькогену (Х-елементи: S, Se та Te) ковалентно пов'язані між собою. Такі триатомні моношари утримуються в кристалічній структурі слабкою ван дер Ваальсовою силою, утворюючи шарувату структуру, як показано на рис. 1.2 (а) для MoS_2 [48]. ДХПМ мають різні електричні та оптичні властивості залежно від їх хімічного складу, кристалічних структур, кількості шарів та послідовності їх укладання. Наприклад, V група ДПМ (V, Nb, Ta) металічна [49], водночас VI група (Mo та W) напівпровідна або металічна, залежно від кристалічних структур, що ідентифікуються як 2H та 1T [50]. Як показано на

рис. 1.2 (а), 2Н фаза має гексагональну симетрію з тригональною призматичною (D_{3h}) координацією і проявляє напівпровідну поведінку; натомість фаза 1Т має тетрагональну симетрію з восьмигранною (O_h) координацією та демонструє металеву поведінку [50]. Незважаючи на те, що напівпровідна фаза 2Н була найбільш вивченою до сьогодні, фазовий перехід від 2Н до 1Т, який здійснюється шляхом хімічної обробки або лазерного опромінення, є цікавим для створення 2Д матеріалів та проектування нових пристроїв [51, 52]. Повідомлялося, що $PtSe_2$ показує напівметалічно-напівпровідниковий перехід при зміні товщини від об'ємної до одношарової [53].

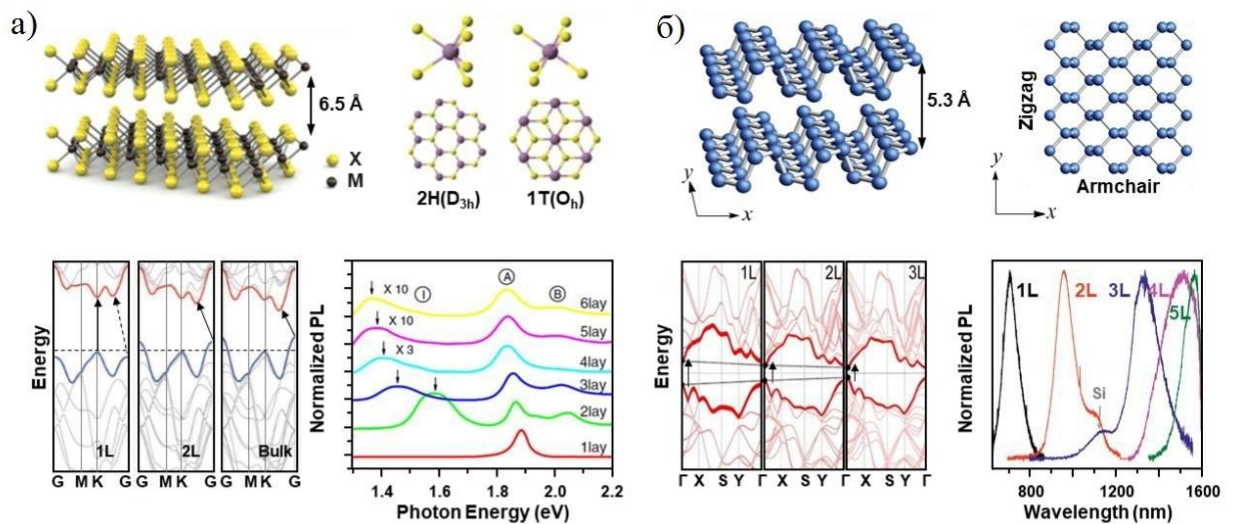


Рис. 1.2. Кристалічна структура та розташування атомів (вгорі) двох фаз MoS_2 з двома різними структурами 2Н та 1Т, структура енергетичних зон (знизу-зліва) та нормалізовані спектри ФЛ (знизу-праворуч) MoS_2 залежно від кількості шарів [54-56, 51] (а); Вид збоку і зверху кристалічної структури (вгорі) одношарового ЧФ, енергетична дисперсія (знизу-зліва) та нормалізовані спектри ФЛ (знизу-праворуч) ЧФ залежно від кількості шарів [57-59] (б)

Зменшення товщини напівпровідних ДПМ також спричиняє незвичні зміни в структурі електронних зон. Як показано внизу зліва на рис. 1.2 (а), при стоншенні MoS_2 до моношару його зонна структура перетворюється з

непрямої (як в об'ємі) в пряму зі збільшенням забороненої зони [56]. В об'ємній фазі максимум валентної зони розташований у Γ -точці, а мінімум зони провідності знаходиться в середині між Γ – K лініями симетрії. Стани в Γ -точці дуже чутливі до кількості шарів, що пояснюється сильним міжшаровим з'єднанням p -орбіталей атомів халькогену; тоді як стани в K -точці залишаються майже постійними через локалізовані d -орбіталі атомів перехідного металу. Було встановлено, що кристали MoS_2 , досягаючи розмірів моно шару, демонструють накладання дисперсійних кривих із прямозонної та непрямоzonної структур, демонструючи при цьому сильну фотолюмінесценцію (ФЛ), як показано на рис. 1.2 (а), праворуч знизу [54, 56-58]. Крім того, одношарові ДПМ виявили виняткові властивості, такі як сильна взаємодія світло-речовина [60], велика енергія зв'язку екситону [61-63] та поляризація [61, 64], які можна використовувати для «нової концепції» оптоелектронних пристроїв. Тому оптично активні одношарові ДПМ є перспективними будівельними блоками для оптоелектронних пристроїв на основі вертикальних вандерваальсових гетероструктур [60, 65, 66]. Також повідомлялося, що інші ДПМ, такі як PtSe_2 та HfS_2 , мають відмінні електронні властивості [67, 68]. Наприклад, PtSe_2 має широкий діапазон заборонених зон від 0,3 до 1,2 еВ в моно- та бішарі, що уможливорює його застосування як широкозонного фотоприймача [67].

Окрім ДПМ, чорний фосфор (ЧФ), який називають фосфореном, викликає неабиякий інтерес завдяки високій рухливості носіїв та прямозонній структурі як для одного так і декількох моношарів [69]. ЧФ має шарувату структуру, що складається з одиничних блоків атомів фосфору (P), як показано на рис. 1.2 (б) [57, 58]. Оскільки атом фосфору має п'ять електронів зовнішньої оболонки, для ЧФ характерна гофрована орторомбічна структура точкової групи D_{2h}^{18} , яка має знижену симетрію порівняно з іншими аналогами IV групи, такими як графен. Очікувалося, що ЧФ може заповнити проміжок між графеном і ДПМ завдяки широкому діапазону величини забороненої зони (0,3- 2,0 еВ) залежно від товщини, як показано

внизу на рис.1.2 (б). На відміну від графену, ЧФ виявляє сильну анізотропію електричних та оптичних властивостей. Відношення провідностей уздовж напрямків «крісло» та «зигзаг» досягає $\sim 1:5$ та знижується залежно від рухливості дірок до $\sim 1000 \text{ cm}^2/\text{V}$ у напрямку «крісло» та $\sim 600 \text{ cm}^2/\text{V}$ уздовж напрямку «зигзаг» при 120 К [70]. На відміну від ДПМ, ЧФ має пряму зонну структуру для всього діапазону товщин завдяки порушеній структурі симетрії, що робить її ще більш універсальною для потенційного використання в оптоелектронних пристроях [71].

Більшість 2Д напівпровідних матеріалів, як узагальнено на рис.1.3 (а), мають різні заборонені зони від 1 до 2,4 еВ. Завдяки значному відношенню напруги вмикання/вимикання та відсутності ефекту короткого каналу, вони розглядаються як перспективні матеріали для каналів у ПТ.

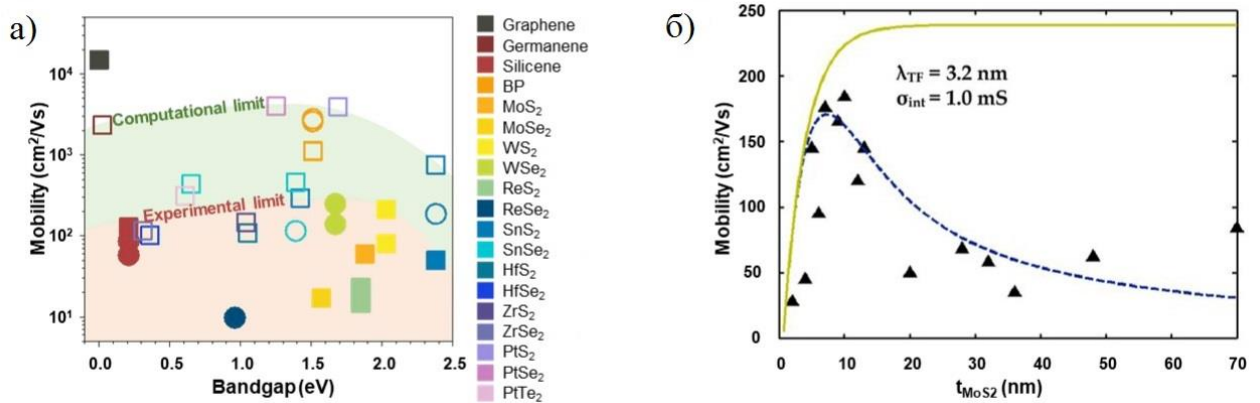


Рис. 1.3. Карта мобільності відповідно до пропускної здатності ПТ з 2Д каналними матеріалами. Рухливість електронів та дірок зображується відповідно як квадрат і коло [] (а); Графік мобільності відповідно до товщини шаруватого MoS₂ [72] (б)

У 2Д напівпровідниках зонна структура та заборонена зона тісно пов'язані з товщиною [54, 73-76], що безпосередньо впливає на їх електричні властивості. Залежно від будови пристрою носії заряду інжектуються з електричних контактів у поверхневі шари матеріалу каналу, але носії переважно транспортуються через більш глибокі шари, тому рухливість носіїв спочатку велика, а потім зменшується в міру збільшення товщини, як

показано на рис. 1.3 (б) для MoS_2 [69, 72]. Тому, розглядаючи відомі значення рухливості ПТ на основі 2Д матеріалів, слід зазначити, що рухливість польових ефектів залежить від товщини каналу, тобто від кількості шарів. Теоретично очікувана мобільність носіїв одношарових і багатошарових 2Д напівпровідників значно висока (354, 269, 1739 та $1083 \text{ cm}^2/\text{V}$ для MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 та WSe_2 відповідно) [77]. Однак 2Д напівпровідники показали широкий діапазон рухливості носіїв, який значно нижчий, ніж теоретично передбачуваний, як показано на рисунку 1.3 (а). Велика невідповідність між теоретичними межами та експериментальними значеннями може бути зумовлена низькою якістю, високою чутливістю до навколишнього середовища 2Д напівпровідникових матеріалів та різними факторами пристроїв, такими як товщина 2Д каналу [69, 72, 78], високий контактний опір [79, 80] та ефект підкладки [81].

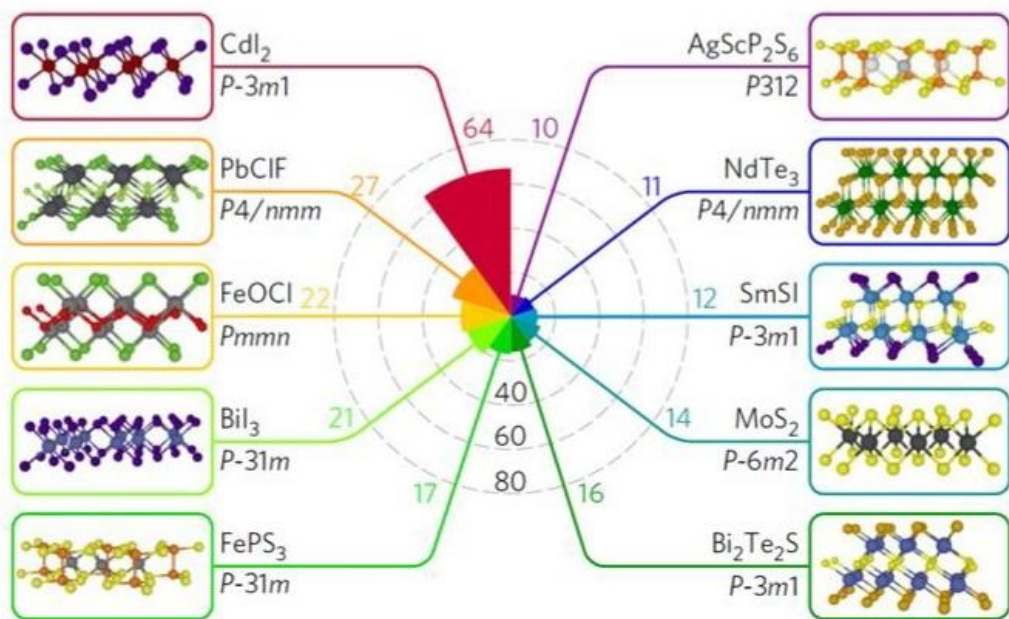


Рис. 1.4. Полярна гістограма, що показує кількість структур, що належать до топ-10 найпоширеніших прототипів 2Д структур [82]

Останнім часом 2Д напівпровідникові пристрої демонструють значне покращення властивостей за рахунок технологічного прогресу та новій архітектурі. Більш того, теоретичні розрахунки методом функціоналу електронної густини спрогнозували існування нових 2Д матеріалів (рис. 1.4)

[82]. Наприклад, щоб створити нові 2Д напівпровідники, такі як оксиди, оксиселеніди, силіцин та германен, з різними забороненими зонами (0,8 eV $\text{V}_2\text{O}_2\text{Se}$ та $> 2,7$ eV для MoO_3) та високою мобільністю (>20000 cm^2/V для $\text{V}_2\text{O}_2\text{Se}$, 2327 cm^2/V для германену і $58 \sim 129$ cm^2/V для силіцену) використовується метод розшарування [83-86].

1.3. Функціоналізація двовимірних напівпровідникових матеріалів

1.3.1. Хімічна та фізична функціоналізація графенових шарів

Моношари графену мають унікальні термічні, механічні, електричні та оптичні властивості, проте їх нерозчинність у різних розчинниках, зчеплення моношарів між собою через сильні π - π взаємодії, нульова заборонена зона, викликана перекриттям валентної зони та зони провідності – сильно заважають потенційному застосуванню графену. Визначення відповідного процесу для поліпшення вищевказаних властивостей є важливим кроком, який може полегшити реалізацію дивовижних багатофункціональних застосувань моношарів графену. Було застосовано різні підходи до модифікації поверхні графену та створено функціоналізовані (леговані) графенові моношари із розширеними функціональними можливостями. У більшості випадків функціоналізовані моношари графену були отримані ковалентною або нековалентною функціоналізацією [87].

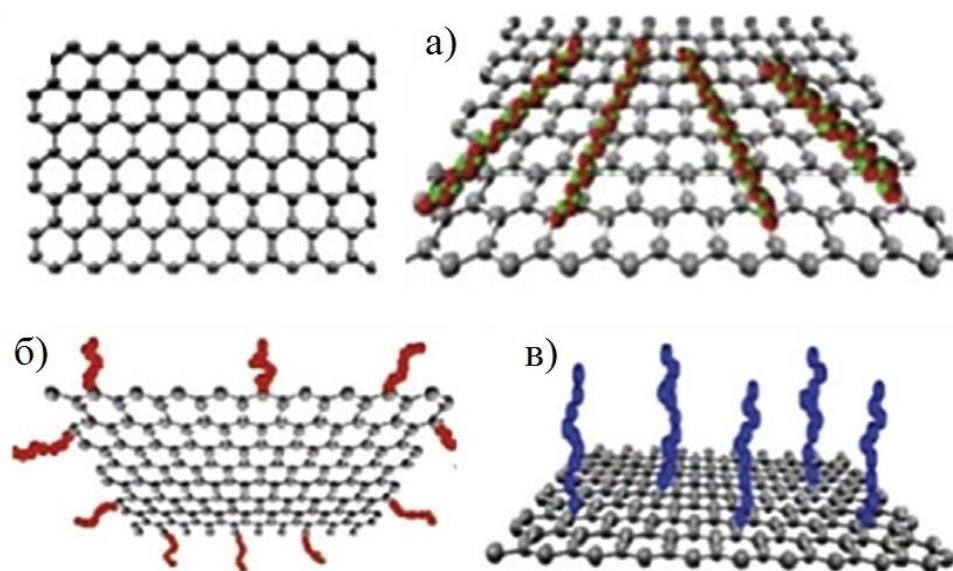


Рис. 1.5. Функціоналізовані графенові моношари: нековалентна функціоналізація (а), ковалентна функціоналізація графенових країв (б), ковалентна функціоналізація поверхні графена (в) [88]

Функціоналізація графенових моношарів хімічним або фізичним підходом передбачає ковалентну чи нековалентну взаємодію, приєднання сторонніх атомів, молекул чи хімічних об'єктів (радикалів, фулеренів тощо) до графену. Нековалентно та ковалентно функціоналізовані площини моношарів графену схематично представлені на рис. 1.5 (а, в), де також показані ковалентно функціоналізовані графенові краї (б).

Атоми вуглецю, що знаходяться на краях моношарів, мають обірвані зв'язки, які більш активні, ніж атоми в середині площини графену. Таким чином, крайові атоми ковалентно зв'язуються з різними сторонніми хімічними видами, що робить кінцеві шари графену більш розчинними та легшими в обробці у різних розчинних середовищах. Тим не менш, у випадку ковалентної функціоналізації площин графену великих розмірів характерні властивості моношарів графену істотно порушуються через деформацію системи π - π з'єднання. З іншого боку, моношари графену, функціоналізовані за допомогою нековалентних взаємодій, зберігають свої властивості так само, як і первісні структури [88].

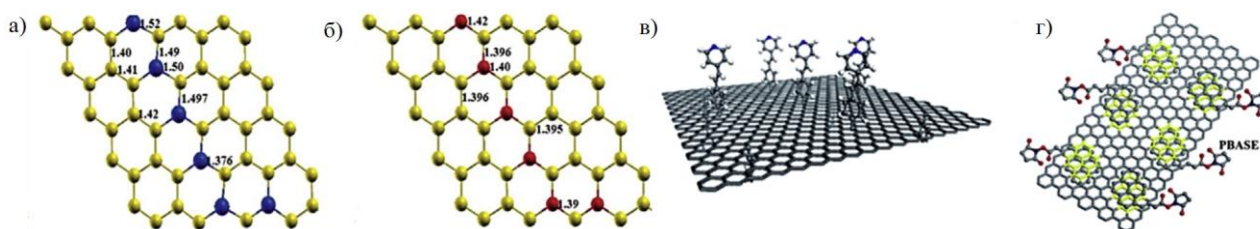


Рис. 1.6. Схематичне зображення р-типу (а) та n-типу (б) легування графенових моношарів, ковалентно функціоналізованими (в) та нековалентно функціоналізованими (г) моношарами графена [93, 97]

Наявність різних дефектів у графенових шарах суттєво налаштовує внутрішні властивості графена. За допомогою відповідного допінгу можливо скоригувати концентрацію дефектів, їх розміщення та тип (рис. 1.6 (а), (б)) [89, 90]. Фізичне заміщення атомів вуглецю сторонніми атомами через ковалентне зв'язування (замісне легування) змінює електронну структуру і, таким чином, загальні властивості графенових структур [91]. Порівняно з

фізичною заміною атомів вуглецю, хімічна функціоналізація графенових шарів шляхом приєднання відповідних органічних або неорганічних іонів / атомів / молекул за допомогою ковалентних або ван дер Ваальсових взаємодій викликала значний інтерес завдяки збереженню цілісності вуглецевої сітки. Успішна функціоналізація графенових шарів відповідними хімічними об'єктами посилює розчинність та дисперсію в різних розчинниках, зменшує зчеплення та створює проміжок між зоною провідності та валентною зоною через зсув рівня Фермі вище або нижче точки Дірака (рис. 1.6 (в, г)) [92-94]. У результаті функціоналізації можливо не тільки підвищити продуктивність різних електронних пристроїв, але й здійснити реалізацію нових багатофункціональних додатків [95, 96]. Крім того, функціоналізація графенових шарів сприяє створенню шарів з металевими, напівпровідниковими і навіть ізоляційними властивостями з рівномірною морфологією поверхні.

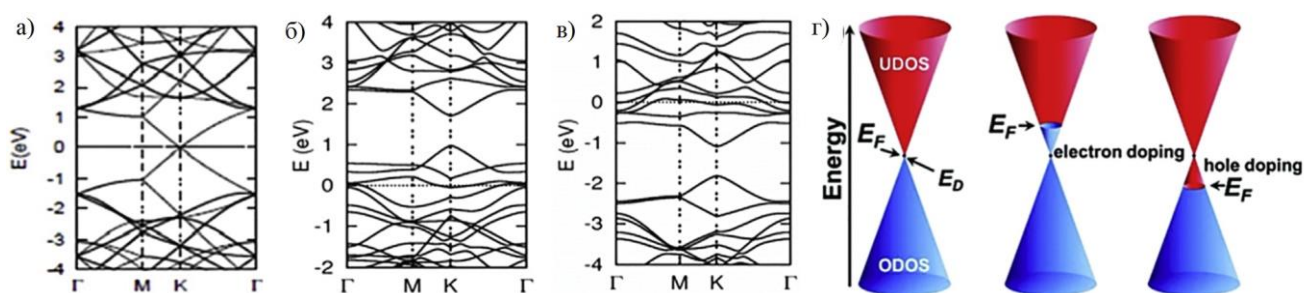


Рис. 1.7 Діаграма енергетичних зон чистого графена (а), р-типу (б) та n-типу (в) моношарів графена і відповідні конуси Дірака у К-точці (г) [99]

Залежно від характеристик легуючих речовин, чи є це акцептор або донор, можна отримати моношари графену р- або n-типу [90, 98]. Як показано на рис. 1.7 (а), чистий графен має нульову заборонену зону і його рівень Фермі пінгується в районі точки Дірака. Під час введення акцепторних (або донорних) атомів густина дірок (або електронів) у валентній зоні (зоні провідності) графену збільшується. У результаті рівень Фермі рухається вниз (або вгору) в точці Дірака (К-точка зони Бриллюєна), як показано на рис. 1.7 (б-г), і графен стає напівпровідником р-типу (n-типу). Однак

приєднання іонів, атомів чи молекул до графену значно змінює не лише його електронні властивості, а й інші фізичні властивості, тому дуже важливо отримати хімічно функціоналізовані шари графену з контрольованими концентраціями допінгу [99].

Основна вимога для отримання ковалентно функціоналізованих структур – це високоенергетичний реагент, який міг би утворити ковалентні зв'язки з атомами карбону у графені [100]. Після ковалентної функціоналізації гібридизація функціоналізованого атома вуглецю змінюється від sp^2 до sp^3 , що створює значні деформації в геометрії, а отже, і у структурі енергетичних зон. Як результат, відбуваються значні зміни електронних, оптичних та механічних властивостей графена [101]. На відміну від ковалентної функціоналізації, нековалентна функціоналізація графена з різними хімічними видами відбувається за допомогою електростатичних або ван дер Ваальсових взаємодій [102-103], у результаті яких зміна структурної геометрії нековалентно функціоналізованого графена є незначною.

Нековалентна функціоналізація графенових шарів може бути реалізована легуванням з частковим перенесенням заряду [104]. При такому підході функціоналізація графену різними органічними сполуками, полімерами або неорганічними матеріалами досягається двома способами: рідкофазним та парофазним [105]. Рідкофазні підходи були використанні для функціоналізації графенових шарів органічними сполуками [106-112]. У цьому підході функціоналізація графену відбувається під час занурення чи вливання розчину, що містить цільовий матеріал. Після занурення або випадання в осад зразка хімічні об'єкти, що знаходяться в розчині, поступово адсорбуються на поверхні графенових шарів і утворюють з'єднання за рахунок ван дер Ваальсових взаємодій. Наприклад, функціоналізація моношару графену 4-бромбензол діазонієм відбувається за допомогою ван дер Ваальсової взаємодії бромфенільних груп. Тут прищеплення бромфенілу ініціює провідність р-типу не тільки в моношарі, але й в бішарі графена [113].

Функціоналізація графенових моношарів за допомогою відповідних полімерів є альтернативою подолання зчеплення графенових моношарів у розчинниках [114-120]. Це суттєво збільшує потенційне застосування одношарового графену. У цьому процесі функціоналізатор не лише мінімізує зв'язувальні взаємодії між графеновими шарами, але й збільшує міжфазну взаємодію між графеном та функціоналізованим полімером завдяки наявності великої кількості функціональних груп у полімерних ланцюгах [121]. Функціоналізовані полімерами графенові шари мають чудові біосенсорні характеристики [122], а функціоналізовані нітрилотріоцтовою кислотою, подрібненим поліпіролом або піреном, демонструють значне підвищення ефективності роботи SPR-датчиків [123].

Функціоналізація графенових шарів наноструктурами неорганічних матеріалів, таких як золото, срібло, олово, платина, паладій, оксид цинку, оксид титану, оксид міді та дисульфід молібдена – була досягнута за допомогою рідкофазного та парофазного підходів [124-128]. Наприклад, графенові шари функціоналізовані наноструктурами із золота були реалізовані за допомогою рідкофазного підходу та використані як каталізатор при електрокаталізі оксиду азоту [129], електрохімічного детектора оксиду азоту [129] та біосенсорів [130]. Аналогічно, функціоналізований оксидом цинку за допомогою ультразвукового розпилювального піролізу графен демонструє збільшену ємність з відмінними оборотними характеристиками зарядки та розрядки [131].

Ковалентна функціоналізація моношарів графену шляхом приєднання різних функціональних груп до поверхні та країв графенових моношарів стала предметом багатьох досліджень [132-135]. При взаємодії функціональної групи з поверхнею графена генеруються радикали, які реагують з атомами вуглецю, що змінює sp^2 гібридизацію на sp^3 , як обговорювалося вище. Помітно, що ковалентна функціоналізація графенових моношарів значно підвищує розчинність, а також перешкоджає зчепленню моношарів. Крім того, вона змінює електричні, магнітні, оптичні та

поверхневі властивості моношарів графена, і, як результат, потенційні можливості застосування графенових моношарів.

Останніми роками були розроблені два типові підходи для налаштування властивостей графенових моношарів шляхом ковалентної функціоналізації з контрольованими концентраціями допінгу, а саме додавання неорганічних елементів, таких як азот, водень, фтор, хлор тощо та органічних сполук, як фенільні радикали, шляхом діазо-з'єднання, йодонієве сполучення, алкілування, циклічне дидиціювання [136].

Функціоналізація графену неорганічними елементами шляхом гідрогенізації [137-138], оксигенації [139-140] та нітрогенації [141-142] отримала неабияку увагу завдяки їх сильному впливу на фізичні та хімічні властивості графена. Як результат, були реалізовані нові функціональні можливості графенових моношарів.

Після приєднання атомів водню до площин графенових моношарів утворюється нова сполука – графан. Процес супроводжується м'яким зміщенням хмар π - π зв'язків та зміною гібридизації атомів вуглецю від sp^2 до sp^3 . Як результат – відкриття енергетичної зони між валентною зоною та зоною провідності [143-149]. Гідрогенізовані моношари графену демонструють посилену провідність р-типу та різні фізичні властивості, серед яких, зменшення кута між атомами С ($120^\circ \rightarrow 109,5^\circ$) та збільшення довжини С-С зв'язку ($0,142 \rightarrow 0,154 \pm 2$ нм). Під час збільшення концентрації легуючих іонів водню поступово підвищується електричний опір, а при переході від напівметалічного графена до напівпровідника знижується рухливість дірок. У результаті спостерігається значне збільшення величини забороненої зони [150].

У разі функціоналізації на основі водневої плазми гідрогенізація моношарів графена відбувається виключно тоді, коли частота плазми знаходиться у межах кілогерців (кГц). Крім того, при фіксованій частоті плазми якість графенових шарів поступово знижується зі збільшенням навколишньої температури. З іншого боку, гідрогенізовані моношари

графену виявляють зворотну хімічну реакцію внаслідок дегідрогенізації при температурі відпалу 450°C, як правило, в атмосфері аргону [151]. Тому, гідрогенізовані моношари графену з добре контрольованими концентраціями допінгу (тобто магнітними, металевими, напівпровідниковими та ізолюючими функціями) можуть бути прийняті для виготовлення пристроїв різних типів.

Функціоналізація графенових моношарів різними хімічними видами не тільки посилює їх фізичні властивості, але й полегшує прийняття або адсорбцію різних гетероатомів [152-153]. Функціоналізація графенових моношарів фтором набула значного значення через високу електронегативність фтору та здатність закріплюватися на поверхні атомів вуглецю. Хімічно реактивні атоми фтору значно покращують функціональність поверхні графенових моношарів, а також змінюють оптичні, структурні та транспортні властивості. Наприклад, фторовані моношари графену з покриттям 6-7% полегшують виготовлення конформної плівки Al_2O_3 товщиною 15 нм без деградації в нижньому шарі та призводять до поліпшення мобільності носіїв ~10-25% [154]. На практиці фторовані моношари графену отримують шляхом впливу на них ксенон дифтором (XeF_2). Використовуючи аналогічний підхід, був одержаний фторований моношар графену з найвищим покриттям 24% при 120 °C за 48 год. Такі фторовані зразки мають сильну залежність електричного опору від температури в районі точки Дірака через стрибкову провідність крізь локалізовані стани [155]. У порівнянні з чистими моношарами графену односторонньо фторовані графенові моношари з покриттям 25% мають більшу оптичну прохідність та високий опір (шостого порядку) [156]. Також фторовані графенові шари, отримані нагріванням суміші графенових шарів та XeF_2 при 350 °C протягом 1 та 5 днів в інертній атмосфері, мають сильніші інфрачервоні зони з покращеною прохідністю [157], ймовірно, через утворення C-F зв'язків. Унаслідок цього, фторовані графенові шари демонструють велику заборонену зону 3,8 eV [158], яку можна помітити у

ближньому спектрі рентгенівської абсорбційної спектроскопії шарів, а також спектрах фотолюмінісценції [157].

Функціоналізація моношарів графена хлоруванням привертає особливу увагу, оскільки приєднання атомів хлору відбувається за допомогою різних хімічних зв'язків. Так, теорія функціоналу електронної густини із перших принципів припускає, що взаємодія атомів хлору з графеном сильно відрізняється від взаємодії водню, кисню, азоту та фтору [158]. У повністю хлорованих моношарах графена передбачено відкриття забороненої зони між валентною та зоною провідності, що становить приблизно 1,21 еВ. Успішно розроблені хлоровані моношари графену за допомогою фотохімічного хлорування [159], хлорування на основі плазми [160] та вибіркового хлорування на ділянці [161] при різному відсотку покриття хлором. Наприклад, було отримано майже 8%-ве хлорне покриття за допомогою фотохімічного хлорування при освітленні $1,4 \text{ Вт}\cdot\text{см}^2$, де опір шарів збільшився більш ніж на 4 порядки, а рухливість носіїв зменшилася з 5000 до $1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [159]. За такого підходу високохлоровані графенові моношари демонструють невелику заборонену зону діапазоном близько 45 меВ.

Найвищий рівень покриття хлором ($\sim 45\%$) на моношарах графену без особливої деградації рухливості носіїв ($\sim 1535 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) досягнуто методом хлорування на основі плазми [162]. Функціоналізація графену хлоруванням спричиняє значне зміщення положення піків Рамана, що вказує на генерацію дірок у моношарах графена за рахунок вилучення електронів сильно електронегативними атомами хлору [163]. У результаті хлорування точка Дірака на пристроях ПТ, розроблених на основі функціоналізованих моношарів графену, зміщується в бік позитивної напруги та збільшує провідність. Ці функціоналізовані графенові моношари демонструють більш високу густину дірок та дещо знижену рухливість носіїв – $1,2\cdot 10^{13} \text{ см}^2$ та $1535 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ відповідно. Помітно, що допінгову концентрацію атомів хлору можна легко відрегулювати шляхом налаштування напруги зміщення або часу витримки [162].

1.3.2. Функціоналізація двовимірних напівпровідникових матеріалів молекулами

На відміну від звичайних методів легування, застосовуваних для неорганічних об'ємних напівпровідників, легування 2Д матеріалів може відбуватися за допомогою переносу заряду або дипольних взаємодій. Легування шляхом переносу заряду в основному залежить від відновлювально-окислювального потенціалу молекул відносно рівня Фермі, тоді як молекули на поверхні 2Д матеріалів з дипольними взаємодіями створюють електричне поле, що модулює локальну густину електричного заряду [164]. Молекули з донорними та акцепторними електронними групами, а також молекули, що представляють головну полярну групу, з метою налаштування густини зарядів були успішно адсорбовані як легуючі домішки на поверхні 2Д матеріалів [165-167]. Загалом, конструювання взаємодії між молекулами та 2Д матеріалами знизу вгору є розумним способом розширення функціональності останніх компонентів. Цей результат може бути досягнутий, якщо скористатися майже необмеженими ступенями свободи, які пропонуються хімічним складом, щодо проектування та синтезу молекул, що об'єднують конкретні функціональні групи. Однією цікавою характеристикою, яка може бути запрограмована в молекулах та їх поєднаннях, є здатність реагувати на зовнішні подразники (опромінення світлом, зміна рН, електрохімічні подразники, магнітні поля тощо) при зміні їх стану. Важливо, що кожен стан проявляє чітко визначені фізичні та хімічні властивості, які в свою чергу можуть бути використані для налаштування властивостей 2Д матеріалів [164].

Наприклад, такі сполуки як 1,1'-добензил-4,4'-біпіридиній дихлорид (BV) [168-170], нікотинамід-аденіну динуклеотид (NADH) [171], поліетиленімін (PEI) [172], калій (K) [173] та трифенілфосфін (PPh₃) [174,175] мають негативний відновлювальний потенціал, що призводить до перенесення електронів на 2Д-матеріали та відповідного явища n-легування у

таких 2D матеріалах, як графен, MoS_2 , WSe_2 та діеленід ренію (ReSe_2). Карбонат цезію (Cs_2CO_3) був використаний для n-легування MoS_2 , оскільки низька робоча функція Cs_2CO_3 полегшила передачу електронів із Cs_2CO_3 до MoS_2 [176]. На противагу цьому 2,3-дихлор-5,6-діціанобензокінон (DDQ) [177], хлорид золота (AuCl_3) [169-170], 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетраціанохінодіметан (F_4TCNQ) [171-172] та 7,7,8,8-тетраціанохінодіметан (TCNQ) [171] як легуючі домішки спричинили легування p-типу через їх позитивний потенціал відновлення. Крім того, NO_2 також використовувався як легуюча домішка p-типу для 2D-матеріалів, в цьому випадку електрони перейшли з WSe_2 до NO_2 через його сильну окислювальну здатність [178]. Ефект p-легування спостерігався також при осадженні триоксиду молібдену (MoO_3) на MoS_2 . Рівень Фермі та зона провідності MoO_3 нижче ніж у MoS_2 , що забезпечує перехід великої кількості електронів у MoO_3 [179]. Легування за рахунок перенесення поверхневого заряду досягалося за допомогою спінового покриття (BV, DDQ, AuCl_3 , F_4TCNQ), краплевого лиття (NADH, TCNQ, F_4TCNQ), потоку газу (K, NO_2), осадження (Cs_2CO_3 , MoO_3) на 2D зразки матеріалу або занурення (AuCl_3 , PPh_3) зразків у розчин. Зокрема, MoS_2 та WSe_2 легували до виродженого рівня носіїв заряду за допомогою BV, AuCl_3 , K та NO_2 [180].

Однією з найбільш використовуваних молекул для розуміння та вивчення впливу допінгу молекул на властивості MoS_2 є бензил віологен (БВ). У роботі [181] вивчали конфокальні спектри поглинання для легованих та нелегованих зразків MoS_2 . У цьому дослідженні автори використовували БВ для індукування легування n-типу в MoS_2 . Стійкий до повітря бензил віологен адсорбується на поверхні декількох шарів MoS_2 , що призводить до стабільного легування переносу заряду. Легування шляхом переносу заряду між молекулами БВ та MoS_2 досліджували використовуючи функціоналізований MoS_2 у ПТ та Раманівську спектроскопію функціоналізованого MoS_2 . Після незначного легування молекулами БВ MoS_2 не показували типової ПТ-залежності струму від напруги на затворі.

Сильніше легування MoS₂ молекулами БВ привело до появи слабкого впливу затворної напруги та підвищенню густини струму. Пристрої легованого MoS₂ зберегли спостережувані характеристики ПТ з мінімальними змінами навіть після 9 днів відповідного впливу. Зворотна функціоналізація MoS₂ шляхом занурення пристроїв у толуол призводить до зменшення залежності струму від напруги на затворі. Це показує, що молекули БВ на MoS₂ утворюють стійкі до повітря комплекси перенесення заряду, які розпадаються при зануренні шарів MoS₂ в толуол. Раманова спектроскопія, проведена для MoS₂, функціоналізованим БВ, показала зміщення мод вібрацій у бік менших хвильових чисел порівняно з нефункціоналізованим MoS₂ внаслідок високої концентрації електронів. Ці дослідження дозволяють припустити, що фізично адсорбовані молекули БВ потенційно можуть використовуватися для повітрязахисної та зворотної функціоналізації кількешарового MoS₂ [182].

Бензил-віологен був також використаний для перенесення поверхневого заряду при легуванні *n*-типу кількешарового чорного фосфорену (ЧФ). На підставі відомих відновлювально-окислювальних потенціалів для БВ [183] (-0,79 V відносно стандартного водневого електроду (СВЕ) для БВ⁰/БВ⁺ та -0,30 V відносно СВЕ для БВ⁺/БВ²⁺, відповідно), та положенню мінімуму зони провідності (МЗП) і максимуму валентної зони (МВЗ) для об'ємного ЧФ [184]. На рис. 1.8 (а) зображена енергетична структура кількешарового ЧФ та БВ. Незважаючи на те, що МВЗ та МЗП у кількешаровому ЧФ будуть відрізнятися від моношару ЧФ (заборонена зона кількешарового ЧФ є вужчою, ніж моношарового ЧФ), відновлювальні потенціали БВ знаходяться на вищому енергетичному рівні, ніж МЗП кількешарового ЧФ.

У результаті рівень Фермі зміщується до мінімуму зони провідності, а плоска зона з'являється трохи нижче рівня Фермі після легування молекулами БВ. Плоскі зони можуть діяти як донорські стани в легованій БВ системі фосфорену, як показано на рис. 1.8 (б). Крім того, для досягнення глибшого розуміння електронних властивостей фосфорену, легованого БВ,

автори [185] також визначили відповідний профіль електронної густини на максимумі валентної зони (МВЗ) та донорного стану одношарового фосфору, легованого БВ, як показано на рис. 1.8 (в) та (г), відповідно. Ефективний електронний перенос та неглибокий донорний рівень вказують на те, що БВ, як типова донорська добавка в фосфоревої системі, може утворювати напівпровідник *n*-типу.

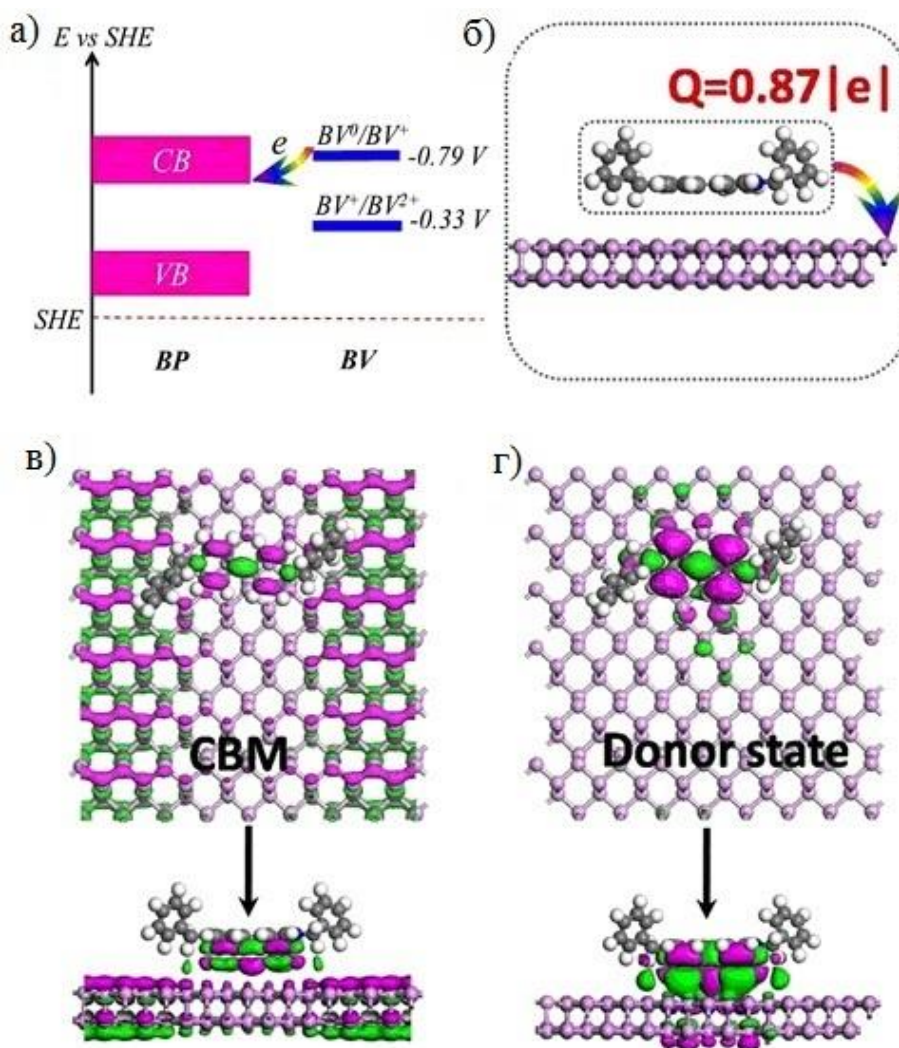


Рис. 1.8. Механізм хімічного легування чорного фосфору *n*-типу: Відносне вирівнювання зони молекули БВ та фосфору, що відповідає стандартному водневому електроду (СВЕ) (а); Кількість заряду, перенесена з молекули БВ на фосфорен. Профіль електронної густини, що відповідає мінімуму зони провідності (МЗП) та донорному стану моношару фосфору легованого БВ (б); Парціальна густина заряду, що відповідає мінімуму зони провідності (в) і донорний стан моношару фосфору легованого БВ (г) [185]

1.3.3. Функціоналізація електронних властивостей двовимірних напівпровідникових матеріалів механічними впливам

У загальному випадку введення деформації у 2Д матеріал як і в тривимірний – це процес введення механічної енергії в систему. У межах пружної деформації ця енергія зберігається всередині матеріалу і призводить до нерівноважного стану, що спричиняє низку змін у його основних властивостях. При перевищенні межі пружності енергія може вивільнитися за допомогою реконструкції атомів, фазового переходу або руйнування. З атомної точки зору, тиск змінює вихідний стан атомного зв'язку, подовжуючи або скорочуючи відстань хімічних зв'язків і змінюючи симетрію решітки. У результаті цього електронна структура матеріалу змінюється і в свою чергу зазнає великих змін ряд фізичних властивостей [186]. Отже, деформаційна інженерія – це простий та універсальний підхід до функціоналізації властивостей матеріалів, оскільки її вплив надається безпосередньо на атомну структуру.

У тривимірних системах деформацію можна легко ввести в основний матеріал шляхом розтягу або стиснення матеріалу [187]. У 2Д системах важко застосовувати деформацію безпосередньо на матеріалі, оскільки вони не можуть стабільно існувати, якщо не прикріплені до підкладки [1]. Деформація може бути контрольовано застосована до 2Д систем за допомогою спеціальних методів, а саме: деформування підкладки, створення зморшок, використання підкладки з візерунком, деформація вільно підвішеного шару, невідповідність решіток, стиснення поза площиною (рис. 1.9) [186].

Однією із реакцій 2Д матеріалів, викликаних тиском, є зсув в спектрі Рамана [188, 189]. Як правило, деформація розтягування індукує червоний, тоді як деформація стиснення – синій зсув у раманових площинних коливальних модах (рис. 1.10 б). Показано, що при одноосьовій деформації розтягування G-пік Рамана для графена дає червоний зсув [190]; а при

двоосьовій деформації – синій зсув [191]. На відміну від двоосьової, одноосьова деформація є анізотропною, тому гексагональна симетрія у двовимірних матеріалах порушується. У результаті деякі моди Рамана, пов'язані з високою симетрією 2Д матеріалів, будуть розходитись під великим одноосьовим тиском. Проте, коли двоосьовий тиск застосовується в моношарі MoS_2 , E_{2g} -мода залишається симетричною [189].

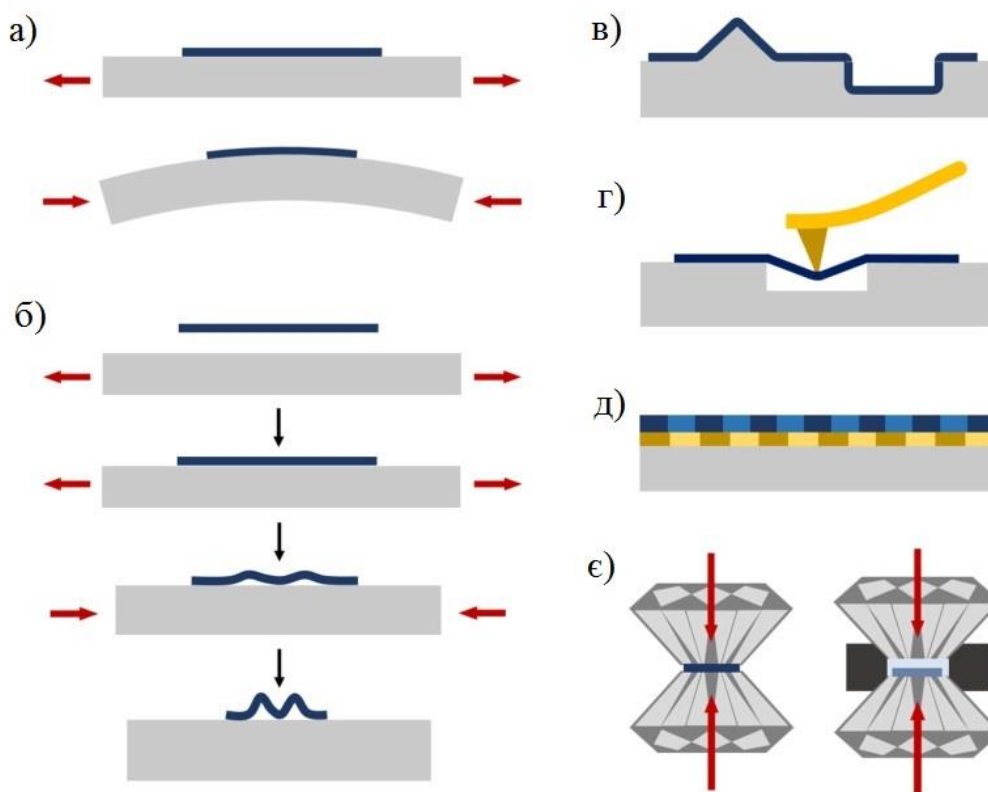


Рис. 1.9. Принципова схема методів введення деформацій у 2Д матеріали: деформування підкладки (а); створення зморшок (б); використання підкладки з візерунком (в); деформація вільно підвішеного шару (г); невідповідність решіток (д); стиснення зовнішніми впливами (зліва: одноосьовий тиск; праворуч: гідростатичний тиск) (є) [186]

Наприклад, деформаційна інженерія є ефективним керованим способом відкриття забороненої зони у графені. Розрахунками із перших принципів було спрогнозовано, що 1% одноосьовий тиск на графен може створити заборонену зону величиною 300 меВ [190]. Тоді як деформація зсуву може спричинити відкриття забороненої зони величиною до 4 еВ, а комбінація

зсуву та одноосьового тиску може відкрити заборонену зону величиною до 6 еВ [192]. Періодичний тиск графену, спричинений візерунком підкладки, теж призводить до відкриття забороненої зони [193].

Теоретичні роботи показали, що деформація стиснення у 2Д напівпровідниках призводить до збільшення забороненої зони (рис. 1.10 а), тоді як деформація розтягування – до зменшення [194]. Крім того, при застосуванні тиску відбувається перехід з прямої у непряму заборонену зону 2Д ДХПМ (рис. 1.10 б (вставка)) [195]. Двоосьова деформація стиснення може викликати зсув синьої лінії ФЛ до 100 меВ в одношаровому MoS₂ на відсоток відносної деформації [196], тоді як одноосьова деформація розтягу може викликати зсув червоної лінії ФЛ в одношаровому MoS₂ [197]. Неоднорідний тиск в одношаровому MoS₂, що досягається за допомогою розтягування гнучких пристроїв, призводить до згинання зони. Зарядова поляризація, викликана тиском (також відома як п'єзоелектричний ефект), змінює бар'єр Шотткі на границі розділу та, тим самим, генерує електричний відгук на тиск [198].

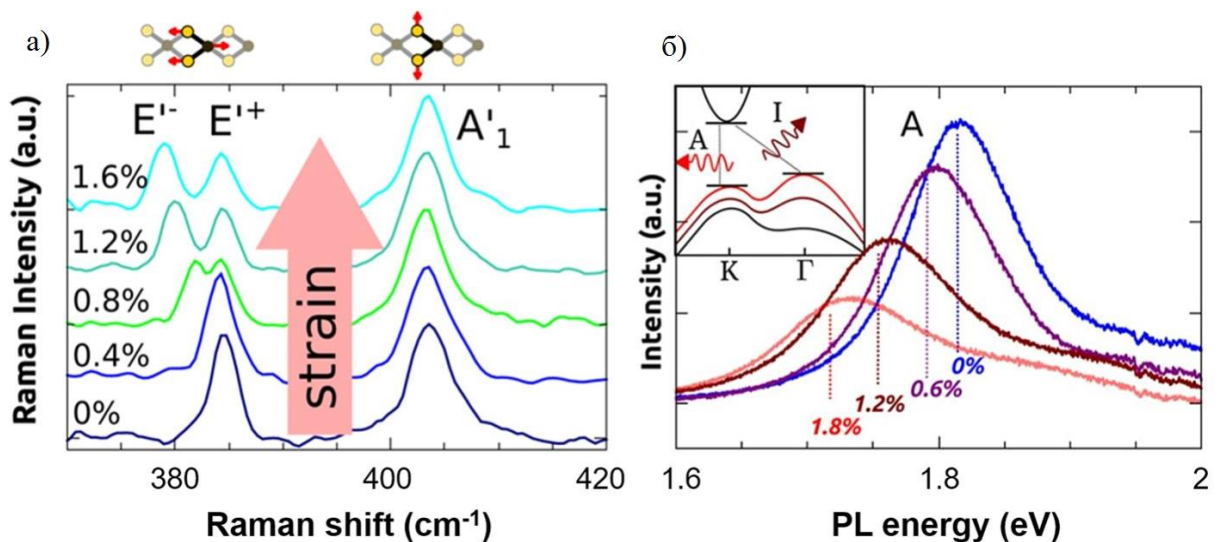


Рис. 1.10. Інженерія заборонених зон моношару MoS₂: еволюція спектрів Рамана зі збільшенням деформації (а); спектри фотолюмінесценції під різними одноосьовими деформаціями розтягу (вставка показує перехід забороненої зони із прямої в непряму під дією тиску) (б) [186]

Висновки до розділу 1

2Д матеріали є центральною темою наукових досліджень з моменту відшарування графену. 2Д матеріали мають специфічно організовану поверхню, яка дає змогу структурі їх енергетичних зон реагувати на зовнішні збурення та речовини. Прорив 2Д матеріалів викликає необхідність не лише експериментально характеризувати та розуміти ці високоякісні та хімічно стійкі матеріали, а й маніпулювати цими шаруватими високоупорядкованими структурами, контролювати їх, інтегрувати у сучасні пристрої та технології.

Сімейство 2Д матеріалів класифікується на п'ять типів: (1) графен та його аналоги, елементарні 2Д матеріали; (2) триатомні дихалькогеніди перехідних металів із загальною стехіометричною формулою MX_2 ; (3) 2Д карбіди перехідних металів та нітриди, загальна стехіометрична формула яких M_{n+1}X_n ; (4) 2D оксиди або гідроксиди; (5) 2Д органічні матеріали.

2Д матеріали мають різні електричні та оптичні властивості залежно від їх хімічного складу, кристалічних структур, кількості шарів та послідовності їх укладання.

Поліпшення властивостей 2Д матеріалів є важливим кроком для реалізації їх багатофункціональних застосувань. Проводяться різні підходи до модифікації властивостей 2Д матеріалів, у більшості випадків це ковалентна або нековалентна функціоналізація поверхонь та механічні впливи.

РОЗДІЛ 2. ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ ДВОВИМІРНИХ СТРУКТУР ІЗ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ

2.1. Формалізм функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів

Метод функціоналу електронної густини є складовою групи методів із перших принципів, інакше – *ab initio*, які дозволяють, базуючись на характеристиках кристалічної структури, розрахувати фізичні та хімічні властивості об'єктів без використання емпіричних даних.

На початковому етапі аналізу кристалічної структури використовується наближення Борна-Оппенгеймера. Виходячи зі співвідношення мас ядер і електронів, вважають, що ядра залишаються нерухомими, а електрони рухаються у деякому нерухомому ефективному потенціалі, який створюється нерухомими ядрами та іншими електронами.

Далі обираються взаємодії, які будуть використовуватися у розрахунках. У більшості випадків розгляд відбувається у межах нерелятивістської квантової механіки, а релятивістські ефекти, які пов'язані з рухом електрона, такі як залежність маси електрона від швидкості його руху, спин-орбітальні та спин-спінові взаємодії, враховують у вигляді поправок. Вигляд гамільтоніану та кількість електронів містять всю необхідну інформацію про систему.

Вихідна задача зводиться до розв'язку рівняння Шредінгера для багатоелектронної системи, проте точне рішення такого рівняння можливе лиш для деяких модельних багатоелектронних систем, таких як фермі-частинки з короткодіючою взаємодією та ланцюги спінів, що взаємодіють. Тому застосовується низка додаткових методів.

Так, за методом Хартрі-Фока рівняння Шредінгера системи [199]:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

де E - повна енергія системи; \hat{H} - повний гамільтоніан, що містить кінетичну енергію електронів і ядер системи, електрон-електронну, ядерну та електрон-ядерну взаємодії; Ψ - хвильова функція системи, що залежить від спінових та просторових координат усіх ядер і електронів. Для можливості подальших розрахунків необхідно скористатися наближенням Борна-Оппенгеймера. Оскільки маса ядра значно більша маси електронів, рух електронів вважається незалежним, а повна хвильова функція системи має вигляд:

$$\Psi(q, Q) = \chi(Q)\psi(q, Q), \quad (2.2)$$

де $\chi(Q)$ - хвильова функція ядерної підсистеми, $\psi(q, Q)$ - хвильова функція електронної підсистеми, що є розв'язком рівняння Шредінгера для електронів при фіксованому положенні ядер:

$$\hat{H}_e \psi(q, Q) = E(Q)\psi(q, Q), \quad (2.3)$$

Гамільтоніан електронної підсистеми знаходиться з повного гамільтоніана, від якого віднімають доданок, що пов'язаний з кінетичною енергією ядер. Енергія електронної підсистеми залежатиме від обраної конфігурації ядер.

Наступним кроком необхідно конкретизувати вигляд хвильової функції електронної підсистеми, а саме у одноелектронному наближенні Хартрі, де кожен електрон рухається незалежно від решта електронів у деякому ефективному потенціальному полі, яке створюється ядрами та іншими електронами. Тому хвильова функція електронної підсистеми може бути представлена у вигляді добутку одноелектронних функцій (орбіталей):

$$\psi = C \prod_{i=1}^n \psi_i. \quad (2.4)$$

Проте у наближенні Хартрі є низка недоліків. Так, багатоелектронна хвильова функція не задовільняє принципу Паулі: електрони рухаються зовсім не корельовано, тобто є незалежними. Ці недоліки частково усуваються у межах наближення Хартрі-Фока. Зокрема, багатоелектронна хвильова функція подається у вигляді детермінанта Слетера, тобто стає антисиметричною відносно переміщення будь-яких пар електронів, що задовільняє принцип Паулі.

$$\psi = C \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \dots & \psi_n(1)\alpha(1) & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_n(2)\alpha(2) & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \psi_1(N)\beta(N) & \dots & \psi_n(N)\alpha(N) & \psi_n(N)\beta(N) \end{vmatrix}, \quad (2.5)$$

де N - кількість електронів, $n = \frac{N}{2}$ - кількість орбіталей. Для

ортонормованих одноелектронних хвильових функцій нормуючий множник

$C = \frac{1}{\sqrt{N!}}$. У загальному випадку, хвильова функція містить у собі лінійну

комбінацію визначників Слетера, що відповідають різним варіантам

наповнення орбіталей – електронним конфігураціям. Для замкнених

оболонки орбіталі $\psi_i(\vec{r})$ є розв'язком рівняння Хартрі-Фока:

$$\hat{f}_i \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.6)$$

Це рівняння є нелінійним відносно одноелектронної хвильової функції, що суттєво ускладнює розв'язок, тому виникає необхідність в альтернативному підході. Таким підходом є теорія функціоналу електронної густини (ФЕГ). Головною перевагою цього методу є те, що ефект кореляції можливо врахувати одразу, це дозволяє суттєво зменшити час розрахунків. ФЕГ базується на двох теоремах – Хоенберга і Кона.

Згідно з першою теоремою у основному стані густина системи взаємодіючих електронів, які знаходяться у деякому зовнішньому потенціалі, визначає цей потенціал з точністю до деякої адитивної сталої. Зміст теореми полягає в тому, що усі властивості системи взаємодіючих електронів однозначно визначаються їх густиною:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2, \quad (2.7)$$

де додавання відбувається за зайнятими станами. Зазначається тільки існування подібної взаємної відповідності, але відсутні вказівки щодо її вигляду.

У другій теоремі стверджується, що усі спостережувані фізичні величини можуть бути представлені у вигляді функціонала електронної густини, у тому чисті й енергія системи, яка має мінімум в основному стані системи. За змістом це твердження є варіаційним принципом, що сформульований в квантово-механічних термінах [200].

Подамо повну енергію системи у вигляді функціонала електронної густини. Гамільтоніан системи, що складається з N електронів та n йонів, у наближенні Борна-Оппенгеймера має вигляд:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} + \sum_{j>i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n \frac{Z_k}{r_{ik}}, \quad (2.8)$$

де $\sum_k^n \frac{Z_k}{r_{ik}} = V_{ext}(\vec{r}_i)$ - зовнішній потенціал, що характеризує взаємодію електронів і ядер;

$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, \vec{r}_i - радіус-вектор i -того електрона;

Δ_i - оператор Лапласа, що здійснює диференціювання за координатами i -того електрона.

Вираз (2.8) записано в атомній системі одиниць, у якій:

$$\begin{aligned} \hbar &= 1; \\ e &= 1; \\ m_e &= 1; \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} &= 1, \end{aligned} \quad (2.9)$$

де \hbar – редукована стала Планка;

e – заряд електрона;

m_e – маса електрона;

ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму.

Подіявши \hat{H} на $\rho(\vec{r})$ та обравши як повний набір спостережуваних операторів гамільтоніан та оперетор імпульса, маємо:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.10)$$

де $T[\rho(\vec{r})]$ - функціонал кінетичної енергії електронів;

$U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ - функціонал енергії взаємодії електронів;

$\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} = V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ - функціонал енергії взаємодії електронів та ядер.

У такій формі легко бачити, що усі властивості системи визначаються виключно електронною густиною.

Функціонал енергії взаємодії електронів $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ поділяють на функціонал енергії Хартрі $E_H[\rho(\vec{r})]$ та обмінно-кореляційний функціонал, що враховує багаточастинкові ефекти:

$$U_{ee}[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.11)$$

$$\text{де } E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'.$$

Таким чином, вираз (2.10) має вигляд:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.12)$$

Варіюванням функціонала (2.12) з урахуванням умови нормування $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ отримуємо рівняння Кона-Шема [201, 202]:

$$\left(-\frac{\Delta_i}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.13)$$

де $V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}(\vec{r})$ - деякий ефективний

самоузгоджений потенціал, $\psi_i(\vec{r})$ - одночастинкові хвильові функції, що описують рух електронів у потенціалі V_{eff} .

Однією з основних проблем теорії функціоналу електронної густини є відсутність аналітичного виразу загального вигляду для обмінно-кореляційного функціонала (за виключенням систем без взаємодії). У зв'язку з цим існують різні наближення [203].

У межах наближення локальної густини обмінно-кореляційний функціонал дається виразом:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.14)$$

де $\varepsilon(\rho)$ - обмінно-кореляційна енергія однорідного електронного газу з густиною ρ . Таким чином, значення обмінно-кореляційної енергії у даній точці визначається виключно значенням електронної густини у цій самій точці.

Після визначення явного виду обмінно-кореляційного функціоналу необхідно обрати базис у просторі електронних станів, подавши шукані електронні хвильові функції у вигляді лінійної комбінації базисних функцій з деякими функціональними коефіцієнтами. Як базисні, наприклад, можна обрати плоскі хвилі, лінеаризовані плоскі хвилі, приєднані плоскі хвилі, ортогоналізовані плоскі хвилі та інші. При цьому відомо, що кількість базисних функцій гамільтоніану безпосередньо впливає на час розрахунку власних значень, а саме, цей час пропорційний кубу числа базисних функцій. Цього можна досягти, якщо обрати базисні функції якомога близькі до власних хвильових функцій електронів у досліджуваній структурі. Базис для розкладання можна обрати у вигляді набору плоских хвиль. Тим не менш, використання такого базису без будь-яких модифікацій не є ефективним, оскільки необхідно використовувати кількість плоских хвиль порядку 10^5 - 10^6 .

Ідея псевдопотенціального підходу полягає у «згладжуванні» хвильових функцій електронів поблизу атомного ядра. При цьому розглядаються тільки валентні електрони, оскільки переважна більшість фізичних властивостей систем визначаються поведінкою саме валентних електронів. Так як хвильові функції основних електронів не змінюються при зміні оточення атома, тобто залишаються такими ж як і у вільному атомі, то ці електрони можна не враховувати і вважати, що їх вплив обмежуються зміною ефективного заряду йона. Тому потенціал взаємодії електронів та йонів замінюється більш слабким потенціалом, який на відстанях більших за деяке r_c є первинним йонним потенціалом, а на менших відстанях – замінюється на більш гладкий [204]. Саме це зумовлює суттєве зменшення кількості базисних функцій, у

результаті чого розв'язок на відстанях менших r_c значно спрощується. Нехай $V(\vec{r})$ - деякий ефективний самоузгоджений потенціал. Рівняння Шредінгера, яке повинні задовільняти хвильові функції валентних електронів, має вигляд:

$$-\frac{\Delta}{2}\psi^v + V(\vec{r})\psi^v = \varepsilon_v\psi^v(\vec{r}). \quad (2.15)$$

Подібному рівнянню повинні задовільняти і хвильові функції остовних електронів:

$$-\frac{\Delta}{2}\phi^c + V(\vec{r})\phi^c = \varepsilon_c\phi^c(\vec{r}). \quad (2.16)$$

Як базисні функції пропонується використовувати ортогоналізовані плоскі хвилі – хвилі, що попередньо ортогональні остовним хвильовим функціям. Рівняння ортогоналізованих плоских хвиль має вигляд:

$$\chi^{OPW}(\vec{k} - \vec{K}) = (1 - \hat{P})|e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}}\rangle, \quad (2.17)$$

де $\hat{P} = |\phi_{\vec{R}}^c\rangle\langle\phi_{\vec{R}}^c|$ - проекційний оператор, що проектує хвильові функції на стани остова;

$\phi_{\vec{R}}^c = \phi^c(\vec{r} - \vec{R})$ - остовна хвильова функція з центром у точці \vec{R} ;

\vec{K} - вектор оберненої решітки.

Тоді розклад за ортогоналізованими плоскими хвилями типу (17) має вигляд:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = (1 - \hat{P})\sum_{\vec{K}} a_{\vec{K}}|e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}}\rangle, \quad (2.18)$$

де $\sum_{\vec{K}} a_{\vec{K}}|e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}}\rangle = \varphi^{PS}$.

Функція φ^{PS} є гладкою як у ділянці остова, так і зовні (де $\hat{P} = 0$), до того ж зовні цієї області вона з точністю до константи дорівнює істинній хвильовій функції $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, що є головною перевагою псевдопотенціального підходу. Використовуючи формулу (2.18), рівняння Шредінгера для валентних електронів матиме вигляд:

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi^{PS} + V(\vec{r})\varphi^{PS} - \left(-\frac{\Delta}{2} + V(\vec{r})\right)\hat{P}\varphi^{PS} + \varepsilon^v\hat{P}\varphi^{PS} = \varepsilon^v\varphi^{PS}. \quad (2.19)$$

Запишемо формулу (19) у такому вигляді:

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi^{PS} + W(\vec{r})\varphi^{PS} = \varepsilon^v\varphi^{PS}, \quad (2.20)$$

де $W(\vec{r}) = V(\vec{r}) - \left(-\frac{\Delta}{2} + V(\vec{r})\right)\hat{P} + \varepsilon^v\hat{P}$ - псевдопотенціал.

Зауважимо, що оскільки хвильові функції і валентних, і остовних електронів задовільняють рівнянню Шредінгера типу (2.15), то подіючи проектуючим оператором \hat{P} на (2.15), отримаємо:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V(\vec{r})\right)\hat{P} = \varepsilon^c \left| \phi_{\vec{R}}^c \right\rangle \left\langle \phi_{\vec{R}}^c \right|, \quad (2.21)$$

Звідки псевдопотенціал може бути записаний в іншому вигляді:

$$W(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \sum_c (\varepsilon^v - \varepsilon^c) \left| \phi_{\vec{R}}^c \right\rangle \left\langle \phi_{\vec{R}}^c \right|. \quad (2.22)$$

Слід відмітити, що при виведенні рівняння (2.22) не були використані ніякі нові наближення, тому, власні значення енергії для рівнянь (2.15) та (2.20) співпадають. Також псевдопотенціал є нелокальним, оскільки залежить не тільки від координат, але й від енергії, тоді як потенціал $V(\vec{r})$ є локальним. Безумовно, це викликає суттєве ускладнення розрахунків, однак переваги, які дає використання псевдопотенціала, з легкістю переважають пов'язані з нелокальністю розрахункові витрати. Також зауважимо, що псевдопотенціал $W(\vec{r})$ є слабким відносно $V(\vec{r})$, оскільки $V(\vec{r})$ відповідає за відштовхування електронів і є від'ємним, у той час як другий член рівняння (2.22) виключно додатній. Так, Бачелет, Хаманн і Шльотер запропонували аналітичний придатний вищезначеним умовам псевдопотенціал із перших принципів, що використовується нами [205, 206].

2.2. Алгоритм розрахунку ефективних електричних зарядів у багатоатомній системі

Розрахунок інтегральних характеристик розподілу електронної густини у багатоатомних системах, а саме ефективних зарядів на атомах, широко використовується у багатьох областях фізики та хімії. Однак точне визначення цієї величини нашою проблемою: як електронну густину в просторі поміж ядрами розділити між атомами. Для методів, що використовують Muffin-tin (MT) наближення, цей розподіл відбувається звичайним чином, проте результат залежить від вибору MT-сфер і не є об'єктивною характеристикою об'єкта. Альтернативною процедурою слугує маллікенівський аналіз заселеності [207].

Ймовірність електронного розподілу в молекулі визначається функцією $\rho(\vec{r})$, до того ж нормування вимагає, щоб $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n$, де n – повна кількість електронів [208]. Для ододетермінантної хвильової функції, в якій молекулярні орбіталі представлені у вигляді лінійної комбінації N базисних функцій φ_μ , функція густини ймовірності має вигляд:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu}, \quad (2.23)$$

де $P_{\mu\nu}$ - елементи матриці густини. Згідно з Маллікеном, аналіз заселеності можна здійснити шляхом інтегрування виразу (1), тоді:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n, \quad (2.24)$$

де $S_{\mu\nu}$ - матриця інтегралів перекривання на базисних функціях, які є нормувальними, тобто $S_{\mu\mu} = 1$. Діагональні члени $P_{\mu\mu}$ характеризують повну заселеність орбіталі φ_{μ} . Сума $Q_{\mu\nu}$ недіагональних компонент виразу (2), $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ та $P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$, рівних за величиною, називається зеселеністю перекриття.

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu) \quad (2.25)$$

Зауважимо, що заселеність перекриття пов'язана з двома базисними функціями φ_μ та φ_ν , які можуть бути як на одному й тому ж атомі, так і на двох різних атомах. Тоді повний електронний заряд можна подати у вигляді суми двох частин, одна з яких пов'язана з розрізненими базисними функціями, а інша – з парою базисних функцій.

$$\sum_{\mu}^N P_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N Q_{\mu\nu} = n. \quad (2.26)$$

Таке подання електронного розподілу не завжди зручне, інколи бажано поділити повний електронний заряд на внески, які відносяться до індивідуальних базисних функцій. При цьому заселеність перекриття $Q_{\mu\nu}$ поділяється порівну між функціями φ_μ та φ_ν (ця схема поділу довільна та не єдина) і додається до кожної $P_{\mu\mu} P_{\nu\nu}$. Тоді можна розглядати заселеність атомної орбіталі φ_μ .

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}. \quad (2.27)$$

Тому повна електронна густина на атомі А має вигляд:

$$q_A = \sum_{\mu}^A \left(P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \right), \quad (2.28)$$

де додавання здійснюється за всіма функціями φ_μ на атомі А [209].

Отже, повний електронний заряд на атомі А визначається різницею $(Z_A - q_A)$, а саме:

$$q_A = Z_A - \int_{V_A} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.29)$$

де Z_A - номер атома у таблиці Менделєєва, V_A - сферичний об'єм атома А.

2.3. Використання формалізму простору імпульсів у розрахунку електронного спектра, повної енергії, механічних сил, діелектричної матриці із електронної густини основного стану багаточастинкової системи

Для неперіодичних систем, таких як кристал із дефектом, тонка плівка або кластер, проблема відсутності періодичності обходиться методом суперрешітки [210-212], в якому створюється суперкомірка, що транслюється у просторі. При моделюванні неперіодичних систем, таких як тонка плівка чи кластер, ізоляція трансльованих об'єктів один від одного забезпечується вакуумним проміжком між ними [211].

Повсюдна періодичність кристалічної (або штучної) решітки створює періодичний потенціал і таким чином накладає таку ж періодичність на електронну густину (теорема Блоха). Потенціал Кона-Шема періодичної системи проявляє ту саму періодичність, що й решітка, а орбіталі Кона-Шема можуть бути записані в формі Блоха:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_i(\vec{r}, \vec{k}) \quad (2.30)$$

де \vec{k} є вектором із першої зони Бриллюена (ЗБ). Індекс i перебігає усі можливі електронні стани. Функція $u_i(\vec{r}, \vec{k})$ має періодичність просторової решітки і може бути розкладена в ряд за плоскими хвилями. Це обґрунтовує використання плоских хвиль як загальної бази, обраної нами, для розкладення періодичної частини орбіталей. Оскільки плоскі хвилі утворюють повний та ортонормований набір функцій, то використання їх для розкладення одночастинкових орбіталей має вигляд:

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0} \sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} b_j(\vec{k} + \vec{G}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}), \quad (2.31)$$

де \vec{G} є вектор оберненого простору, Ω – об'єм елементарних комірок, котрі заповнюють кристал або штучну суперрешітку у випадку неперіодичних об'єктів.

Рівняння (2.13) після Фур'є-перетворення має такий вигляд у оберненому просторі:

$$\sum_{\vec{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] b_j(\vec{k} + \vec{G}) = 0, \quad (2.32)$$

де V_{KS} – потенціал Кона-Шема:

$$V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = V_{PS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') + V_H(\vec{G}' - \vec{G}) + V_{XC}(\vec{G}' - \vec{G}). \quad (2.33)$$

V_{XC} є обмінно-кореляційним потенціалом [206]:

$$V_{XC} = \varepsilon_{XC} - r_s / 3 \frac{d\varepsilon_{XC}}{dr_s}, \quad (2.34)$$

де $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$ для неполяризованого електронного газу:

$$\varepsilon_X = -\frac{0,4582}{r_s}, \quad (2.35)$$

$$\varepsilon_C = \begin{cases} -\frac{0,1432}{1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s}, r_s \geq 1; \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020 \ln r_s, r_s < 1. \end{cases} \quad (2.36)$$

Тут r_s – радіус сфери, що припадає на 1 електрон $\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} r_s^3$.

Потенціал Хартрі можна отримати використавши формулу Пуассона:

$$V_H(\vec{G}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\vec{G})}{G^2}. \quad (2.37)$$

У загальному випадку вирази, що описують потенціали взаємодії, комплексні. Використання атомних базисів, що містять операцію інверсії в своїй групі точкової симетрії, призводить до того, що Фур'є-компоненти при розкладі всіх виразів є реальними.

Основною величиною в формалізмі ФЕГ є густина електронного заряду. Вона оцінюється на основі самоузгодженого рішення рівнянь (2.32), яке повинно виконуватися в усіх точках неприводимої частини ЗБ:

$$\rho(\vec{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_k \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{\vec{G}'} b_j^*(\vec{k} + \vec{G}' + \alpha \vec{G}) b_j(\vec{k} + \vec{G}') \quad (2.38)$$

де індекс j перебігає усі заняті стани, \vec{k} є вектором із першої ЗБ, N_T є число операцій α в точковій групі Γ атомного базису, множник 2 враховує виродженність за спіном.

Розрахункові зусилля можна скоротити, якщо використовувати метод спеціальних точок. Є різні підходи щодо вибору цих точок. Так, можна використовувати рівномірні або нерівномірні сітки точок, можна з прийнятною точністю замінити сумування за кінцевим числом спеціальних точок до однієї точки в ЗБ [213-216]. Можна обмежитися лише Γ -точкою в ЗБ, особливо це стосується штучних періодичних систем з великою суперкоміркою. Останнє можна проілюструвати наступним. Відомо, що об'єм комірки Вігнера-Зейтца в оберненому просторі (об'єм першої ЗБ) та об'єм комірки Вігнера-Зейтца в просторі кристалу пов'язані формулою.

$\Omega_{ЗБ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{комірки}}$. Якщо об'єм комірки Вігнера-Зейтца кристалу великий, що часто має місце при використанні методу суперрешітки, то об'єм ЗБ – малий, тобто, стягується у точку [211, 212].

Розподіл електронів по енергіям отримується шляхом числового обчислення похідної $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N / \Delta E$, де ΔN – кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE , із отриманого під час діагоналізації матриці Кона-Шема (2.32) одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології ФЕГ кількість зайнятих станів при $T = 0K$ визначалися половиною кількістю електронів у атомному базисі (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд [210]:

$$\begin{aligned} \frac{E_{tot}}{\Omega} = & \sum_{\vec{k}, \vec{G}, l} |\psi_l(\vec{k} + \vec{G})|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{\vec{G}^2} + \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \\ & + \sum_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{G}', l, l'} S_S(\vec{G} - \vec{G}') \Delta V_{l,s}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \psi_l(\vec{k} + \vec{G}) \psi_{l'}^*(\vec{k} + \vec{G}') + \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$+ \sum_{\vec{G}, s} S_s(\vec{G}) V_s^L(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \left\{ \sum_s \alpha_s \right\} \left[\Omega^{-1} \sum_s Z_s \right] + \Omega^{-1} \gamma_{Ewald}$$

де \vec{k} має значення із першої ЗБ, \vec{G} – вектор оберненої ґратки, $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – хвильова функція, i – позначає зайняті стани для певного \vec{k} , $\rho(\vec{G})$ є коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів, s нумерує атоми в елементарній комірці, $S_s(\vec{G})$ є структурним фактором, V_s^L є локальний (l -незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал, l – позначає квантове орбітальне число, $\Delta V_{l, \vec{r}}^{NL}$ є нелокальна (l -залежна) добавка до V_s^L , Z_s – заряд іона, γ_{Ewald} це енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від’ємному фоні.

Сила, що діє на атом s є від’ємною похідною E_{tot} по базисному вектору $\vec{\tau}_s$. Вирази, що містять неявну похідну хвильової функції, дорівнюють нулю за теоремою Хелмана-Фейнмана. Тому розрахунок сил виконується за формулою [210]:

$$\vec{F}^s = \vec{F}_e^s + \vec{F}_c^s \quad (2.40)$$

де складові електронної та іонної взаємодії відповідно:

$$\begin{aligned} \vec{F}_e^s &= i\Omega_c \sum_{\vec{G}} \rho^*(\vec{G}) \vec{G} e^{-i\vec{G}\vec{\tau}_s} v_s(\vec{G}) - \\ &- \sum_{i, \vec{G}, \vec{G}'} n_i \psi_i^*(\vec{k}_i + \vec{G}') \psi_i(\vec{k}_i + \vec{G}) (\vec{G} - \vec{G}') e^{-i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{\tau}_s} v'_{s,i}(\vec{k}_i + \vec{G}, \vec{k}_i + \vec{G}') \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} \vec{F}_c^s &= 2Z_s \sum_{s' \neq s} Z_{s'} \frac{4\pi}{\Omega_c} \sum_{\vec{G}} \left(\frac{\vec{G}}{|\vec{G}|^2} \sin(\vec{G}(\vec{T}_s - \vec{\tau}_{s'})) e^{\frac{|\vec{G}|^2}{4\eta^2}} \right) + \\ &+ 2Z_s \sum_{s' \neq s} Z_{s'} \sum_i \left(\frac{\vec{x} \operatorname{erfc}(\eta|\vec{x}|)}{|\vec{x}|^3} + \frac{2\eta\vec{x}}{\sqrt{\pi}|\vec{x}|^2} e^{-|\vec{x}|^2} \right) \end{aligned} \quad (2.42)$$

де $\vec{x} = \vec{l} + \vec{\tau}_s - \vec{\tau}_{s'}$, Ω_c – об’єм комірки на один атом, $\vec{\tau}_s$ – базисний вектор атома s у комірці, Z_s – заряд остова, \vec{l} – вектор решітки, сума по \vec{l} виключає доданок, у якому при $s = s'$ вектор $\vec{l} = 0$, η – параметр збіжності суми у функції Евальда erfc .

Лінійний відклик твердого тіла на зовнішні впливи (електричним полем, фононами та ін.) описується діелектричною матрицею. Статична діелектрична матриця кристалічної системи оцінюється із електронної структури її основного стану (зайнятих і незайнятих станів). Діелектрична матриця $\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}^{-1}(\vec{q},\omega)$ подається в оберненому просторі і залежить від хвильового вектора \vec{q} та частоти коливань збурюючого ЕМП ω . Недіагональні елементи матриці $\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}^{-1}$ визначають локальні ефекти поля. Згідно з [217] макроскопічна діелектрична функція визначається як

$$\epsilon_M(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{1}{\epsilon_{00}^{-1}(\vec{q})}, \quad (2.43)$$

Щоб отримати елементи матриці розв'язуються рівняння в оберненому просторі:

$$\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}^{-1}(\vec{q}) = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + \frac{4\pi e^2}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}) \quad (2.44)$$

де поляризованість визначається як

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}) = \sum_{\vec{G}''} A_{\vec{G}\vec{G}''}^{-1}(\vec{q}) \chi_{\vec{G}''\vec{G}'}^0(\vec{q}) \quad (2.45)$$

$$A_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}) = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0(\vec{q}) \frac{4\pi e^2}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} - \sum_{\vec{G}''} \chi_{\vec{G}\vec{G}''}^0(\vec{q}) K_{\text{xc}}(\vec{G}'' - \vec{G}') \quad (2.46)$$

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0(\vec{q}) = \frac{4}{\Omega} \sum_{c,v,\vec{k}} \frac{\langle v,\vec{k} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | c,\vec{k} + \vec{q} \rangle \langle c,\vec{k} + \vec{q} | e^{i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | v,\vec{k} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (2.47)$$

де індекси c, v, \vec{k} пробігають стани зон провідності (ЗП), валентної та Бриллюена, а обмінно-кореляційний внесок має вид:

$$K_{\text{xc}}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{\partial^2 E_{\text{xc}}}{\partial \rho(\vec{r}) \partial \rho(\vec{r}')} = \frac{dV_{\text{xc}}}{d\rho} \Big|_{\rho(\vec{r})} (\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.48)$$

Отримана діелектрична матриця є ермітовою і завдяки наявності центру інверсії модельного кристалу є симетричною. Її діагоналізація

приводить до отримання власних значень $\epsilon_n^{-1}(\vec{q})$ та власних функцій $V_n^{-1}(\vec{q} + \vec{G})$:

$$\sum_{\vec{G}'} \epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') V_n^{-1}(\vec{q} + \vec{G}') = \epsilon_n^{-1}(\vec{q}) V_n^{-1}(\vec{q} + \vec{G}) \quad (2.49)$$

Вектор \vec{q} знаходиться в межах ЗБ, а власні значення $\epsilon_n^{-1}(\vec{q})$ означають діелектричну зонну структуру.

2.4. Перевірка достовірності обчислень електронних характеристик двовимірних структур при розрахунку електричних зарядів в околі атомів

Точність комп'ютерних розрахунків визначається обраними методами та наближеннями, що застосовані у обчислювальному алгоритмі. У програмному комплексі, що використаний нами, застосовані формалізми з перших принципів (ФЕГ, псевдопотенціал із перших принципів, Фур'є-перетворення у періодичних системах, теорема Хелмана-Фейнмана, інтегрування по ЗБ, обмінно-кореляційний потенціал, тощо), які не передбачають оцінки похибки за умови їх коректного використання.

Похибки обчислення за алгоритмом неминуче виникають і пов'язуються із чисельним інтегруванням, диференціюванням, обмеженням нескінченних сум при обчисленнях обмінно-кореляційних потенціалів, інтегруванні по скінченному числу точок у зоні Бриллюена, обмеженні ітерацій самоугодження, обчисленні Фур'є-виразів фізичних величин тощо. Так, інтегрування по зоні Бриллюена замінювалося розрахунком в одній точці зони Бриллюена – Γ -точці, що обґрунтовано у пункті 2.3. Ітерації самоузгодження припинялися за умови співпадіння результатів обчислення поточної ітерації та попередньої з наперед обраною точністю, їх кількість змінювалася залежно від розраховуваного об'єкта, але, зазвичай, наші результати збігалися через 4–5 ітерацій. Обрізання кількості плоских хвиль у розкладі хвильової функції відбувалося шляхом пробних розрахунків та оцінки фізичності отриманих результатів (просторового розподілу електронної густини, величини проміжку у енергетичному електронному спектрі між останнім зайнятим станом та першим незайнятим) із загальних уявлень про модельовану наноструктуру або у порівнянні їх із результатами отриманими іншими авторами; число плоских хвиль обиралось близько 20–25 хвиль на атом у базисі. Збільшення кількості доданків у Фур'є-розкладі хвильової функції, електронної густини, тощо, ітерацій

самоузгодження, кількості спеціальних точок із зони Бриллюена швидко збільшує машинний час. Тому параметри розрахунку обиралися оптимальні.

Результати контрольних розрахунків ефективних електричних зарядів в околі атомів Н, С, Р, О, F Cl, що використовувалися у дисертації, наводяться на рис. 2.1 та табл. 2.1. Розрахунки здійснювалися за алгоритмами, що описані в пунктах 2.2-2.3.

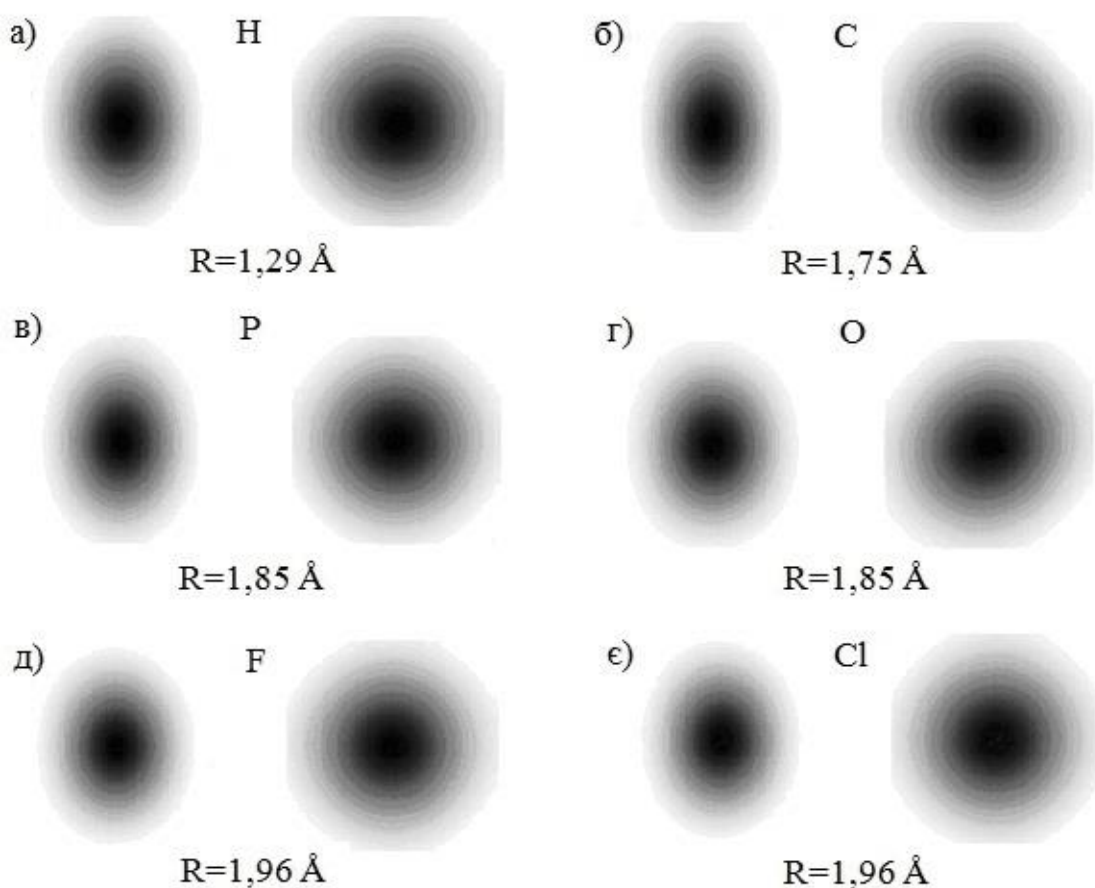


Рис. 2.1 Поперечний переріз густини валентних електронів атомів Н (а), С (б), Р (в), О (г), F (д) Cl (е) у площинах [110] та [100] (зліва направо)

Оскільки алгоритм розрахунку передбачав наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, хоча вона і представляє ізольований атом, створювалася штучна суперрешітка ромбічного типу, примітивна комірка якої представляла собою прямокутний паралелепіпед, побудований на векторах примітивних трансляцій \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . У зв'язку з цим, для зручності розрахунків кристалографічні осі спряжувалися з осями Декартової системи координат X , Y , Z . Об'єктом дослідження визначалися параметри

суперрешітки і атомного базису. Розмір примітивної комірки був обраний таким чином, щоб трансляційно повторювані окремі атоми не впливали один на одного. Кількість плоских хвиль у розкладі повної хвильової функції складала 389, інтегрування по зоні Бриллюена штучної суперрешітки замінювалася розрахунком у Γ -точці, кількість ітерацій самоузгодження складала 3 для всіх атомів. Розраховані просторові розподіли густини валентних електронів, їх перерізи, густини електронних станів та заряди в сферичному околі атомів з різним радіусом, який змінювався від значення радіусу остову, який визначається обраним псевдопотенціалом [205, 206], до значення при якому густина валентних електронів зникала з кроком $0,05 \text{ \AA}$. Ознакою обмеження області простору, що зайнята атомом, ми вважали момент, коли сумарне значення додатньо зарядженого іонного остова та від'ємно зарядженої густини валентних електронів було менше $0,2\bar{e}$. Аналізуючи та порівнюючи розраховані перерізи просторових розподілів густини валентних електронів, що зображені на рис. 2.1, значення ефективних електричних зарядів у сферичному околі атомів з різним радіусом, що наведено в табл. 2.1, з відомими з літератури [218] видно їх гарне співпадіння. Це дозволяє нам вважати, що результати всіх проведених розрахунків мають високий ступінь достовірності.

Таблиця 2.1

Значення радіусів атомів, що використовувалися у дисертації

Атом	Кількість валентних електронів	Розрахований радіус R , \AA	Ван-дер-ваальсовий радіус R_B , \AA [218]
H	1	1,29	1,2
C	4	1,75	1,7
P	5	1,85	1,9
O	6	1,85	1,4
F	7	1,96	1,4
Cl	7	1,96	1,8

Висновки до розділу 2

Наведено формалізм функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів для визначення властивостей основного стану двовимірних структур, що використано у дисертаційній роботі. Пояснено алгоритм розрахунку ефективних електричних зарядів у багатоатомній системі. Висвітлено ідею використання формалізму простору імпульсів у розрахунку електронного спектра, повної енергії, механічних сил, діелектричної матриці та макроскопічної діелектричної проникності із електронної густини основного стану багатоатомної системи.

Здійснено перевірку достовірності обчислень електронних характеристик двовимірних структур при розрахунку ефективних електричних зарядів в околі атомів H, C, O, P, F, Cl. Порівняння розрахованих значень атомних радіусів та відомих з літературних джерел фіксує їх гарне співпадіння. Це дозволяє нам вважати, що результати всіх проведених розрахунків мають високий ступінь достовірності.

РОЗДІЛ 3. ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ДВОВИМІРНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1. Локальна хімічна функціоналізація графеноподібних структур

Зміна електронних характеристик двовимірного напівметалу графена досягається функціоналізацією, що виконується різними способами, один з яких полягає в хімічній або фізичній адсорбції атомів або молекул (див. Розділ 1).

До функціоналізованих графеноподібних структур належать графан [219-222], флюорографен [222-225], хлорографен [222, 226, 227], які мають подібну між собою структуру. Графан – клас гідрогінезованих графенових структур, в якому кожен атом карбону графенового шару ковалентно пов'язаний з атомом гідрогену зв'язком типу sp^3 . Флюорографен та хлорографен мають аналогічну структуру і тип гібридизації. Атомна будова графану, флюорографену та хлорографену наводяться на рис. 3.1.

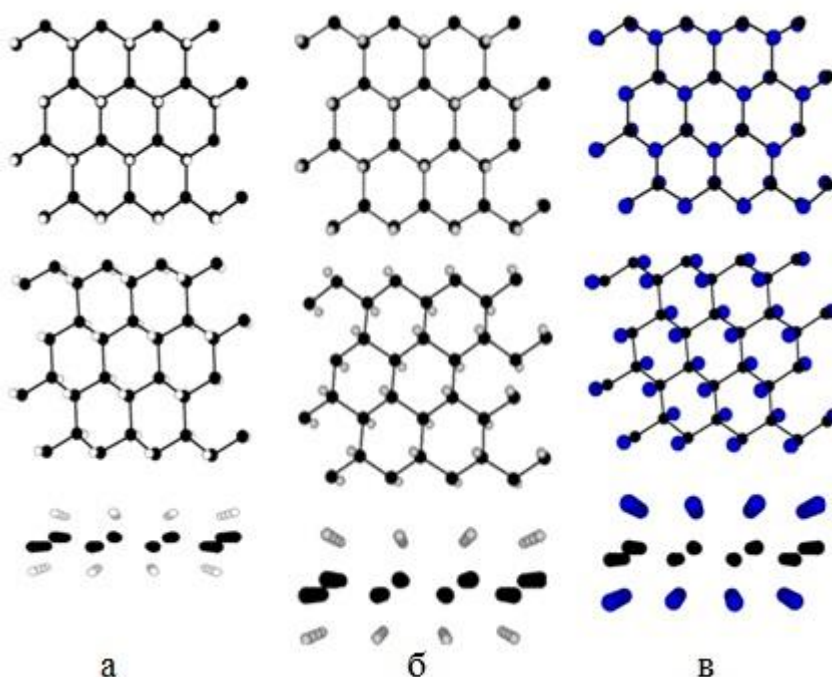


Рис. 3.1. Атомна будова графану (а), флюорографену (б), хлорографену (в) (види з різних ракурсів)

Нами пропонується принципово новий спосіб локальної функціоналізації графеноподібних структур шляхом поєднання нефункціоналізованих та функціоналізованих областей графена, сформованих за наперед спланованим малюнком в одну систему. Тобто, створюючи на листі графена певними технологічними прийомами окремі ділянки локальної адсорбції різних хімічних елементів (наприклад, водню, фтору, хлору), можна організувати структуру на спільній карбоновій основі. Подібні експериментальні поєднання нефункціоналізованого та функціоналізованого графена обговорюються у роботах [228-230].

Щодо виявлення змін в електронних характеристиках структур на основі графена, зумовлених локальною хімічною функціоналізацією, розроблялись атомні модельні об'єкти для обчислювального експерименту за алгоритмом, що описаний у розділі 2. Оскільки алгоритм розрахунку передбачав наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, спочатку створювалася штучна суперрешітка ромбічного типу, примітивна комірка якої представляє собою прямокутний паралелепіпед, побудований на векторах примітивних трансляцій a , b , c . У зв'язку з цим, для зручності розрахунків кристалографічні осі спряжувалися з осями Декартової системи координат X , Y , Z . Об'єктом дослідження визначалися параметри суперрешітки і атомного базису. У напрямку Z , перпендикулярному поверхні листа графену, розмір примітивної комірки був обраний таким чином, щоб трансляційно повторювані листи не впливали один на одного, тоді як в площині XY листи графену були або нескінченні, або кінцевих розмірів:

- 1) об'єкт 1: нескінченний лист графену, умовне позначення (C), розміри примітивної комірки: $a = 2,46 \text{ \AA}$, $b = 4,26 \text{ \AA}$, $c = 2,65 \text{ \AA}$; атомний базис містив 4 атоми C (рис. 3.2);
- 2) об'єкт 2: нескінченний лист графену, умовне позначення (CH), розміри комірки: $a = 2,52 \text{ \AA}$, $b = 4,56 \text{ \AA}$, $c = 3,18 \text{ \AA}$; базис містив 4 атоми C та 4 атоми H (див. рис. 3.2);

- 3) об'єкт 3: нескінченний лист флюорографену, умовне позначення (CF), розміри комірки: $a = 2,55 \text{ \AA}$, $b = 4,65 \text{ \AA}$, $c = 3,70 \text{ \AA}$; базис містив 4 атоми C та 4 атоми F (див. рис. 3.2);
- 4) об'єкт 4: нескінченний лист хлорографену, умовне позначення (CCl), розміри комірки: $a = 2,85 \text{ \AA}$, $b = 5,16 \text{ \AA}$, $c = 4,76 \text{ \AA}$; базис містив 4 атоми C та 4 атоми Cl (див. рис. 3.2);
- 5) об'єкт 5: двовимірна структура кінцевих розмірів графен/графан; умовне позначення (C/CH); розмір комірки $a = 13,23 \text{ \AA}$; $b = 10,58 \text{ \AA}$; $c = 5,29 \text{ \AA}$; базис містив 48 атоми, з яких 32 атоми C та 16 атомів H;
- 6) об'єкт 6: двовимірна структура кінцевих розмірів графен/флюорографен; умовне позначення (C/CF); розмір комірки $a = 13,76 \text{ \AA}$; $b = 11,11 \text{ \AA}$; $c = 6,88 \text{ \AA}$; базис містив 48 атоми, з яких 32 атоми C та 16 атомів F;
- 7) об'єкт 7: двовимірна структура кінцевих розмірів графен/хлорографен; умовне позначення (C/CCl); розмір комірки $a = 15,35 \text{ \AA}$; $b = 12,70 \text{ \AA}$; $c = 7,41 \text{ \AA}$; базис містив 48 атоми, з яких 32 атоми C та 16 атомів Cl.

Обчислення проводилося тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперрешітки.

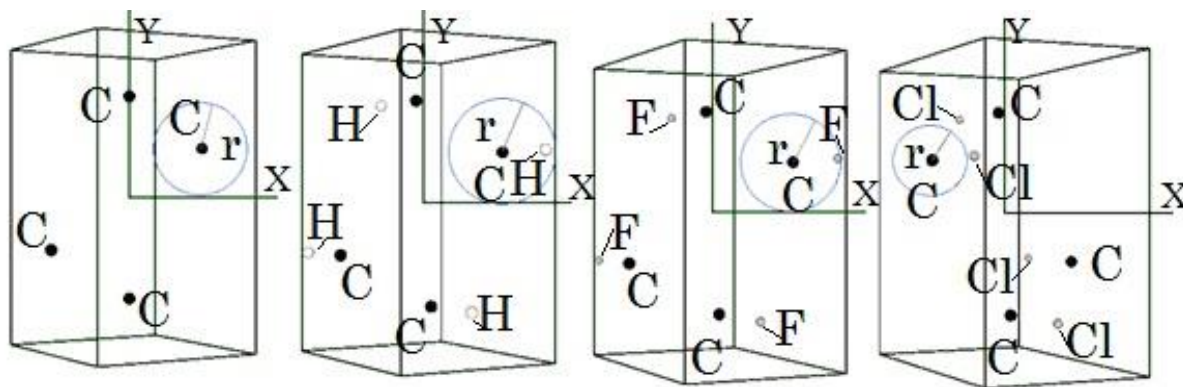


Рис. 3.2. Примітивні комірки з атомним базисом для об'єктів 1 – 4 зліва направо: графен, графан, флюорографен, хлорографен. Позначено сфери радіусом r , в яких обчислювався електричний заряд

Моделі структур (об'єкти 5 – 8) з локальною хімічною функціоналізацією шахового чергування областей графен-графан-графен-...

(з умовною назвою в межах дослідження – графен/графан), графен/флюорографен, графен/хлорографен представляли собою кінцеві атомні структури [231]. При моделюванні систем кінцевих розмірів ізоляція трансльованих об'єктів один від одного забезпечувалася вакуумним проміжком між ними. Параметри примітивних комірок обиралися більшими з метою недопущення взаємодії між атомами атомних базисів при трансляції. Примітивні комірки суперрешіток з включенням атомного базиса для об'єктів 5 – 8, що є подібними, наведені на рис. 3.3.

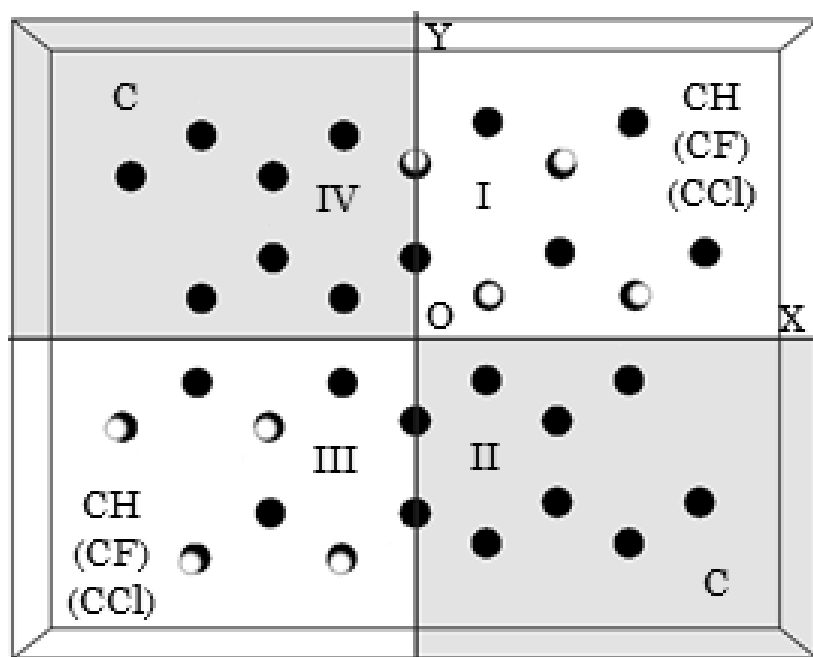


Рис. 3.3. Примітивні комірки суперрешіток з атомним базисом структур кінцевих розмірів: графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен (цифрами I, II ... позначені координатні чверті, X, Y – координатні осі)

Розраховані просторові розподіли густин валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон та заряди на атомах та на ділянках атомних модельних об'єктів, кулонівські потенціали уздовж обраних напрямків методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу з перших принципів, використовуючи авторський код [232]. Аналізуючи розраховані просторові розподіли густин валентних електронів, що зображені на рис. 3.4, була підтверджена зміна гібридизації

від sp^2 до sp^3 при функціоналізації графена атомами гідрогену, фтору, хлору. Так, на рис. 3.4 (а) розподіл густини плаский, а на рис. 3.4 (б – г) розподіл набуває тривимірних форм тетраедричної симетрії.

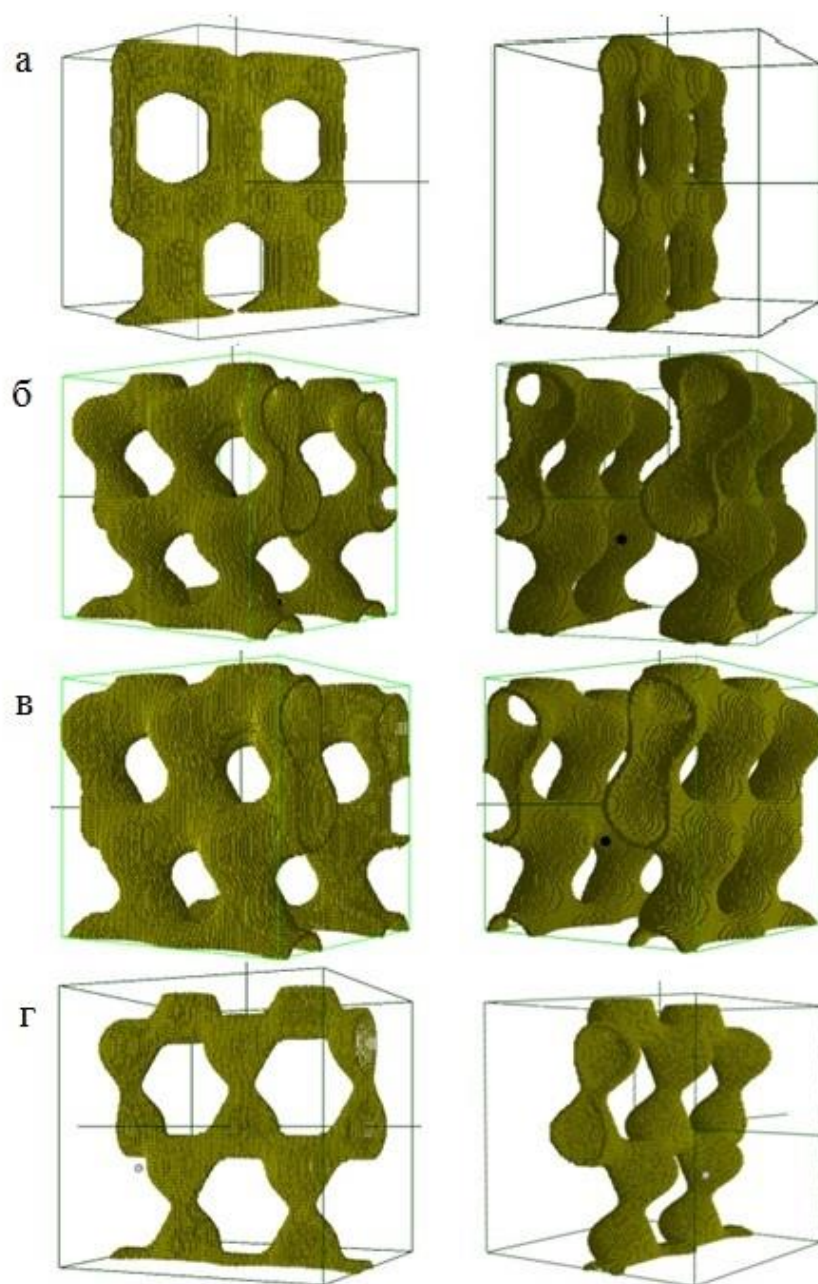


Рис. 3.4. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,5 – 0,6 від максимального у структурі: графену з sp^2 -гібридизацією атомів карбону (а); графану (б), флюорографену (в), хлорографену (г) з sp^3 -гібридизацією атомів карбону

У таблиці 3.1 наведені значення електричних зарядів на атомних остовах карбону об'єктів 1 – 4, які оцінені за формулою (2.29) в сферичному

об'ємі з центром у атомах карбонової сітки відповідних структур радіусом r , що складав половину відстані між атомами карбона (див. рис. 3.2). Електричні заряди обчислювалися в атомній системі одиниць, в якій заряд електрона дорівнює одиниці.

Таблиця 3.1.

Значення електричних зарядів в околі остовів карбону об'єктів 1 – 4

Номер атома С в базисі	Об'єкт (C)	Об'єкт (CH)	Об'єкт (CF)	Об'єкт (CCl)
1	3,373	3,853	3,742	3,162
2	3,373	3,853	3,742	3,162
3	3,373	3,853	3,742	3,162
4	3,373	3,853	3,742	3,162

З рис. 3.4 та табл. 3.2 видно, що числові значення електричних зарядів об'єктів 1 – 4 однакові на всіх атомних остовах карбону в нескінченних площинах графену, графану, флюорографену та хлорографену. Просторові розподіли густини валентних електронів для цих атомних об'єктів, що зображені на рис. 3.5, підтверджують цю однорідність.

Інша ситуація з розподілами зарядів у структурах з локальною хімічною функціоналізацією кінцевих розмірів. Так, рис. 3.6-3.8 демонструють перерозподіл електричного заряду в структурах графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен (об'єкти 5 – 7). Цілими числами на рисунках відмічені номери атомів карбону в межах базису, дійсними – заряди на атомних остовах. Числові значення електричних зарядів на атомних остовах об'єктів 5 – 7 наводяться в табл. 3.2. З рис. 3.6–3.8 видно, що на атомних остовах, які розташовані на стиках, тобто на границях розділу між областями графену та графану, графену та флюорографену, графену та хлорографену спостерігається зміна електричного заряду.

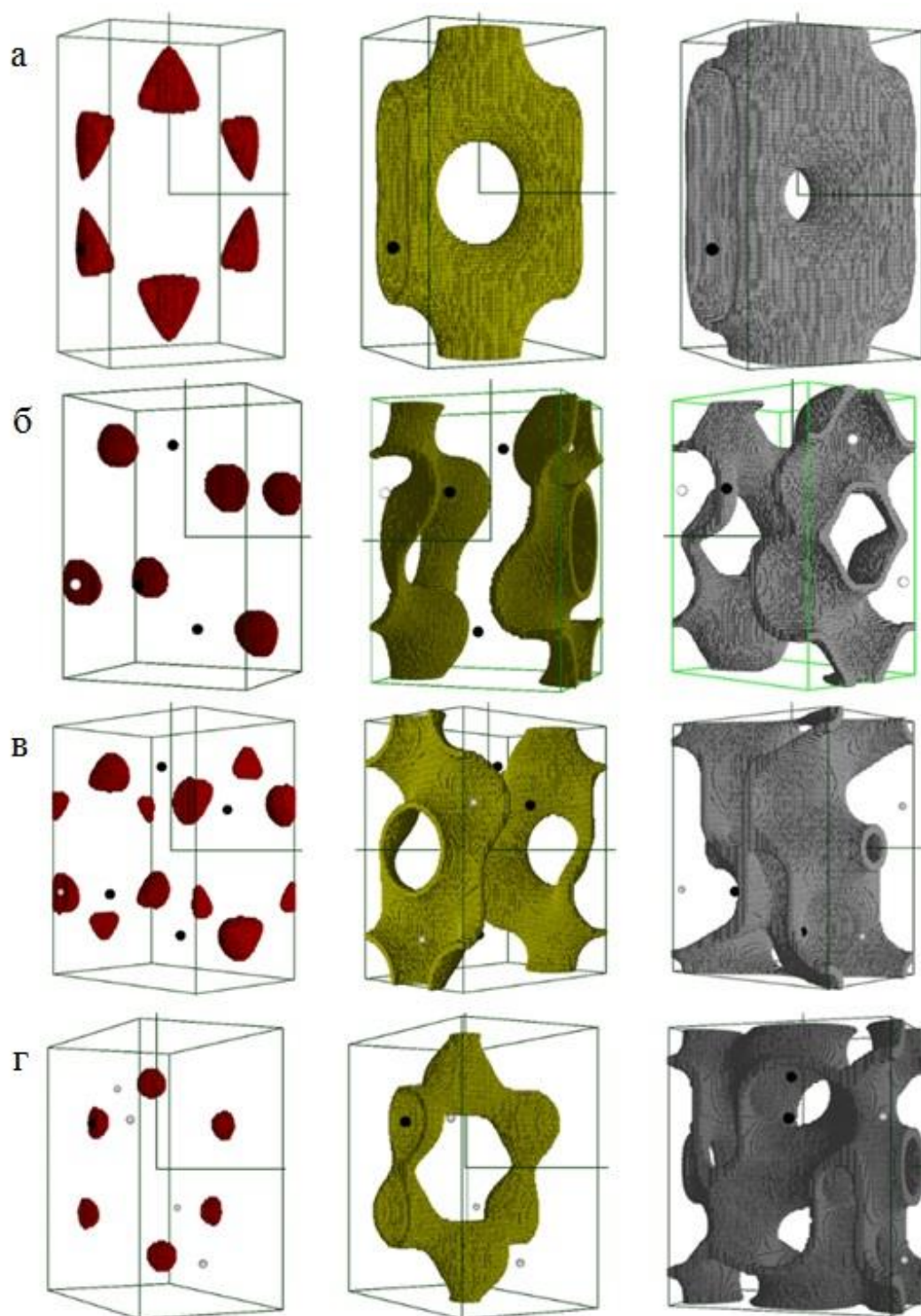


Рис. 3.5. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень 0,9 - 1,0; 0,5 - 0,6; 0,1 - 0,2 від максимального (зліва направо): у пласкій структурі графену з sp^2 -гібридизацією атомів карбону (а); у структурі графану (б), флюорографену (в), хлорографену (Г) з sp^3 -гібридизацією атомів карбону

Розглядаючи карту розподілу електричних зарядів у межах об'єкту 5 (див. рис. 3.6), бачимо, що найбільше відрізняються значення електричного заряду між атомними остовами 7 і 12 (різниця зарядів на остовах 0,914), 23 і 28 (0,914), 10 і 13 (0,609), 18 і 21 (0,609), 2 і 5 (0,248), 26 і 29 (0,248), які розташовані обабіч границі розділу, що співпадає з віссю ОХ, та між атомами 13 і 21 (0,609), 10 і 18 (0,609), 14 і 22 (0,508), 9 і 17 (0,508), які розміщені обабіч границі розділу, яка співпадає з віссю ОУ. Заряди на атомних остовах 1, 4, 6, 8, 25, 27, 30, які обмежують систему загалом (тобто є крайніми), не аналізувалися, так як дослідження були направлені на пошук перерозподілу заряду на контактних ділянках. Подібна ситуація з перерозподілом заряду фіксувалася і у структурі графен/флюорографен (об'єкту 6) (див. рис. 3.7). Різниці електричного заряду на границі розділу були зафіксовані між атомними остовами в тих же позиціях, що й для об'єкта 5: атомні остови 7 і 12 (різниця зарядів на остовах 0,590), 23 і 28 (0,590), 2 і 5 (0,391), 26 і 29 (0,391), 10 і 13 (0,116), 18 і 21 (0,116), які розташовані обабіч осі ОХ, та між атомними остовами 14 і 22 (0,418), 9 і 17 (0,418), 13 і 21 (0,116), 10 і 18 (0,116), які розміщені обабіч осі ОУ.

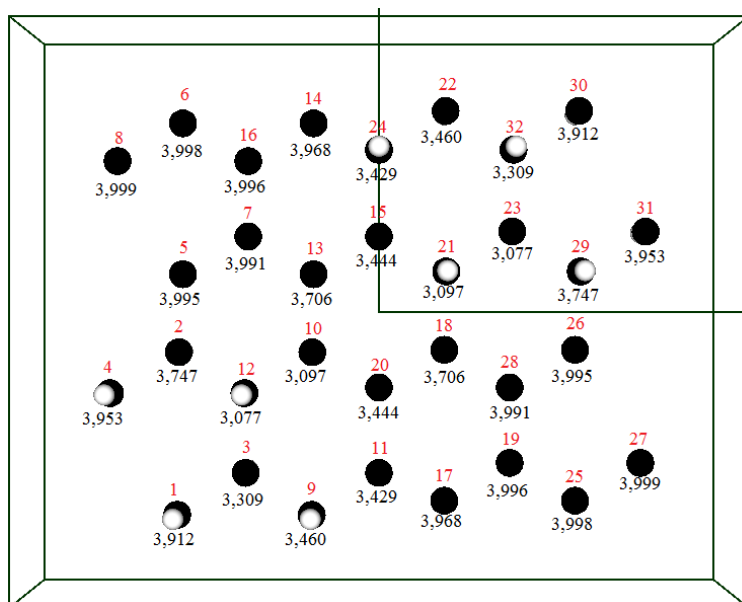


Рис. 3.6. Примітивна комірка структури графен/графан кінцевих розмірів з атомами базису, біля яких позначені їх номери у межах базису та електричні заряди в сферичному околі

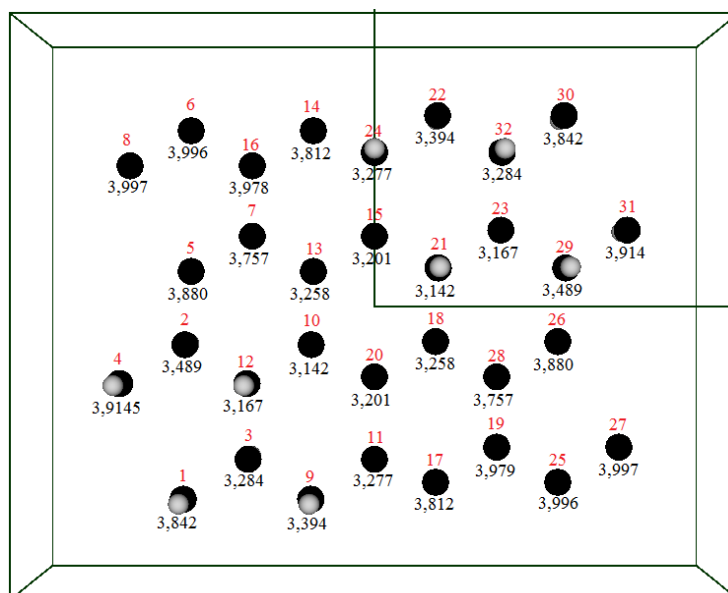


Рис. 3.7. Примітивна комірка структури графен/флюорографен кінцевих розмірів з атомами базису, біля яких позначені їх номери у межах базису та електричні заряди в сферичному околі

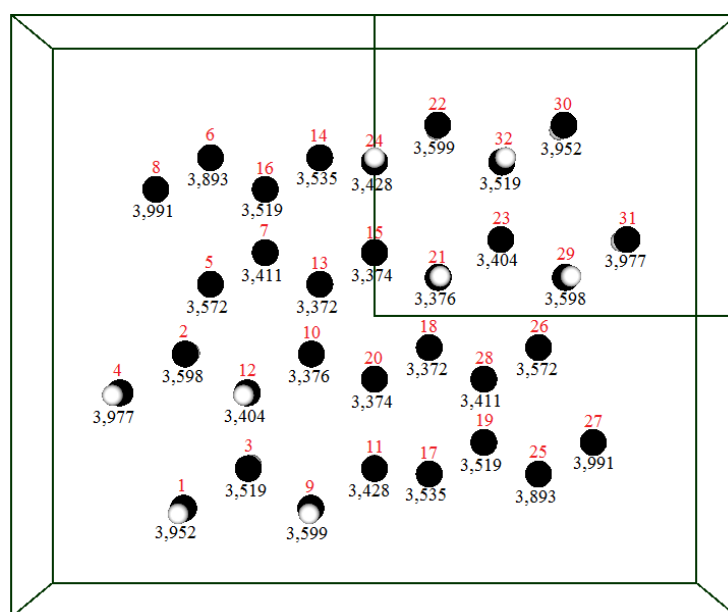


Рис. 3.8. Примітивна комірка структури графен/хлорографен кінцевих розмірів з атомами базису, біля яких позначені їх номери у межах базису та електричні заряди в сферичному околі

Щодо перерозподілів заряду між однаково розташованими атомами в структурах графен/графан (об'єкт 5) та графен/флюорографен (об'єкт 6), то різниця заряду між атомними остовами 7 і 12 та 23 і 28 в об'єкті 6 становить

65% від тієї ж різниці в об'єкті 5, для атомних остовів 2 і 5 та 26 і 29 – 158%, 10 і 13 та 18 і 21 – 19%, 14 і 22 та 9 і 17 – 82%, 13 і 21 та 10 і 18 – 19%.

На відміну від структур графен/графан та графен/флюорографен у структурі графен/хлорографен (об'єкт 7) не спостерігалось значного перерозподілу електричного заряду на атомних остовах обабіч границі розділу (див. рис. 3.8). Що свідчить про недостатню ефективність такої функціоналізації ділянок графену при створенні вбудованих двовимірних p-n переходів. Зміну значень електричних зарядів на остовах атомів карбону структур графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен демонструють графіки на рис. 3.9.

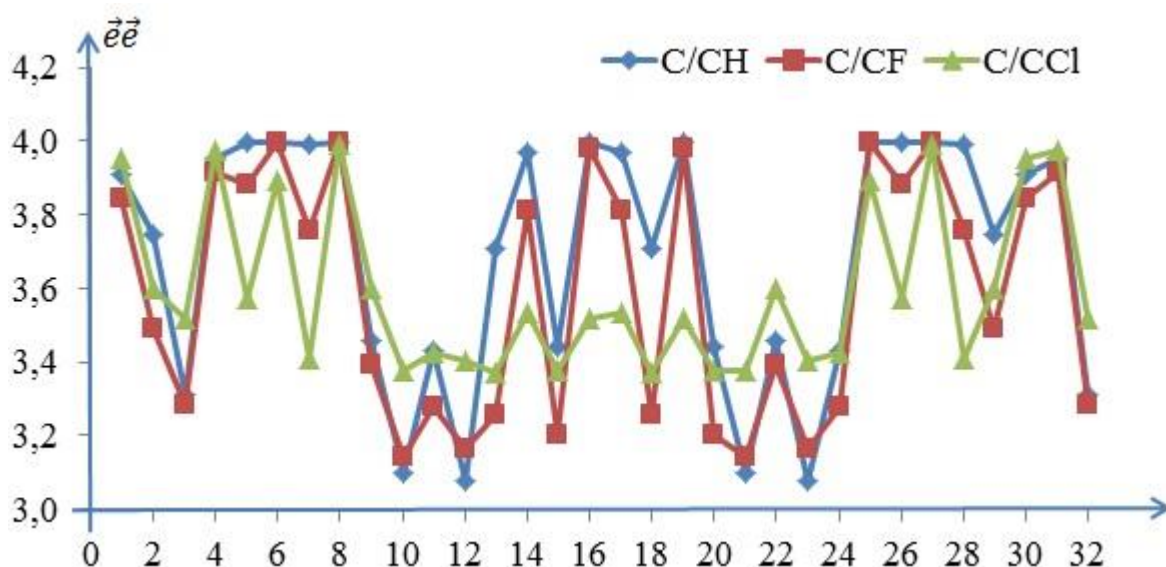


Рис. 3.9. Значення електричних зарядів на остовах атомів карбону об'єктів 5 – 7 (горизонтальна вісь – номери атомів у межах атомного базису)

Таблиця 3.2.

Значення електричних зарядів на остовах атомів карбону об'єктів 5 – 7

Номер атома С в базисі	Структура C/CH	Структура C/CF	Структура C/CCl
1	3,912	3,842	3,952
2	3,747	3,489	3,598
3	3,309	3,284	3,519

Продовження табл. 3.2

4	3,953	3,914	3,977
5	3,995	3,880	3,572
6	3,998	3,996	3,893
7	3,991	3,757	3,411
8	3,999	3,997	3,991
9	3,460	3,394	3,599
10	3,097	3,142	3,376
11	3,429	3,277	3,428
12	3,077	3,167	3,404
13	3,706	3,258	3,372
14	3,968	3,812	3,535
15	3,444	3,201	3,374
16	3,996	3,979	3,519
17	3,968	3,812	3,535
18	3,706	3,258	3,372
19	3,996	3,979	3,519
20	3,444	3,201	3,374
21	3,097	3,142	3,376
22	3,460	3,394	3,599
23	3,077	3,167	3,404
24	3,429	3,277	3,428
25	3,998	3,996	3,893
26	3,995	3,880	3,572
27	3,999	3,997	3,991
28	3,991	3,757	3,411
29	3,747	3,489	3,598
30	3,912	3,842	3,952
31	3,953	3,914	3,977
32	3,309	3,284	3,519

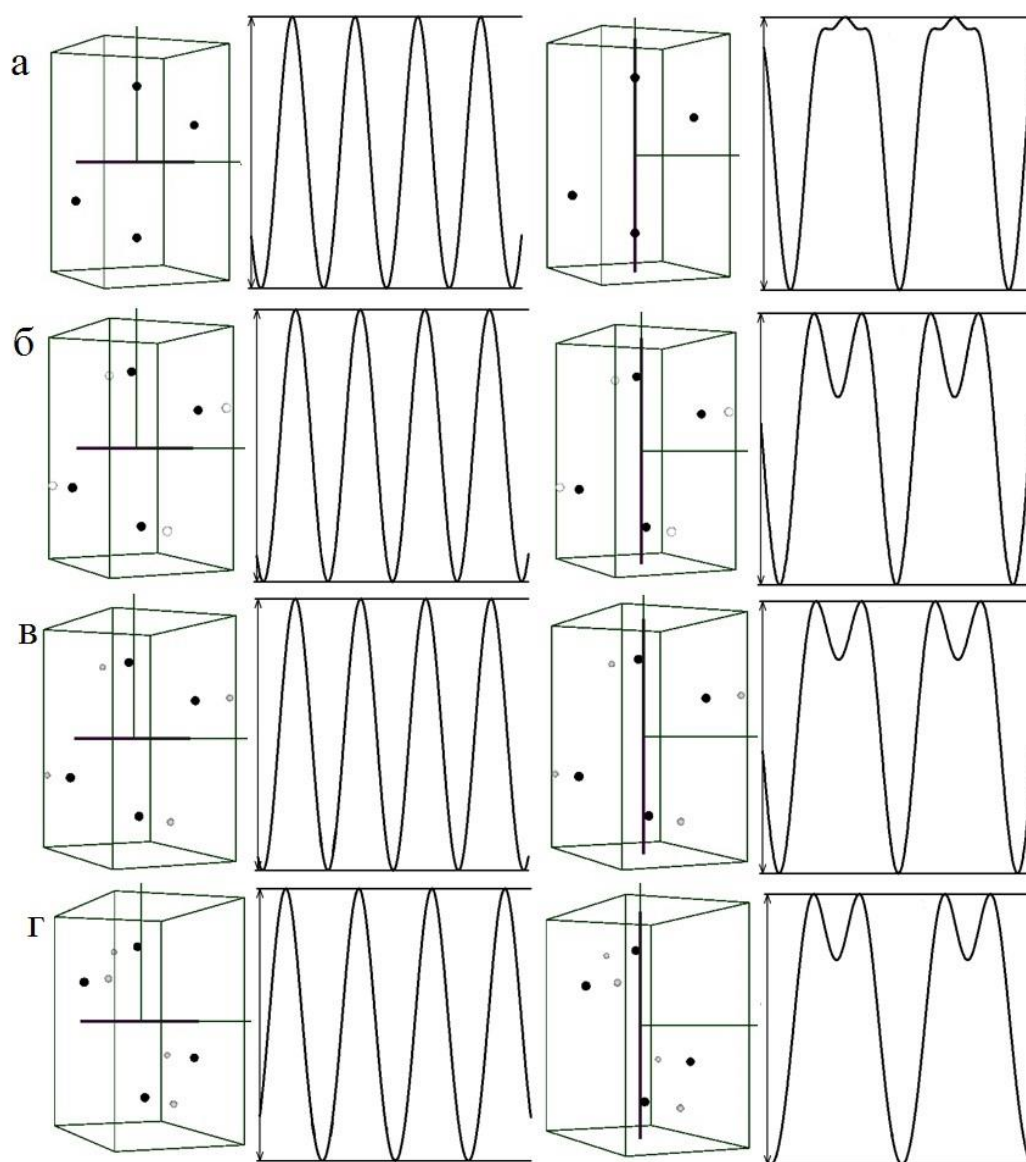


Рис. 3.10. Напрямок розрахунку кулонівських потенціалів в межах комірки та графіки їх значень для листів: графену (а); графану (б); флюорографену (в); хлорографену (г)

Отже, локальна хімічна функціоналізація графену атомами гідрогену, фтору та хлору призводить до перерозподілу заряду, що спричиняє виникнення між нефункціоналізованими та функціоналізованими ділянками потенціальних бар'єрів. При цьому перерозподіл заряду в структурах графен/графан та графен/флюорографен більш суттєвий ніж у структурі графен/хлорографен. Формування потенціальних бар'єрів підтверджується графіками розподілу кулонівських потенціалів, обчислених у різних напрямках двовимірних структур (рис. 3.11, 3.12). Числові значення

максимальних скачків кулонівських потенціалів в обраних напрямках для об'єктів 1 – 4, що моделюють нескінченні листи графена, графана, флюорографена, хлорографена та об'єктів 5 – 7, а саме структур кінцевих розмірів графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен, наведені в табл. 3.3, 3.4 відповідно.

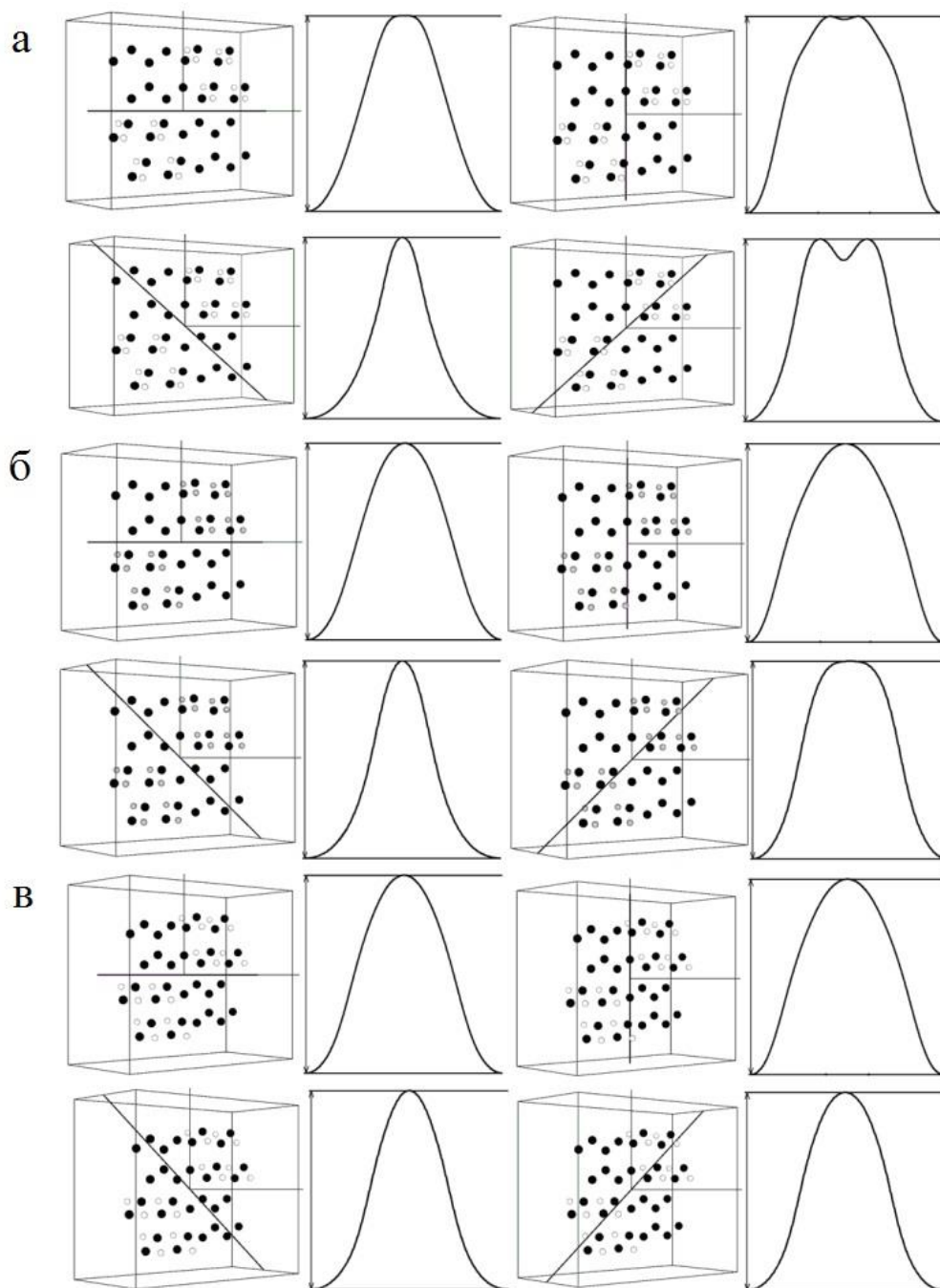


Рис. 3.11. Напрямок розрахунку кулонівських потенціалів в межах структур кінцевих розмірів: графен/графан (а), графен/флюорографен (б), графен/хлорографен (в) та графіки їх значень відповідно

Таблиця 3.3.

Максимальні скачки в розподілі кулонівських потенціалів в обраних напрямках для об'єктів 1 – 4

Напрямок кулонівського потенціалу	Лист (С)	Лист (СН)	Лист (СF)	Лист (ССІ)
ОХ	0,1228	0,0054	0,0097	0,0479
ОУ	0,1228	0,0078	0,0128	0,0634

З табл. 3.3 видно, що рельєф розподілу кулонівського потенціалу в листі графену однорідний в обох напрямках (ОХ і ОУ) – ізотропний. Після функціоналізації графену різними адсорбатами рельєф розподілу стає нерівномірним – анізотропним.

Таблиця 3.4.

Максимальні скачки в розподілі кулонівських потенціалів в обраних напрямках для об'єктів 5 – 7

Напрямок кулонівського потенціалу	Структура (С/СН)	Структура (С/СF)	Структура (С/ССІ)
ОХ	0,1235	0,1126	0,1168
ОУ	0,0652	0,0696	0,0827
діагональ (II і IV)	0,1339	0,1234	0,1294
діагональ (I і III)	0,1516	0,1234	0,1294

Дані щодо структур з локальною хімічною функціоналізацією свідчать, що найбільший скачок потенціалу на границі розділу має структура графен/графан у напрямку діагоналі, яка проходить крізь ділянки I і III (див. рис. 3.3), і складає 0,1516 а.о./електрон. (рис. 3.12а). Також значні скачки потенціалів має структура графен/флюорографен у напрямках діагоналей – 0,1234 а.о./ел. (рис. 3.12б). Слід зауважити, що скачки в рельєфі розподілу потенціалів структур кінцевих розмірів з локальною хімічною

функціоналізацією значно більші від скачків в рельєфі нескінченних листів графану, флюорографену, хлорографену (див. табл. 3.5, 3.6).

Що стосується просторових розподілів густини валентних електронів для структур кінцевих розмірів розмірів з локальною хімічною функціоналізацією графен / графан, графен / флюорографен та графен / хлорографен, що зображені на рис. 3.12, то вони демонструють області заряду більшої густини, що локалізуються на функціоналізованих ділянках, а саме графану, флюорографену, хлорографену.

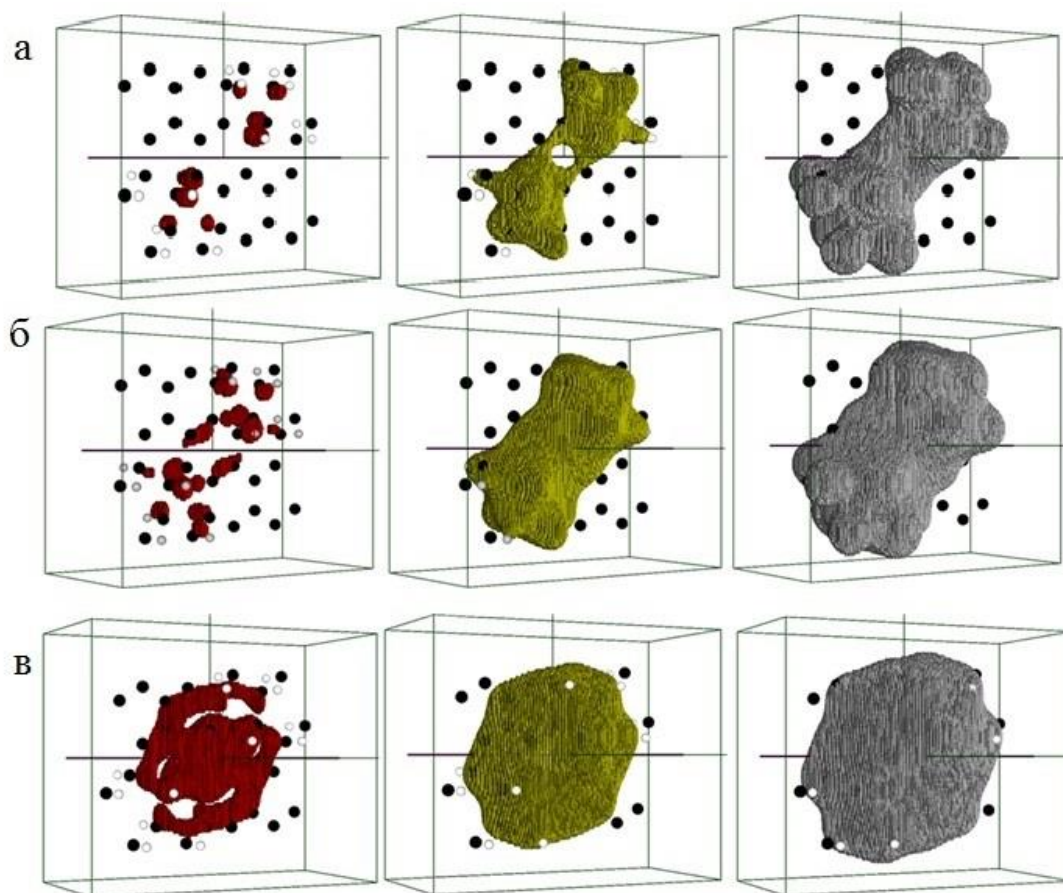


Рис. 3.12. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,9 - 1,0; 0,5 - 0,6; 0,1 - 0,2 від максимального (зліва направо) у структурах з локальною хімічною функціоналізацією: графен / графан (а); графен / флюорографен (б); графен / хлорографен (в)

У табл. 3.5 наведено дані щодо ширини електронної забороненої зони об'єктів 1 – 7, які подані в а.о. та еВ. Видно, що нескінченний лист графену має нульову ширину забороненої зони. Після його функціоналізації атомами

гідрогену, фтору та хлору ширина забороненої зони збільшується. Аналізуючи об'єкти 1 – 4 (нескінченні листи) бачимо, що ширина забороненої зони графану є максимальною і дорівнює 3,81 еВ, для листа хлорографену вона складає 1,36 еВ, для листа флюорографену – 0,27 еВ. Серед об'єктів 5 – 7 (структури кінцевих розмірів з локальною хімічною функціоналізацією) найбільшу ширину забороненої зони має структура графен/хлорографен – 10,34 еВ, дещо меншу – структура графен / графан – 10,07 еВ, структура графен / флюорографен має найменшу ширину забороненої зони – 2,45 еВ.

Таблиця 3.5.

Значення ширини електронної забороненої зони об'єктів 1 – 7

Ширина забороненої зони	Об'єкти						
	С нескінч./ скінч.	СН нескінч./ скінч.	CF нескінч./ скінч.	ССl нескінч./ скінч.	С/СН скінч.	С/CF скінч.	С/ССl скінч.
E_g , а.о.	0,00/0,07	0,14/0,11	0,01/0,03	0,05/0,01	0,37	0,09	0,38
E_g , еВ	0,00/1,90	3,81/2,99	0,27/0,82	1,36/0,27	10,07	2,45	10,34

Пропоноване поєднання нефункціоналізованих та функціоналізованих ділянок графена в одну структуру призводить до збільшення ширини забороненої зони у порівнянні з окремо взятими вихідними об'єктами.

На рис. 3.13 зображені зведені діаграми енергетичних зон структур кінцевих розмірів. Кожна діаграма складається з трьох областей. Перша область – нефункціоналізований графен кінцевих розмірів (позначення на рис. 3.13 – С), друга – функціоналізований графен кінцевих розмірів, а саме – СН, CF, ССl, третя – структура кінцевих розмірів з локальною хімічною функціоналізацією (С/СН, С/CF, С/ССl).

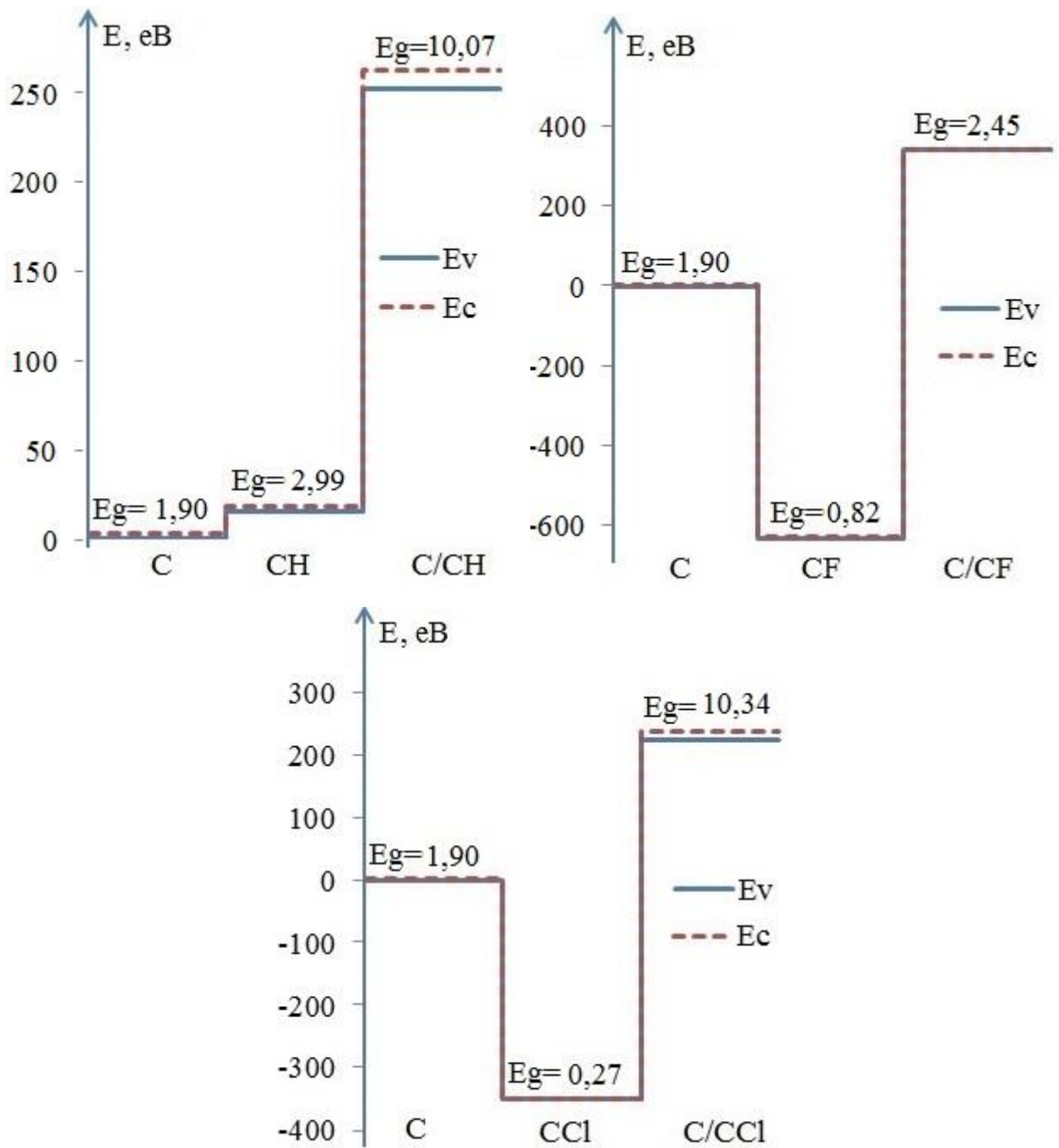


Рис. 3.13. Зведені діаграми енергетичних зон структур кінцевих розмірів: нефункціоного графена, функціоного графена атомами водню, фтору, хлору та структур з локальною хімічною функціонозацією

3.2. Електронні характеристики двовимірних структур з локальною хімічною функціоналізацією при деформації вигину

Гнучка електроніка – процвітаюча галузь, яка ще багато чого обіцяє (див. Розділ 1). Той факт, що більшість 2D матеріалів механічно стійкі, робить їх природним претендентом для гнучкої електроніки. Автори [233] вперше експериментально продемонстрували найтонший, високоефективний, «стійкий» та прозорий транзистор, виготовлений з використанням лише двовимірних матеріалів. Ще один гнучкий і прозорий транзистор на основі двовимірних матеріалів був продемонстрований поєднанням MoS_2 та графена. Пристрій мав надзвичайну механічну стійкість щодо відносно невеликої зміни ефективної рухливості носіїв та порогової напруги, як функції радіусу вигину та кількості циклів вигину [234].

Графен відіграє важливу роль у гнучкій електроніці. Цей матеріал забезпечує найбільшу рухливість ПТ за рахунок невеликої ефективної маси. Однак, відсутність забороненої зони та пов'язана з цим неможливість електричного вимкнення перешкоджає його використанню в цифрових транзисторах. Тим не менш, його висока мобільність заряду і швидкість насичення в поєднанні з його внутрішнім амбіполярним характером роблять його привабливим матеріалом для надійних RF аналогових TFT [235].

Для розширення інформації про електронні характеристики гнучких двовимірних структур на основі функціоналізованого графена розраховані просторові розподіли густин валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон та заряди на комбінованих ділянках структури методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу з перших принципів, використовуючи авторський код.

Для розрахунків були створені такі модельні об'єкти кінцевих розмірів:

Об'єкт 1: двовимірна структура графен/графан, символічне позначення C/CH; примітивна комірка суреррешітки з параметрами $a=13,23 \text{ \AA}$, $b=10,58 \text{ \AA}$,

$c=9,52 \text{ \AA}$; базис містив 48 атомів, з яких 32 атоми карбону, 16 атомів гідрогену;

Об'єкт 2: двовимірна структура графен/флюорографен, символічне позначення C/CF; примітивна комірка суреррешітки з параметрами $a=13,23 \text{ \AA}$, $b=10,58 \text{ \AA}$, $c=10,58 \text{ \AA}$; базис містив 48 атомів, з яких 32 атоми карбону, 16 атомів фтору;

Об'єкт 3: двовимірна структура графен/хлорографен, символічне позначення C/CCl; примітивна комірка суреррешітки з параметрами $a=13,76 \text{ \AA}$, $b=11,64 \text{ \AA}$, $c=10,58 \text{ \AA}$; базис містив 48 атомів, з яких 32 атоми карбону, 16 атомів хлору.

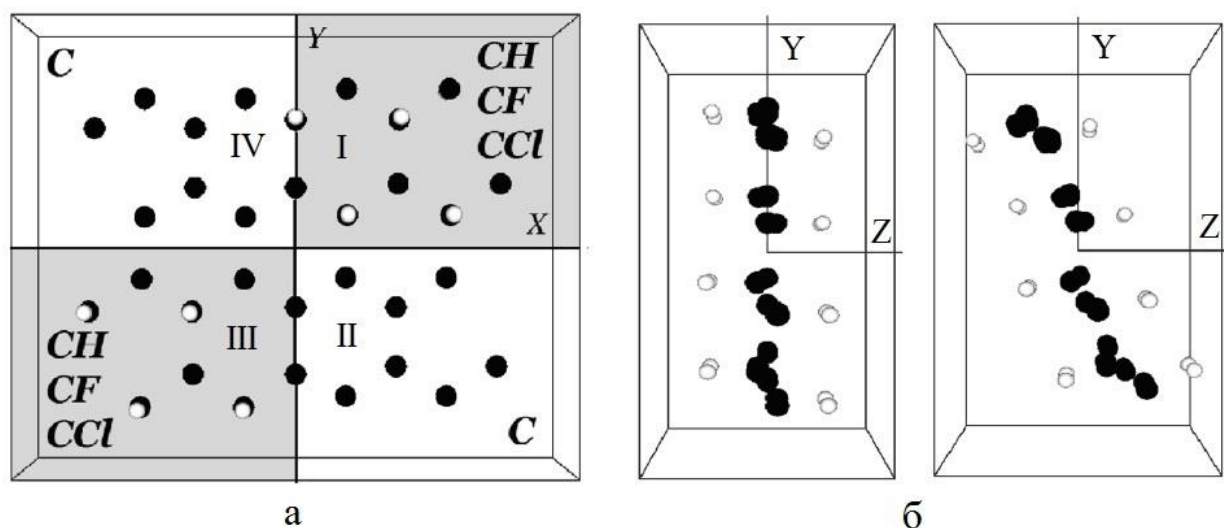


Рис. 3.14. Примітивні комірки з атомним базисом двовимірних структур графен/графан (C/CH), графен/флюорографен (C/CF), графен/хлорографен (C/CCl) (вид на комірку з вісі Z) (а); вид на комірку з вісі X (ліворуч $\alpha=0^\circ$, праворуч $\alpha=3^\circ$) (б)

Електронна густина атомної системи, що розглядається, самоузгоджувалася декількома ітераціями, атомний базис не оптимізувався. Примітивні комірки з атомним базисом двовимірних структур графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен зображені на рис. 3.14 а. Механічна деформація, яка використовувалася у розрахунках, полягала у вигині двовимірної структури на кут α ($\alpha=0^\circ, 1^\circ \dots 5^\circ$). Атомний

базис двовимірної структури графен/графан для кутів $\alpha=0^\circ$ та $\alpha=3^\circ$ зображено на рис. 3.14 б [236].

У структурах кінцевих розмірів з локальною хімічною функціоналізацією графен / графан, графен / флюорографен, графен / хлорографен оцінювався розподіл заряду валентних електронів між нефункціоналізованими та функціоналізованими ділянками структур та вплив на нього механічної деформації типу «вигин». У центрі кожної ділянки обиралася точка, в околі якої розраховувався заряд. Радіус сферичного об'єму обирався максимальним відповідно до розмірів ділянки. Рис. 3.15 демонструє розподіл електричного заряду в двовимірних структурах при $\alpha=0^\circ$, обчислені значення зарядів для $\alpha=0^\circ \dots 5^\circ$ наводяться в таблиці 3.6.

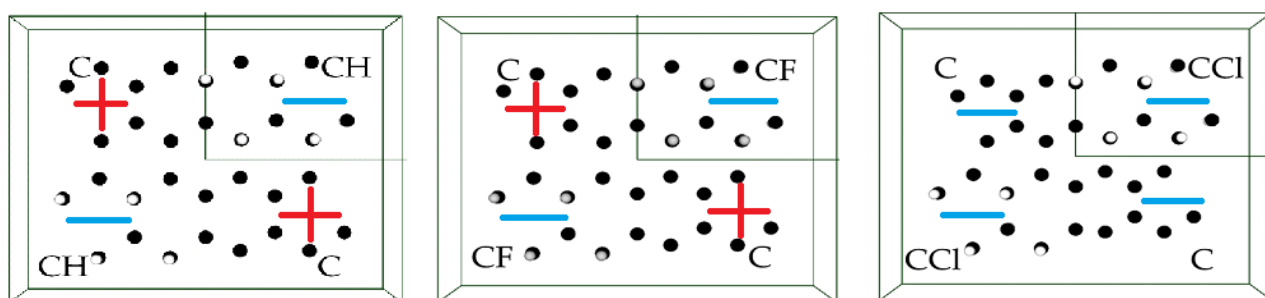


Рис. 3.15. Розподіл електричного заряду двовимірних структур з локальною хімічною функціоналізацією при $\alpha=0^\circ$ зліва направо: графен / графан, графен / флюорографен, графен / хлорографен

Спостерігалось перерозподілення електричного заряду з утворенням областей різного знаку в структурах графен/графан та графен/флюорографен. Найбільше значення різниці заряду було зафіксовано у структурі графен/графан при куті вигину $\alpha=3^\circ$. У структурі графен/флюорографен ця різниця менш помітна, найбільше значення різниці заряду досягається при куті $\alpha=1^\circ$. У структурі графен/хлорографен перерозподіл заряду відбувся, але без утворення зарядових областей різного знаку. Перерозподіли зарядів проілюстровані картами просторового розподілу густини валентних електронів двовимірних структур C/CH, C/CF, C/CCl (рис. 3.16).

Значення зарядів на ділянках двовимірних структур

Кут, α°	Графен/графан			Графен/флюорографен			Графен/хлорографен		
	I, III чверті	II, IV чверті	Різниця заряду	I, III чверті	II, IV чверті	Різниця заряду	I, III чверті	II, IV чверті	Різниця заряду
0	-27,86	10,73	38,59	-33,29	0,43	33,72	-31,71	-16,26	15,45
1	-27,49	10,62	38,11	-39,52	0,33	39,85	-31,77	-16,26	15,51
2	-30,05	10,58	40,63	-37,50	0,50	38,00	-38,29	-20,53	17,76
3	-31,97	10,48	42,45	-41,44	-3,71	37,73	-41,38	-20,73	20,65
4	-29,85	2,27	32,12	-39,60	-3,56	36,04	-32,75	-20,59	12,16
5	-27,81	2,11	29,92	-36,43	-7,62	28,81	-30,43	-23,85	6,58

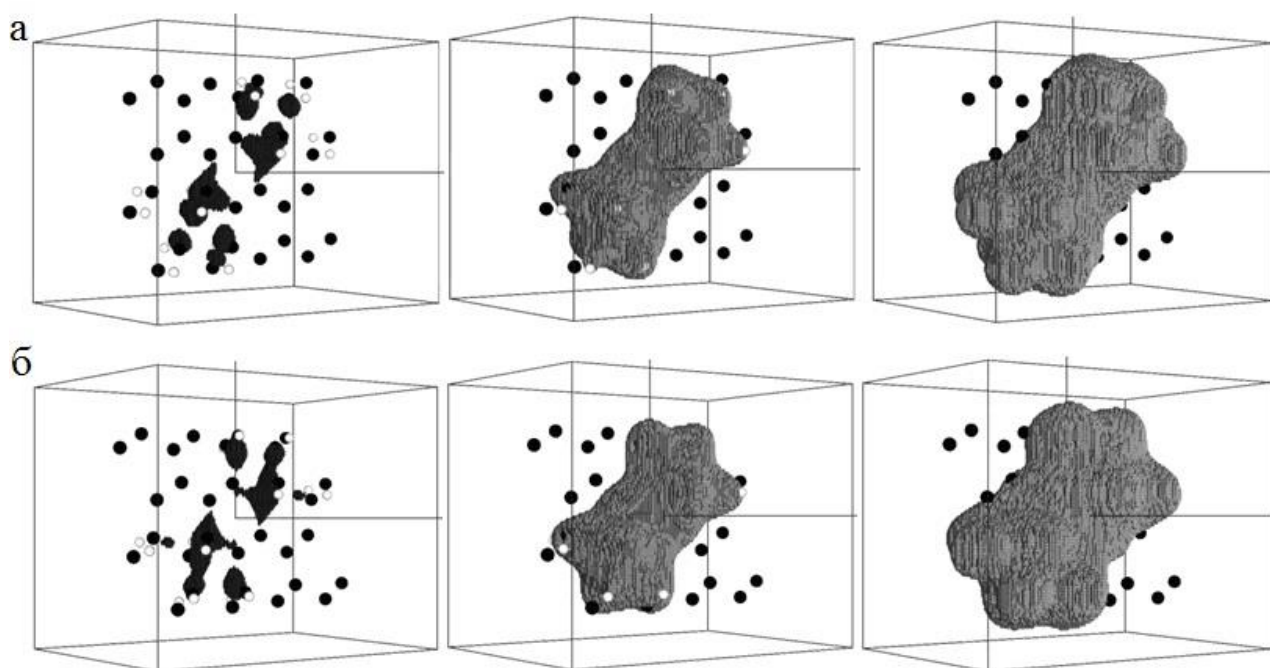


Рис. 3.16. Просторові розподіли густини валентних електронів у гнучкій двовимірній структурі графен/графан у інтервалі (зліва направо) 0.9-1.0, 0.5-0.6, 0.1-0.2 від максимального значення для $\alpha = 0^\circ$ (а) та $\alpha = 3^\circ$ (б)

Наявність у структурах зарядових областей різного знаку призводить до формування бар'єрів на рель'єфах кулонівських потенціалів, значення

яких наведені у таблиці 3.7. Найбільший скачок потенціалу спостерігався у структурі графен/флюорографен $\Delta V = 21.03$ а.о. при $\alpha = 1^\circ$, дещо менший – у структурі графен/хлорографен $\Delta V = 20.29$ а.о. при $\alpha = 1^\circ$, у структурі графен/графан – найменший скачок $\Delta V = 15.63$ а.о. при $\alpha = 4^\circ$.

Таблиця 3.7

Значення бар'єрів на рель'єсах Кулонівських потенціалів двовимірних структур

Кут, α°	Графен/графан, а.о.	Графен/флюорографен, а.о.	Графен/хлорографен, а.о.
0	15,329	20,948	20,165
1	15,408	21,033	20,291
2	15,316	20,932	20,136
3	15,047	20,736	19,738
4	15,633	20,282	19,302
5	14,011	19,731	18,549

Таблиця 3.8

Значення ширини забороненої зони двовимірних структур залежно від вигину на кут α у різних одиницях виміру

Кут, α°	Графен/графан		Графен/флюорографен		Графен/хлорографен	
	Eg, а.о.	Eg, eВ	Eg, а.о.	Eg, eВ	Eg, а.о.	Eg, eВ
0	1,33	36,18	0,91	24,75	0,48	13,06
1	1,55	42,16	0,57	15,50	0,61	16,59
2	0,85	23,12	0,73	19,86	0,05	1,36
3	0,59	16,05	0,46	12,51	0,14	3,81
4	0,24	6,53	0,18	4,90	0,12	3,26
5	1,16	31,55	0,41	11,15	0,15	4,08

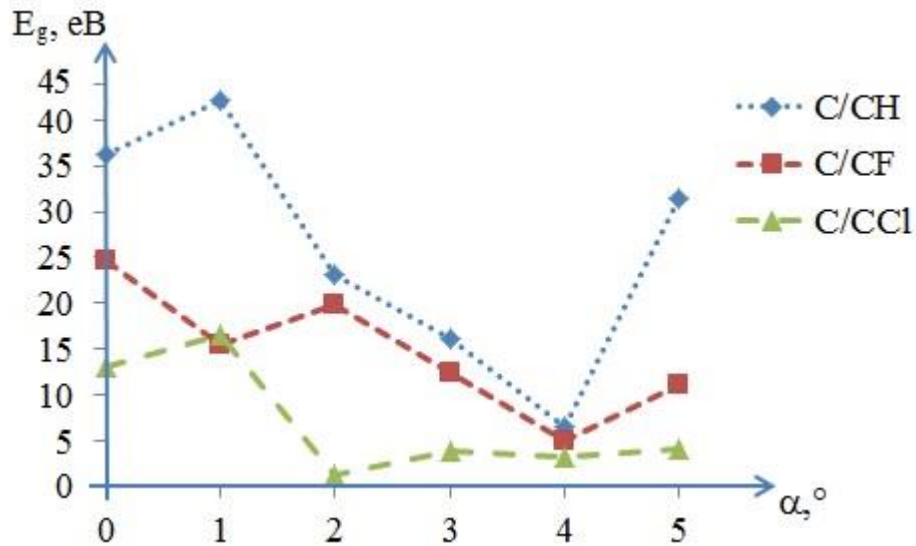


Рис. 3.17. Ширина забороненої зони двовимірних структур залежно від вигину на кут α (від $\alpha = 0^\circ$ до $\alpha = 5^\circ$)

Значення ширини електронної забороненої зони двовимірних структур у залежності від вигину на кут α від 0° до 5° наведені у табл. 3.8 та на рис. 3.17. У структурі графен/графан максимальне значення ширини забороненої зони досягається при вигині на кут $\alpha=1^\circ$. У структурі графен/флюорографан вигин провокує зменшення ширини забороненої зони порівняно з плоскою структурою. Найбільше значення ширини забороненої зони у структурі графен/хлорографан зафіксовано при куті вигину $\alpha=1^\circ$.

3.3. Електронні та фотонні характеристики двовимірних структур з локальною хімічною функціоналізацією під дією статичного тиску

Двовимірна структура на основі функціоналізованого графена може бути використана як основний елемент нового датчика тиску. На відміну від вже існуючих механізмів роботи датчиків тиску, запропонована нами модель являє собою принципово новий підхід у проектуванні подібних датчиків. Двовимірна структура датчика представляє собою функціоналізований графен, який або розташований на твердій діелектричній підкладці у камері досліджуваного середовища, що створює вплив на поверхню листа графена, або вільно підвішений у камері в положенні, що створює на лист графена впливи досліджуваного середовища на обидві поверхні листа [237]. Наявні періодичні чергування у двовимірній структурі датчика ділянок чистого графена (С) та функціоналізованого графена (СН), які мають різну діелектричну проникність, дають підстави розглядати таку структуру як фотонний кристал (ФК) і досліджувати зміну його характеристик у залежності від тиску зовнішнього середовища. Метод функціоналу електронної густини, що був використаний, є повним універсальним інструментом для вивчення фотонних кристалів (див. Розділ 2). Для встановлення закономірностей зв'язку фотонних та електронних характеристик двовимірних структур на основі функціоналізованого графена під дією статичного тиску зовнішнього середовища були отримані просторові розподіли густини валентних електронів, розподіли електронних станів у валентній зоні та зоні провідності, діелектричні матриці та макроскопічні відносні проникності.

Для дослідження фотонних та електронних характеристик двовимірних структур була розроблена модель суперрешітки, яка являє собою періодичне чергування ділянок чистого графена (С) та функціоналізованого графена (СН) (рис. 3.18). Примітивна комірка суперрешітки ромбічного типу мала такі параметри: $a = 9,96 \text{ \AA}$, $b = 8,82 \text{ \AA}$, $c = 5,29 \text{ \AA}$ і відтворювала при

трансляції двовимірний фотонний кристал. Геометричні властивості ромбічної комірки такі, що створює простий перехід в лабораторну Декартову систему координат, котра використовувалася в алгоритмі розрахунку. Розмір примітивної комірки у напрямку Z обирався так, щоб уникнути взаємодії атомних площин, що транслюються в цьому напрямку; а розміри примітивної комірки у напрямках X та Y обиралися такими, щоб при трансляції організувати нескінченний лист графена. Довжини зв'язків між атомами карбону, що розташовані на межі ділянок графену та графану, визначалися як середнє арифметичне відповідних довжин у нескінченних листах графена та графану. Атомний базис містив 48 атомів, з яких 32 атоми карбону та 16 атомів гідрогену. Обчислення проводилося тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперрешітки.

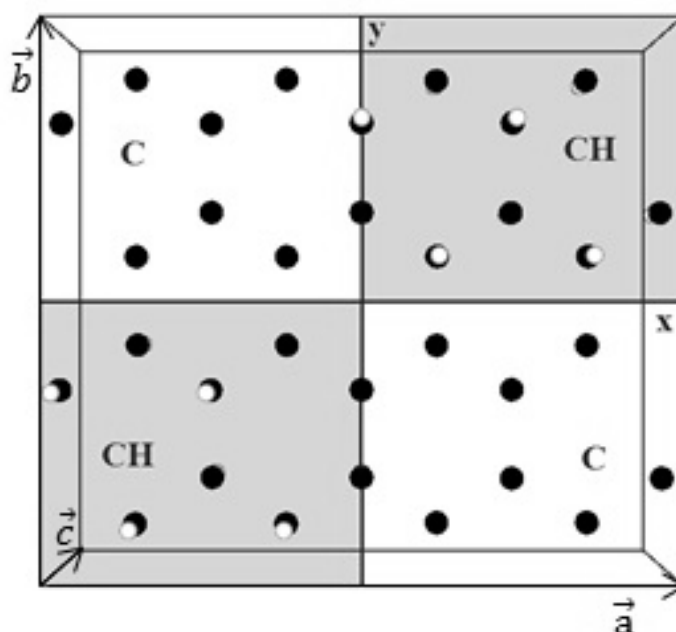


Рис. 3.18. Примітивна комірка суперрешітки з атомним базисом, що при трансляції утворювала нескінченну двовимірну структуру графен/графан, яка є утворюючою одиницею фотонного кристала

Дослідження полягало у виявленні змін фотонних та електронних характеристик двовимірної структури графен/графан під дією статичного тиску зовнішнього середовища. Моделювання реакції атомів фотонного кристалу на дію тиску здійснювалось шляхом зміни координат атомного

базису, що відбивало рівномірне стиснення ФК з обох поверхонь графен-графанової структури. Вважалося, що дія статичного тиску впливала тільки на положення атомів гідрогену (H), які є у складі графану (CH), тобто на їх відстань до графенового каркасу. Для порівняння було обрано п'ять ступенів стиснення:

- 1) без стиснення (0%) - відстань C-H $a_{CH} = 1,12 \text{ \AA}$ (CH),
- 2) стиснення на 2,5%, відстань C-H зменшена на 2,5% від a_{CH} графана,
- 3) стиснення на 5%,
- 4) стиснення на 7,5%,
- 5) стиснення на 10%.

Оцінка величини тиску зовнішнього середовища здійснювалась із оцінки сил за формулами (2.40-2.42), які діяли на атоми гідрогену з боку решта остовної та електронної підсистем. На підставі третього закону Ньютона очевидно вважати, що ці сили були реакцією, рівною за модулем, але протилежною за напрямком на зовнішній вплив статичного тиску. У результаті були отримані значення сил, що діють на кожен атом гідрогену (H) при прикладанні відповідного тиску (табл. 3.9), які потім були усереднені за атомами всього базису.

Таблиця 3.9

Значення сил (а.о.), що діють на атом гідрогену (H), при різних значеннях тиску зовнішнього середовища

Номер атома у межах базису	0% стиснення	2,5% стиснення	5% стиснення	7,5% стиснення	10 % стиснення
1	1,672	1,741	1,815	1,894	1,979
2	1,647	1,719	1,794	1,876	1,963
3	1,622	1,695	1,773	1,856	1,945
4	1,673	1,743	1,816	1,895	1,98

Продовження табл. 3.9

5	1,647	1,718	1,794	1,875	1,963
6	1,673	1,742	1,816	1,895	1,98
7	1,674	1,743	1,817	1,896	1,981
8	1,622	1,695	1,773	1,856	1,945
усереднене значення	1,65	1,72	1,80	1,88	1,96

Для оцінки тиску зовнішнього середовища із отриманих значень сил віднімалися значення сил, що діяли в електронно-остовній системі за відсутності стиснення (Табл. 3.10). Перерахунок одиниць виміру тиску з а.о. сили в Ньютони здійснювався з використанням виразу $1 \text{ Н} = 1 \text{ а.о.с.} \times 0,08 \cdot 10^{-6}$, що був отриманий із співвідношень одиниць вимірювання відповідних фізичних величин.

Таблиця 3.10

Значення статичного тиску зовнішнього середовища в різних одиницях виміру

№	Тиск, %	Тиск, а.о.	Тиск, $\times 10^{-9}$ Н
1	0	0	0
2	2,5	0,07	5,6
3	5	0,15	12,0
4	7,5	0,23	18,4
5	10	0,31	24,8

Щодо електронних властивостей ФК на основі графена, на рис. 3.19 зображені карти просторового розподілу густини валентних електронів ФК при різних значеннях тиску зовнішнього середовища. Видно, зміна тиску призводить до перебудови електронних «хмар» ковалентних зв'язків С-Н, а саме до збільшення інтенсивності густини валентних електронів вздовж цих зв'язків.

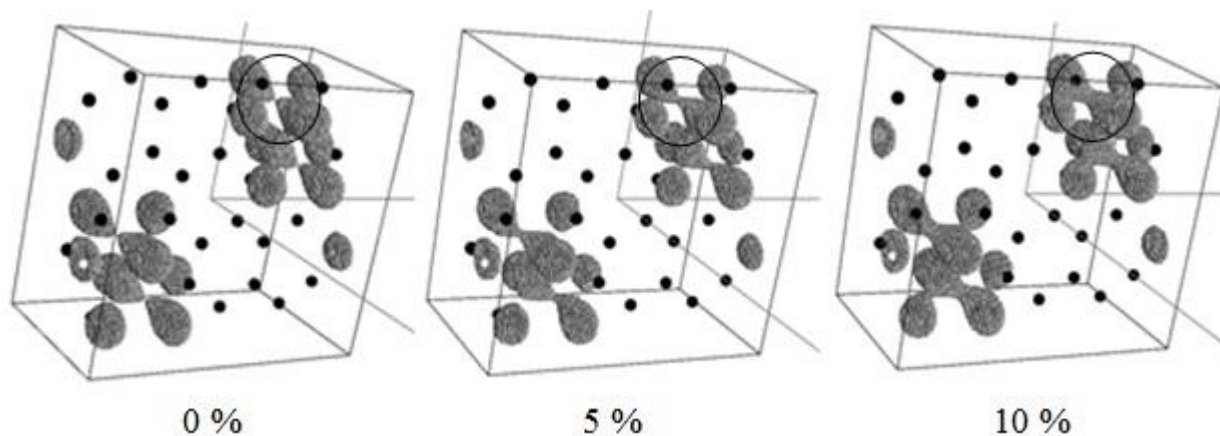


Рис. 3.19. Просторові розподіли густини валентних електронів ФК для ізозначень 0,6-0,5 від максимального при різних значеннях тиску

Зміна ширини електронної забороненої зони ФК при різних значеннях тиску зовнішнього середовища приводиться на графіку (рис 3.20), також числові значення ширини електронної забороненої зони ФК при різних значеннях тиску наводяться в табл. 3.11. При стисненні ФК на 2,5 % та 5 % зафіксовано збільшення ширини електронної забороненої зони. При подальшому стисненні ФК більш ніж на 5% спостерігається суттєве зменшення ширини електронної забороненої зони, що свідчить про посилення провідних властивостей ФК.

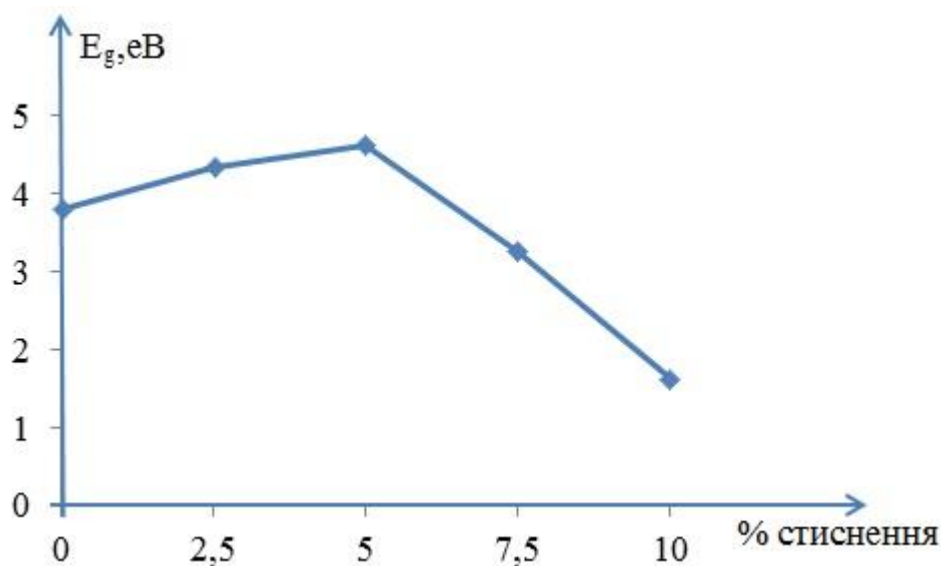


Рис. 3.20. Зміна ширини електронної забороненої зони при різних значеннях тиску зовнішнього середовища

Таблиця 3.11

Значення ширини електронної забороненої зони ФК при різних значеннях тиску зовнішнього середовища в різних одиницях виміру

Стиснення, %	E_g , а.о.	E_g , еВ
0	0,14	3,81
2,5	0,16	4,35
5	0,17	4,63
7,5	0,12	3,27
10	0,06	1,63

Щодо фотонних властивостей ФК, вони обговорюються у таблицях 3.12, 3.13 та рисунках 3.21-3.23. Так, у таблиці 3.12 наведені макроскопічні діелектричні проникності ФК при різних значеннях тиску зовнішнього середовища, обчислені із діелектричних матриць, що отримана за формулами (2.43-2.49).

Таблиця 3.12

Макроскопічна діелектрична проникність ФК при різних значеннях тиску зовнішнього середовища

Напрямки вектора електричного поля збудовуючої ЕМХ	Стиснення структури				
	0 %	2,5 %	5%	7,5 %	10%
$\vec{E} \parallel \vec{X}$	2,61	0,95	0,93	0,92	0,91
$\vec{E} \parallel \vec{Y}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$	0,96	0,97	0,97	0,98	1,00

Спостерігалася анізотропія діелектричних властивостей ФК при різних напрямках вектора електричного поля збудовуючої електромагнітної хвилі (ЕМХ). При направленні вектора електричного поля збудовуючої ЕМХ паралельно напрямкам вісі Y та діагональному напрямку $(Y+X)$ (див.

рис. 3.18) значення макроскопічної діелектричної проникності близькі до одиниці, що співпадає з діелектричною проникністю вакууму і не передбачає заломлення електромагнітного променя при розповсюдженні вздовж цих напрямків ФК. Тоді як при направленні вектора електричного поля збурюючої ЕМХ паралельно напрямку вісі X – цей напрямок характерний тим, що він співпадає з більшою стороною прямокутника утворюючої одиниці ФК (див. рис. 3.18), – макроскопічна діелектрична проникність збільшується в 2,61 рази по відношенню до розповсюдження по іншим напрямкам.

Таблиця 3.13

Довжини хвиль піків спектру поглинання ФК у залежності від напрямку вектора поперечної поляризації електричного поля збурюючої ЕМХ при різних величинах стискання ФК

Стиснення, %	λ , нм при $\vec{E} \parallel \vec{X}$	λ , нм при $\vec{E} \parallel \vec{Y}$	λ , нм при $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$
0	0,82	258,47	94,82
2,5	29,84	275,46	106,41
5	43,42	291,63	144,65
7,5	57,51	286,54	100,36
10	106,31	291,25	36,70

Довжини хвиль електромагнітного випромінювання, що дозволені власними значеннями діелектричної матриці ФК, одержувалися із розв'язку рівняння (2.49) при $\vec{q} \rightarrow 0$. У цій довгохвильовій границі вектор \vec{q} означає вектор поперечної поляризації електричного поля \vec{E} . На рис. 3.21 – 3.23 та у таблиці 3.13 приводяться власні значення діелектричних матриць ФК (спектр поглинання ФК) у залежності від напрямку вектора поперечної поляризації електричного поля збурюючої ЕМХ при різних значеннях тиску зовнішнього середовища. Власні значення діелектричної матриці були перераховані шляхом їх співставлення з електронним спектром у відповідні довжини хвиль. Так, у напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$ за відсутності стиснення довжина хвилі піку в

спектрі поглинання ФК становить 0,82 нм (ця довжина співпадає з порядком параметрів утворюючої одиниці ФК), що відповідає області м'якого рентгену. У напрямках $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ та $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ при різних значеннях тиску довжини хвиль піків у спектрі поглинання ФК знаходяться в області ультрафіолетового випромінювання.

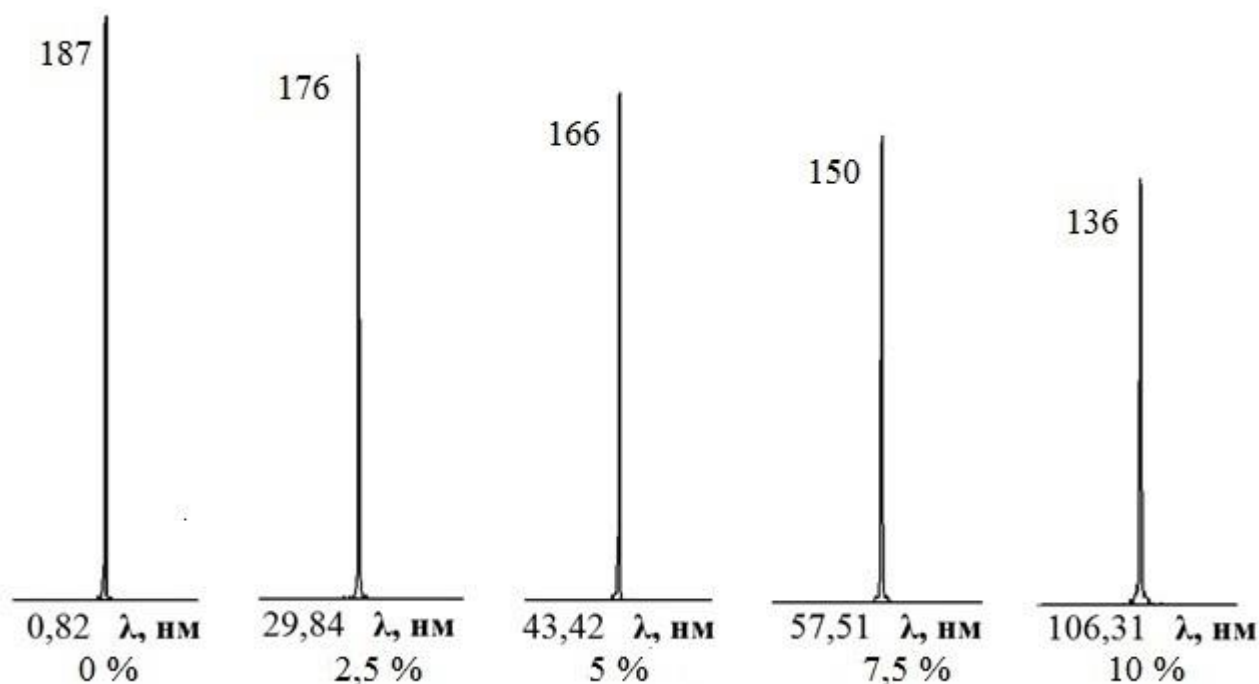


Рис. 3.21. Спектр поглинання ФК у напрямку збурюючої ЕМХ $\vec{E} \parallel \vec{X}$ при різних значеннях тиску зовнішнього середовища (вертикальна вісь – інтенсивність поглинання)

При збільшенні тиску зовнішнього середовища на ФК, піки в спектрі поглинання ФК, що відповідають напрямку вектора поперечної поляризації електричного поля збурюючої ЕМХ $\vec{E} \parallel \vec{X}$, зсуваються в бік збільшення довжин хвиль, при цьому їх інтенсивність зменшується. Щодо реакції ФК в напрямках вектора поперечної поляризації електричного поля збурюючої ЕМХ $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ та $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ на збільшення тиску, то вона незначна та немонотонна, її не можна вважати детектуючою. Слід зауважити, що саме для напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$ було зафіксовано значення діелектричної

макроскопічної проникності, що значно відрізнялося від решта значень для інших напрямків збурюючої ЕМХ.

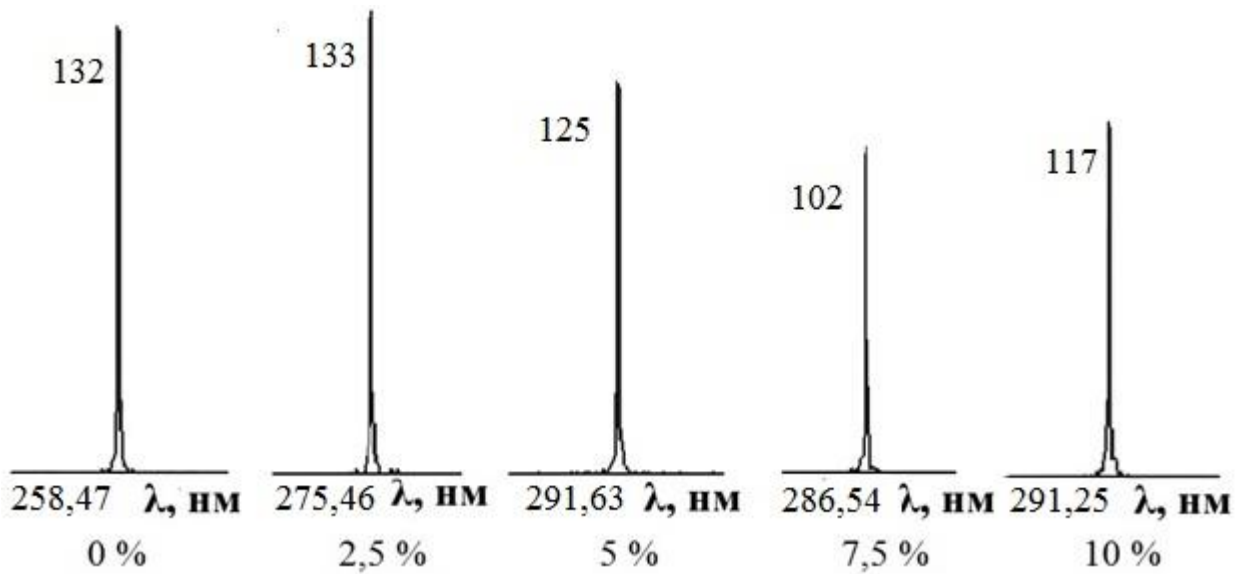


Рис. 3.22. Спектр поглинання ФК у напрямку збурюючої ЕМХ $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ при різних значеннях тиску зовнішнього середовища (вертикальна вісь – інтенсивність поглинання)

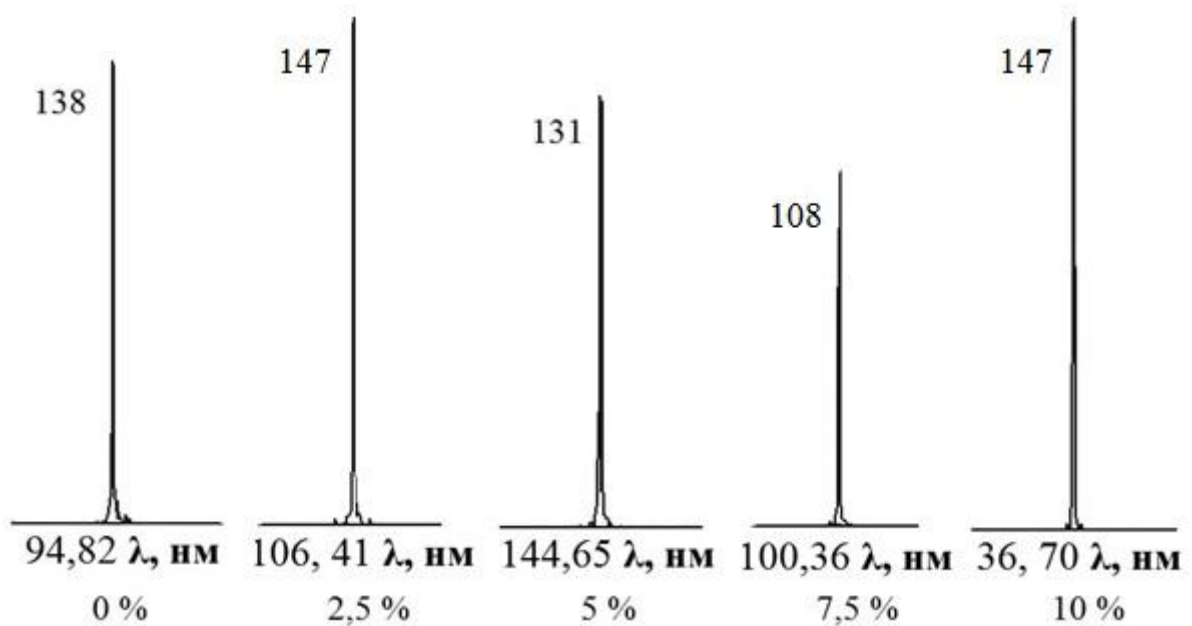


Рис 3.23. Спектр поглинання ФК у напрямку збурюючої ЕМХ $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ при різних значеннях тиску зовнішнього середовища (вертикальна вісь – інтенсивність поглинання)

3.4. Електронні та фотонні характеристики графенових структур з локальною хімічною функціоналізацією залежно від ступеня їх фторизації

Нещодавно, нова двовимірна похідна від графена, а саме гідрогенізований флюорографен, була отримана шляхом вологого хімічного синтезу. Автори підкреслили його значні нелінійні оптичні властивості. Вони виявили вплив характеру функціональної групи та ступеня функціоналізації на нелінійні оптичні властивості цих структур [238].

Повідомлялося, що фторизовані графенові листи (ФГЛ) виявляють повнокольорову емісію при збудженні ультрафіолетом. Це свідчить про їх потенційне використання в люмінесцентних пристроях, таких як гнучкі світлодіоди на основі ФГЛ. Також стало відомо, що колоїди фтористого графену виявляють високий нелінійний оптичний відгук, що говорить про їх потенційне застосування у фотонних та оптико-електронних пристроях [239]. Досліджуючи двовимірний фотонний кристал на основі графена, автори [240] довели, що структуру зон та локалізацію фотонних мод можна змінювати двома шляхами: проектуванням кристалічної решітки та за допомогою легування графенових шарів.

Для розширення відомостей про електронні та фотонні характеристики двовимірних структур на основі функціоналізованого графена як фотонних кристалів залежно від ступеня їх фторизації були розраховані просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, заборонені енергетичні зони, заряди на окремих ділянках двовимірних структур, діелектричні матриці та макроскопічні діелектричні проникності [241]. Розрахунки проводились з використанням методів функціонала електронної густини та псевдопотенціалу з перших принципів на авторському програмному коді.

При дослідженні електронних та фотонних характеристик двовимірних структур на основі функціоналізованого графена залежно від ступеня

фторизації використовувався прийом суперрешітки, що являла собою нескінченне періодичне чергування ділянок чистого графена (C) та ділянок функціоналізованого графена, а саме графана (CH), що продемонстровано на рис. 3.24.

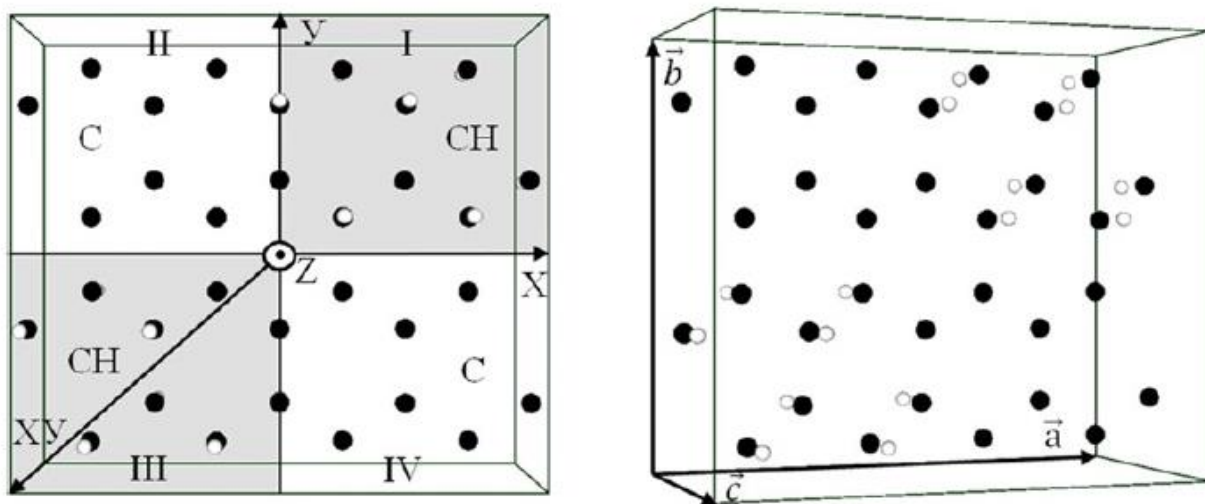


Рис. 3.24. Примітивна комірка суперрешітки з атомним базисом, що при трансляції утворювала нескінченну двовимірну структуру графен/графан, яка є утворюючою одиницею фотонного кристала (вид згори та збоку)

Примітивна комірка суперрешітки мала такі параметри: $\mathbf{a} = 9,96 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 8,82 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 5,29 \text{ \AA}$ та відтворювала двовимірний фотонний кристал при трансляції. Геометричні параметри комірки такі, що зручно використовувати Декартову систему координат. Розмір примітивної комірки у напрямку \mathbf{Z} обирався так, щоб уникнути взаємодії між атомними площинами, що транслюються в цьому напрямку. Розмірність примітивної комірки у напрямках \mathbf{X} та \mathbf{Y} обиралися таким чином, щоб під час трансляції організувати нескінченний лист графена. Довжини зв'язків між атомами карбону, що розташовані на межі ділянок графену та графана, визначалися як середнє арифметичне відповідних довжин у нескінченних листах графену та графана. Вихідний атомний базис містив 48 атомів, з яких 32 – атоми карбону, 16 – атоми гідрогену.

Модельний процес фторизації полягав у попарній заміні атомів гідрогену атомами фтору. Обчислювалися такі структурні конфігурації:

- 1) C/CH без атомів фтору – 0% фторизації;
- 2) C/CFH (32C+14H+2F) з 2 атомами фтору – 12,5% фторизації;
- 3) C/CFH (32C+12H+4F) з 4 атомами фтору – 25% фторизації;
- 4) C/CFH (32C+10H+6F) з 6 атомами фтору – 37,5% фторизації;
- 5) C/CFH (32C+8H+8F) з 8 атомами фтору – 50% фторизації (рис. 3.25).

Відсоткове значення фторизації розраховувалось шляхом знаходження частки атомів фтору від загальної кількості атомів гідрогену в примітивній комірці.

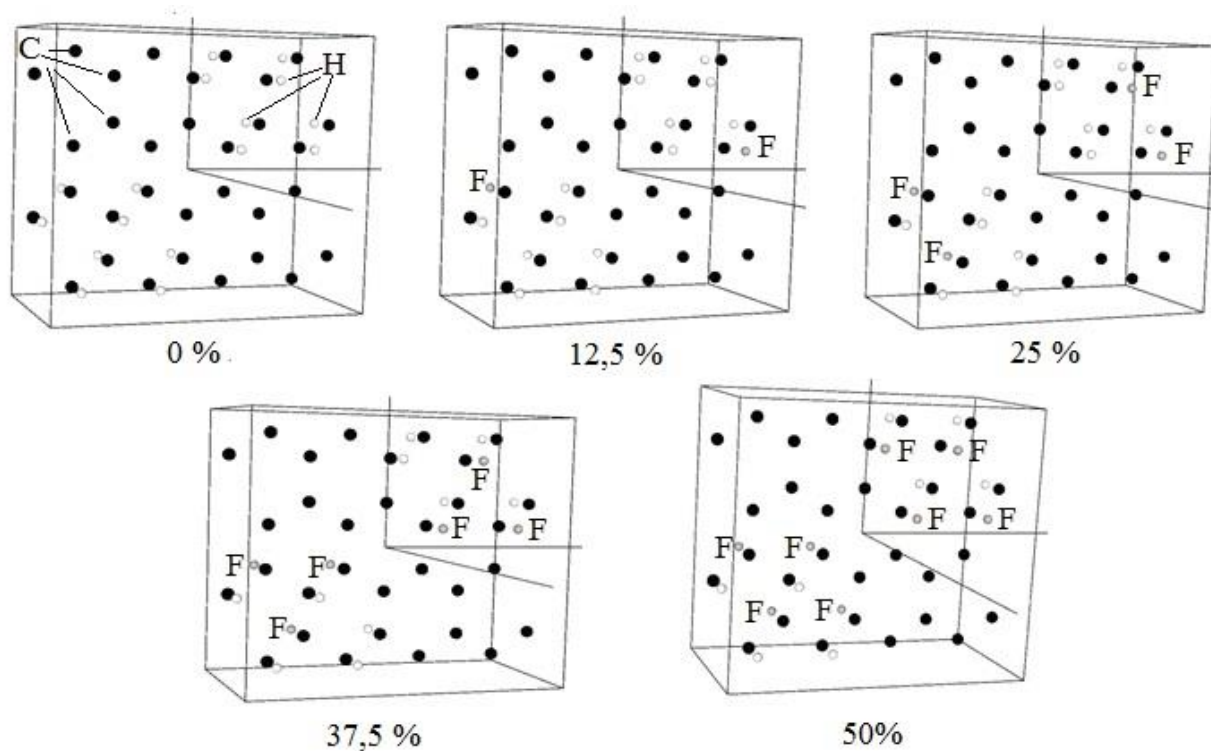


Рис. 3.25. Модельний процес фторизації нескінченної двовимірної структури графен/графан залежно від ступеня її фторизації

Фіксувалися зміни електронних та фотонних характеристик двовимірних структур C/CH та C/CFH як фотонних кристалів залежно від ступеня їх фторизації. Були обчислені значення зарядів на ділянках двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК, що наведені у таблиці 3.14. В атомній системі квантово-механічних розрахунків заряд електрона

вважається рівним одиниці, тому значення зарядів наводяться у кількості електронів. Розрахунки проводилися тільки для Г-точки зони Бриллюена суперрешітки.

Таблиця 3.14

Значення зарядів на ділянках двовимірних структур С/СН та С/СНН як ФК залежно від ступеня їх фторизації

Двовимірна структура (ФК)	Відсоток фторизації	Структурна конфігурація	Значення заряду ($e\bar{e}$) на чвертях двовимірних структур (рис. 3.23)		Різниця заряду між чвертями двовимірних структур
			I, III	II, IV	
С/СН	0	(32С+16Н)	-35,20	13,40	48,60
С/СНН	12,5	(32С+14Н+2F)	-39,80	11,65	51,45
	25	(32С+12Н+4F)	-39,38	10,76	50,14
	37,5	(32С+10Н+6F)	-42,37	8,76	51,13
	50	(32С+8Н+8F)	-48,26	6,06	54,32

Спостерігається чітке розподілення заряду різного знаку на ділянках двовимірної структури С/СН як ФК. Процес фторизації спричинив перерозподіл електричного заряду зі збільшенням різниці заряду між окремими ділянками двовимірних структур. Найбільше значення різниці заряду зафіксовано при 50%-ій фторизації (32С+8Н+8F), що склало 54,32 $e\bar{e}$.

Числові значення зарядів залежно від ступеня фторизації проілюстровані картами просторового розподілу густини валентних електронів для двовимірних структур С/СН та С/СНН як ФК, що зображені на рис. 3.25. Процес фторизації посилює ковалентні С-Н зв'язки функціоналізованого графена, що проявляється у збільшенні інтенсивності густини валентних електронів уздовж напрямків зв'язку (див. область обмежену колом на рис. 3.26).

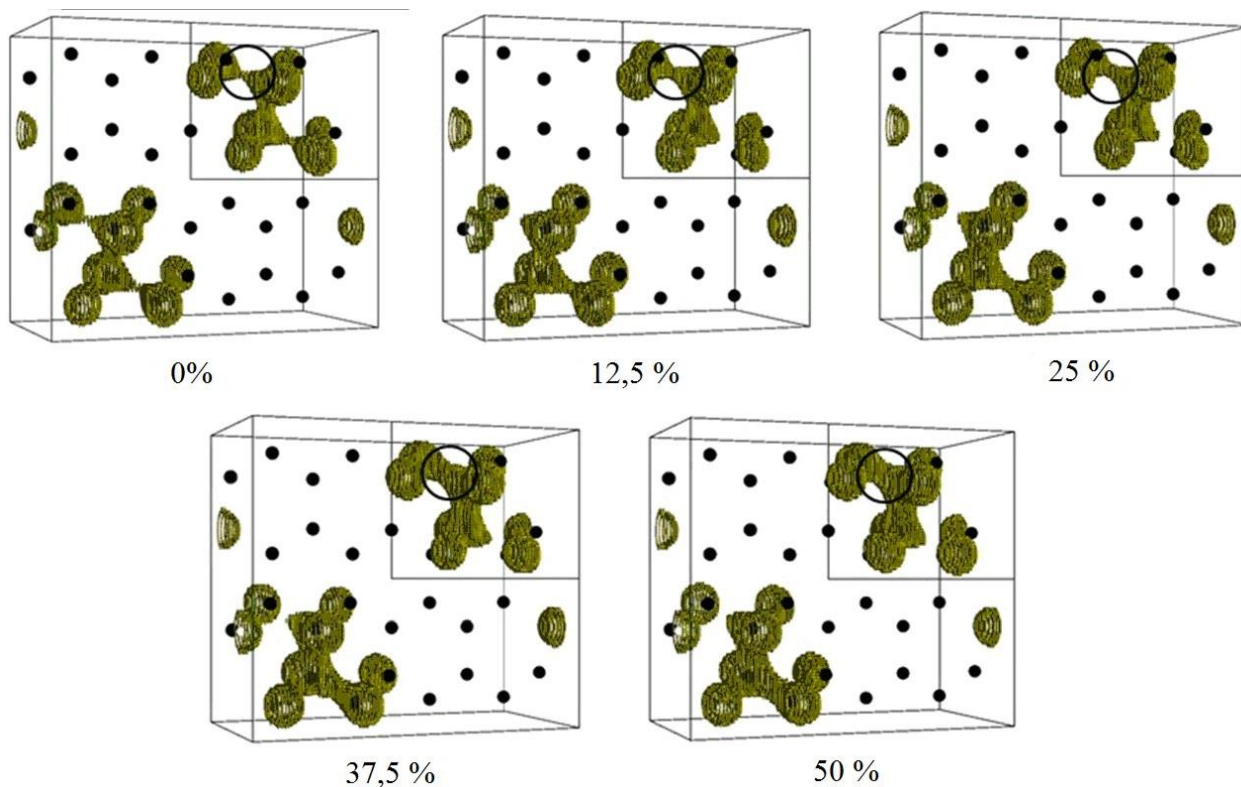


Рис. 3.26. Просторовий розподіл густини валентних електронів двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК залежно від ступеня їх фторизації в інтервалі 0.5-0.6 від максимального значення

Зміну ширини електронної енергетичної забороненої зони двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК залежно від ступеня їх фторизації показано на графіку рис. 3.27. Числові значення ширини забороненої зони двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК наведено у таблиці 3.15.

Була зафіксована немонотонність у зміні значень ширини забороненої зони двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК у залежності від ступеня їх фторизації. Немонотонність мала осцилюючий характер, що відповідно викликала коливання у електропровідності структури. Так, максимальне значення ширини забороненої зони було зафіксовано при 25%-ій фторизації і складало 4,08 еВ, а при 37,5 %-ій фторизації ширина забороненої зони набула мінімального значення 0,54 еВ. Отже, змінюючи ступінь фторизації на ділянках двовимірних структур C/CFH, можна контролювати їх резистивні властивості.

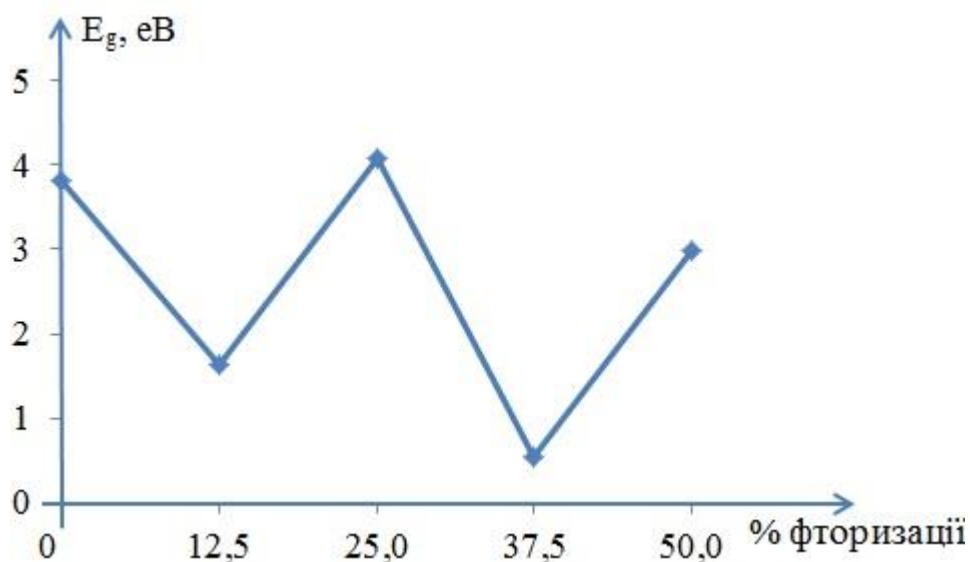


Рис. 3.27. Зміна ширини забороненої зони двовимірних структур C/CH та C/CF_n як ФК залежно від ступеня їх фторизації

Таблиця 3.15

Значення ширини забороненої зони двовимірних структур C/CH та C/CF_n як ФК залежно від ступеня їх фторизації

Двовимірна структура (ФК)	Відсоток фторизації	Структурна конфігурація	E_g , а. о.	E_g , eV
C/CH	0	(32C+16H)	0,14	3,81
C/CF _n	12,5	(32C+14H+2F)	0,06	1,63
	25	(32C+12H+4F)	0,15	4,08
	37,5	(32C+10H+6F)	0,02	0,54
	50	(32C+8H+8F)	0,11	2,99

Розраховані макроскопічні діелектричні проникності двовимірних структур C/CH та C/CF_n як ФК у напрямках вектора електричного поля збудованої ЕМХ, що обчислені із діелектричних матриць за формулами (2.43-2.49), подано у таблиці 3.16. Видно, що в усіх обраних напрямках ЕМХ спостерігалася анізотропія макроскопічної діелектричної проникності. Максимальне значення макроскопічної діелектричної проникності досягалася у напрямку вектора електричного поля збудованої електромагнітної хвилі

$\vec{E} \parallel \vec{X}$ при 0%-ій фторизації. При подальшій фторизації це значення стає менше за одиницю. Отже, модельна структура ФК у напрямку збурення $\vec{E} \parallel \vec{X}$ при збільшенні ступеня фторизації послаблює проходження електромагнітної хвилі. У напрямках $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ та $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ значення макроскопічної діелектричної проникності близькі до одиниці, що співпадає з макроскопічною діелектричною проникністю вакууму. Таке значення макроскопічної діелектричної проникності не спричиняє заломлення електромагнітної хвилі при проходженні уздовж обраних напрямків ФК.

Таблиця 3.16

Макроскопічні діелектричні проникності двовимірних структур С/СН та С/СФН як ФК у напрямках вектора електричного поля збурюючої ЕМХ

Напрямок вектора електричного поля збурюючої ЕМХ	Відсоток фторизації				
	0	12,5	25	37,5	50
$\vec{E} \parallel \vec{X}$	2,61	0,82	0,89	0,89	0,88
$\vec{E} \parallel \vec{Y}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$	0,96	0,96	0,98	0,97	0,96

Власні значення діелектричної матриці ФК, а саме довжини хвиль піків адсорбційного спектру двовимірних структур С/СН та С/СФН як ФК залежно від напрямку вектора електричного поля збурюючої ЕМХ та ступеня їх фторизації наведено у таблиці 3.17. Власні значення діелектричної матриці були перераховані шляхом зіставлення з електронним спектром при відповідних довжинах хвиль. Адсорбційний спектр двовимірних структур С/СН та С/СФН як ФК залежно від напрямку вектора електричного поля збурюючої електромагнітної хвилі та ступеня їх фторизації зображений на рис. 3.28-3.30. Так, у напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$ довжина хвилі піку в адсорбційному спектрі двовимірної структури С/СН як ФК (0%-а фторизація) складала 0,82 нм, що відповідає області м'якого рентгена. Подальша фторизація призвела до зміщення піків в область ультрафіолетового випромінювання.

Для напрямків фторизації $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ та $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ піки адсорбційного спектра двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК знаходяться в області ультрафіолетового випромінювання.

Таблиця 3.17

Власні значення діелектричної матриці двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК залежно від напрямку вектора електричного поля збуджуючої електромагнітної хвилі та ступеня їх фторизації

Двовимірна структура (ФК)	% фторизації	λ , нм $\vec{E} \parallel \vec{X}$	λ , нм $\vec{E} \parallel \vec{Y}$	λ , нм $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$
C/CH	0	0,82	258,47	94,82
C/CFH	12,5	19,79	208,57	278,48
	25	136,06	270,27	116,76
	37,5	116,03	148,12	176,72
	50	178,88	165,89	197,61

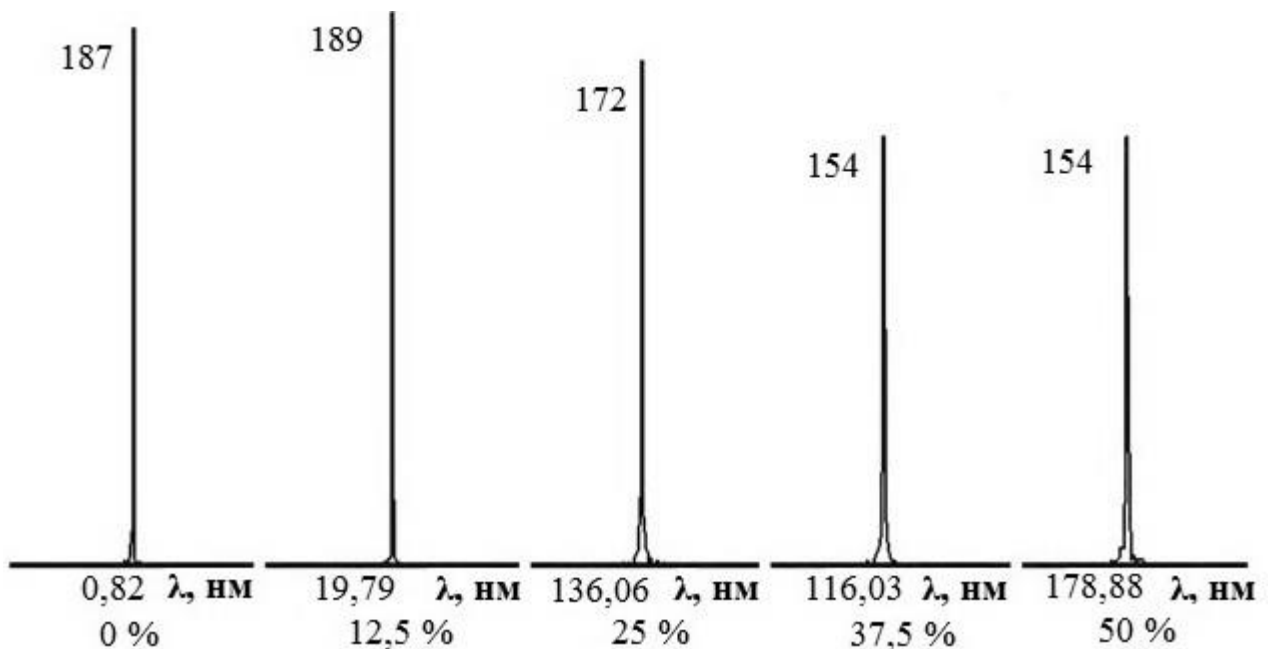


Рис. 3.28. Адсорбційний спектр двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК у напрямку вектора електричного поля збуджуючої електромагнітної хвилі $\vec{E} \parallel \vec{X}$ залежно від ступеня їх фторизації

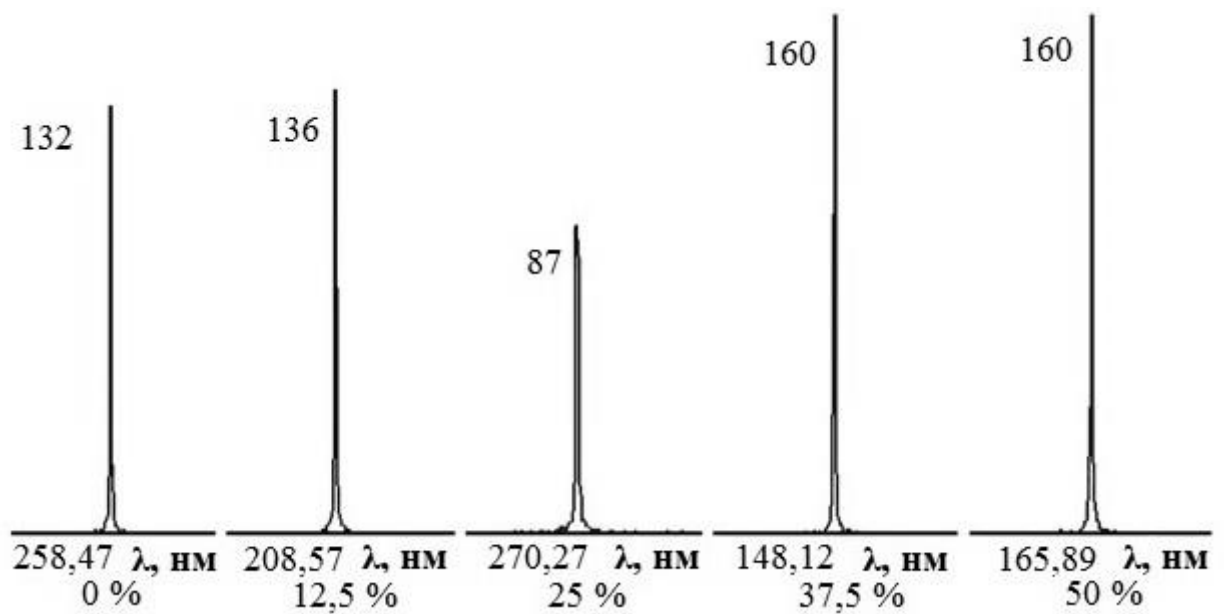


Рис. 3.29. Адсорбційний спектр двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК у напрямку вектора електричного поля збурюючої електромагнітної хвилі $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ залежно від ступеня їх фторизації

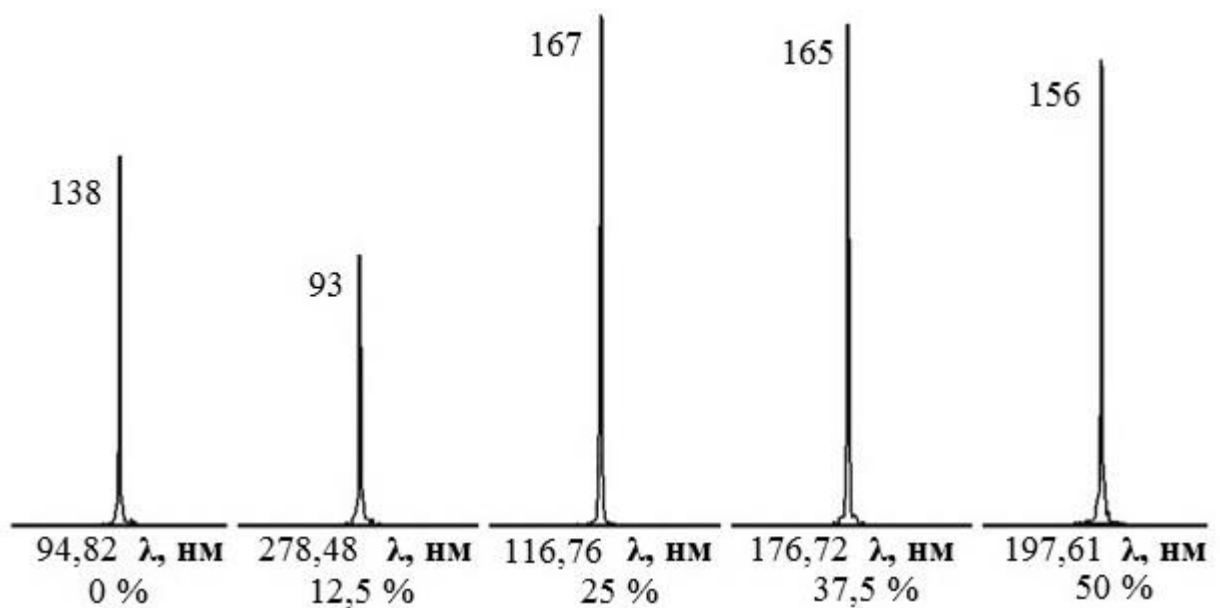


Рис. 3.30. Адсорбційний спектр двовимірних структур C/CH та C/CFH як ФК у напрямку вектора електричного поля збурюючої електромагнітної хвилі $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ залежно від ступеня їх фторизації

3.5. Електронні характеристики хімічно функціоналізованих двовимірних структур на основі чорного фосфору

Чорний фосфорен (ЧФ), нещодавно виявлений природний двовимірний матеріал, є привабливим для використання в електроніці та фотоніці завдяки унікальній площинній анізотропії залежній від товщини матеріалу, прямій забороненій зоні та високій рухливості носіїв. Легування молекулами є гнучким та ефективним способом контролювання електронними властивостями двовимірних матеріалів. Так, у роботі [185] використано органічну молекулу бензил-віологен (БВ), як ефективну легуючу домішку частини поверхні кілька-шарового ЧФ, і отриманий вбудований площинний р-п перехід. Хімічне легування ЧФ молекулами БВ, як вважають автори, модулює електронну густину і дозволяє набутися великого вбудованого потенціалу в утворюваному площинному р-п переході. Це має вирішальне значення для досягнення високої чутливості фотоприймачів, та високої квантової ефективності сонячних елементів.

Для розширення інформації про електронні характеристики двовимірного фосфорена з адсорбованими органічними молекулами як легуючими домішками розраховано просторові розподіли густин валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон та заряди на атомних остовах чорного фосфорена, базуючись на методах функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу з перших принципів.

Була розроблена модель нескінченного моношару чорного фосфорена, використовуючи прийом суперрешітки. На рис. 3.31 зображена примітивна комірка суперрешітки з атомним базисом, що при трансляції моделює нескінченний моношар чорного фосфорена. Примітивна комірка ромбічного типу мала такі параметри: $\mathbf{a} = 17,72 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 13,08 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 14,82 \text{ \AA}$. Геометричні параметри примітивної комірки такі, що зручно використовувати Декартову систему координат. Розміри примітивної комірки у напрямках \mathbf{X} та \mathbf{Y} були обрані таким чином, щоб при трансляції комірки організувати нескінченний

моношар чорного фосфорена. Обраний розмір примітивної комірки у напрямку Z унеможливує взаємодію між атомними шарами, що трансльовалися у цьому напрямку. Атомний базис містив 64 атоми фосфору. Розрахунки проводились тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперрешітки.

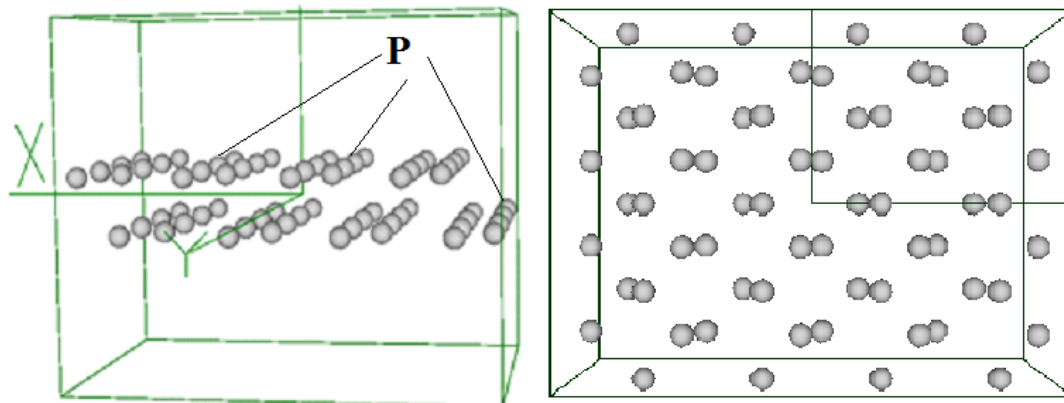


Рис. 3.31. Примітивна комірка суперрешітки з атомним базисом для моделювання нескінченного моношару чорного фосфорена (вид збоку та згори)

Як легуючу молекулу було обрано молекулу карбаміду (урини) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Це безбарвна кристалічна речовина, яка має температуру плавлення $132,7^\circ\text{C}$. На рис. 3.32 зображено примітивну комірку суперрешітки з атомним базисом для моделювання нескінченного моношару чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду для двох типів їх локалізації відносно поверхонь шару фосфорену: «одна навпроти іншої» і «одна зміщена відносно іншої» [242].

Дослідження полягало у виявленні змін електронних характеристик нескінченного моношару чорного фосфорена з адсорбованими органічними молекулами карамбіду як легуючими домішками. Для порівняння було обрано декілька відстаней між молекулами карбаміду та моношаром чорного фосфорена. Ці відстані змінювалися від $1,87 \text{ \AA}$ (найменша відстань між атомами, що дорівнює сумі ковалентних радіусів атомів фосфору та атомів молекули) з подальшим збільшенням до $2,0 \text{ \AA}$; $2,5 \text{ \AA}$; $3,0 \text{ \AA}$.

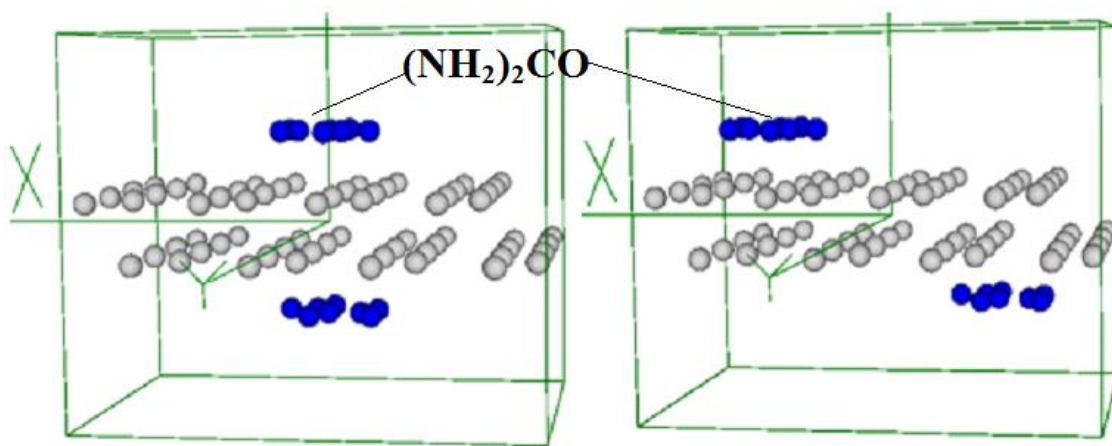


Рис. 3.32. Примітивна комірка суперрешітки з атомним базисом для моделювання нескінченного моношару чорного фосфору з адсорбованими молекулами карбаміду для двох типів їх локалізації: «одна навпроти іншої» (ліворуч) і «одна зміщена відносно іншої» (праворуч)

На рис. 3.33 представлено просторовий розподіл густини валентних електронів молекули карбаміду та його поперечний переріз. За концентрацією густини валентних електронів у площині молекули можна визначити інтенсивність ковалентних зв'язків між атомами молекули.

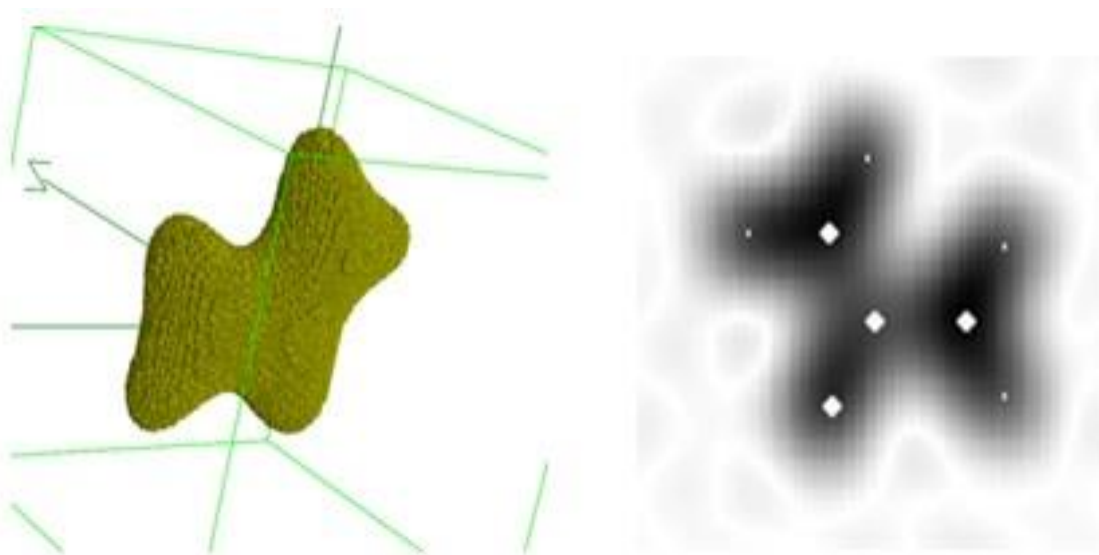


Рис. 3.33. Просторовий розподіл густини валентних електронів молекули карбаміду в інтервалі 0.5-0.6 від максимального значення та його поперечний переріз

Просторовий розподіл густини валентних електронів нескінченного моношару чорного фосфорена та його перерізи продемонстровано на рис.3.34, 3.35.

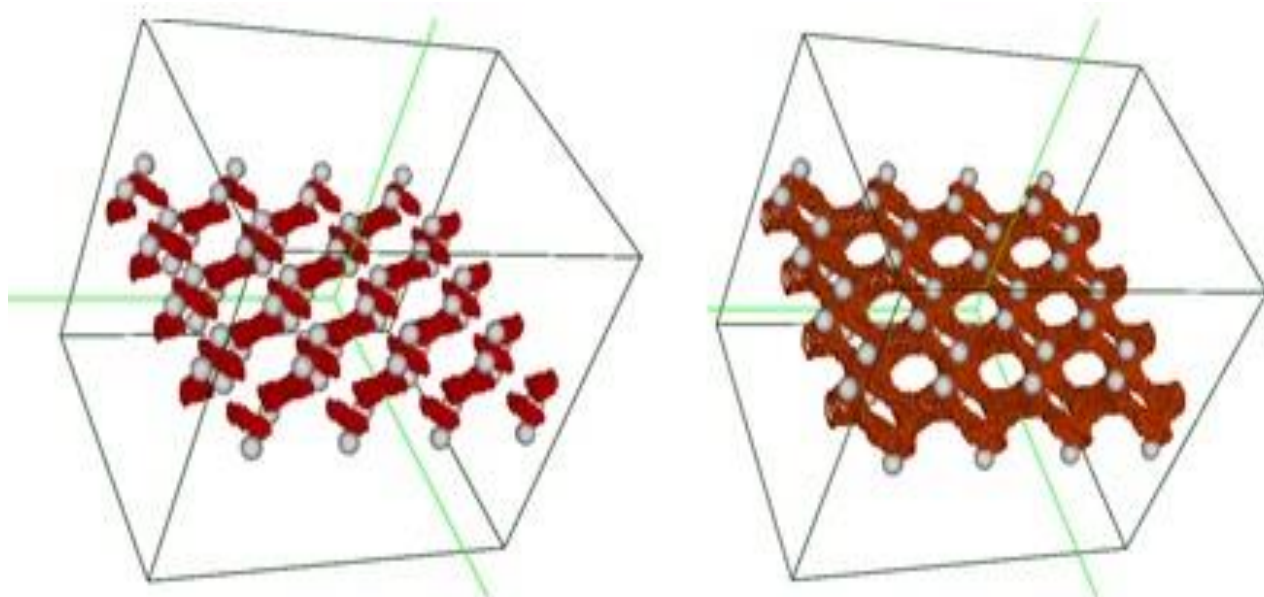


Рис. 3.34. Просторовий розподіл густини валентних електронів нескінченного моношару чорного фосфорена в інтервалі 0.1-0.2 0.2-0.3 від максимального значення (зліва направо)

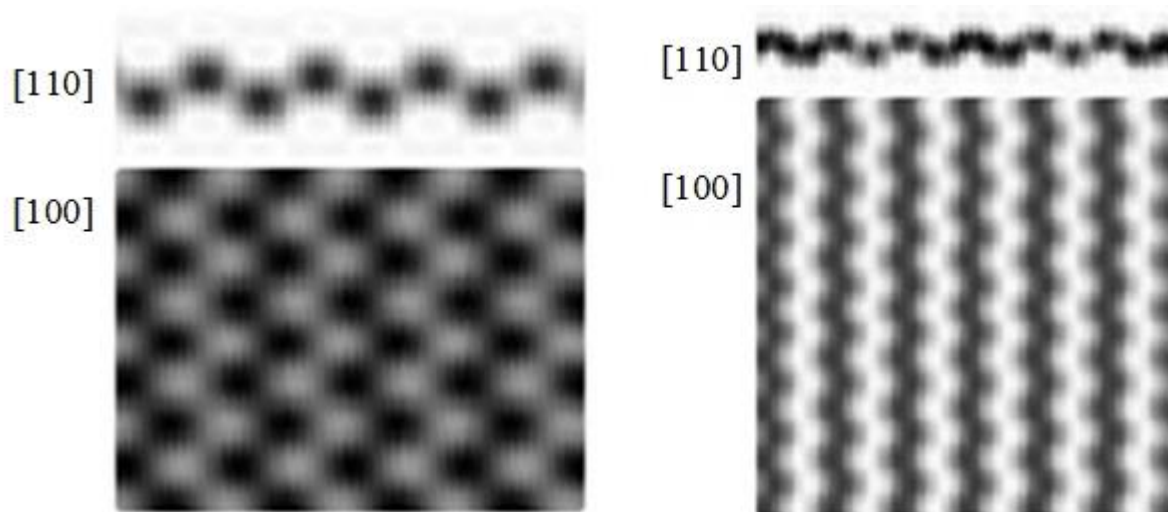


Рис. 3.35. Перерізи нескінченного моношару чорного фосфорена у площині [110] та [100] у межах однієї примітивної комірки та декількох примітивних комірок (зліва направо)

У нескінченному моношарі чорного фосфорена спостерігалася однорідність у розподілі густини валентних електронів та значеннях електричного заряду на остовах атомів фосфора, що складало $-2.15 \bar{e}\bar{e}$ (рис. 3.36). Електричний заряд розраховувався у сферичному об'ємі з радіусом $r = 1,32 \text{ \AA}$ навколо остову атома фосфору.

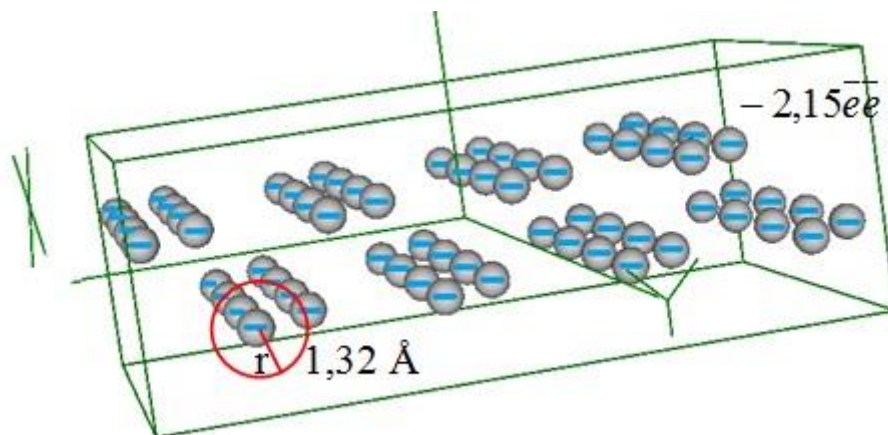


Рис. 3.36. Значення електричного заряду на остовах атомів фосфора у нескінченному моношарі чорного фосфорена у сферичному об'ємі з радіусом $r = 1,32 \text{ \AA}$ до адсорбції молекул

На рис. 3.37 зображено карти просторового розподілу густини валентних електронів нескінченного моношару чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду, що локалізовані за типом «одна навпроти іншої» та «одна зміщена відносно іншої». Встановлено, що адсорбція молекул карбаміду моношаром чорного фосфорена призводить до перерозподілу густини валентних електронів у ньому. Було зафіксовано, що у моношарі чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду обох типів локалізації області заряду найбільшої густини розташовуються під атомами молекул карбаміду, створюючи ділянку електронної густини підвищеної концентрації. Віддалення молекул карбаміду від моношару чорного фосфорена призводить до зменшення їх впливу на перерозподіл густини валентних електронів, що демонструють обчислені електричні заряди на остовах атомів чорного фосфорена, розташованих безпосередньо під молекулами карбаміду (рис. 3.38). Так, у табл. 3.18-3.19 наводяться

значення електричних зарядів на вище означених остовах атомів чорного фосфору при різних адсорбційних відстанях та типах локалізації.

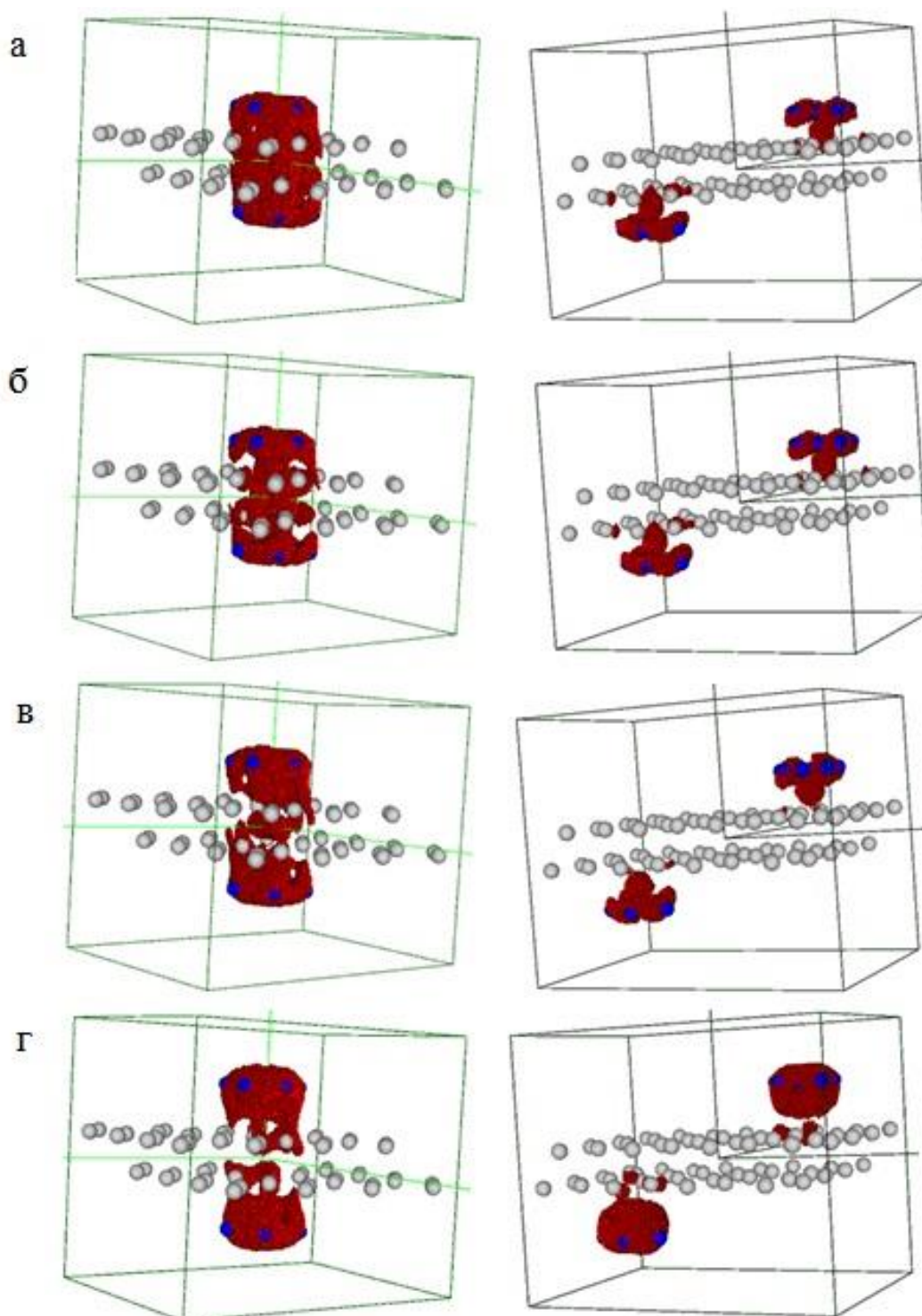


Рис. 3.37. Просторові розподіли густини валентних електронів у нескінченному моношарі чорного фосфору з адсорбованими молекулами карбаміду для типів локалізації «одна навпроти іншої» (ліворуч) та «одна зміщена відносно іншої» (праворуч) при різних адсорбційних відстанях: а) 1,87 Å, б) 2,0 Å; в) 2,5 Å; г) 3,0 Å

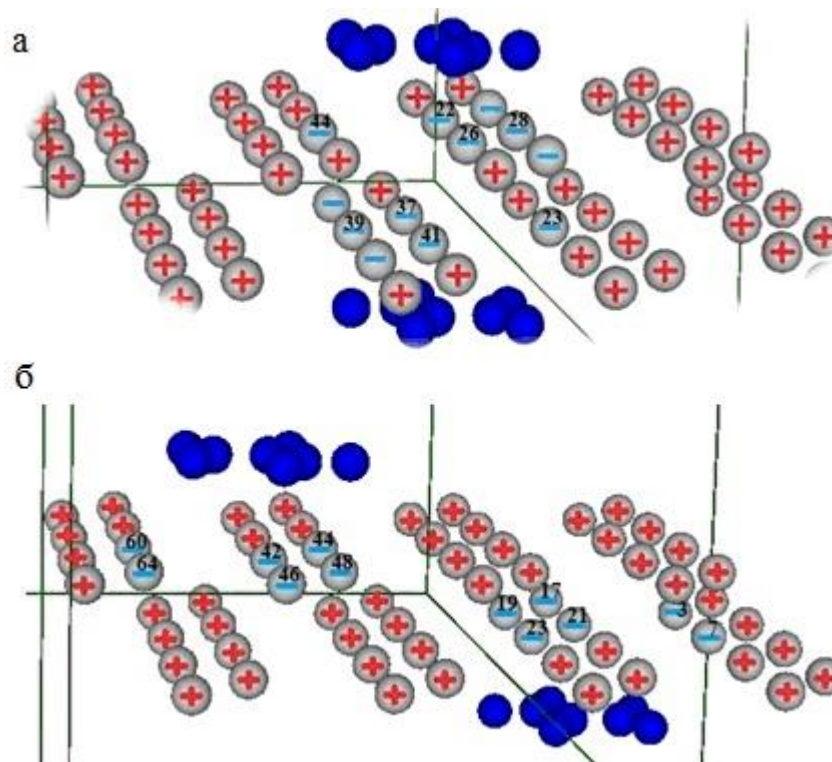


Рис. 3.38. Електричні заряди на остовах атомів чорного фосфорена нескінченного моношару з адсорбованими молекулами карамбїду для «одна навпроти іншої» (а) та «одна зміщена відносно іншої» (б) типів локалізації

Таблиця 3.18

Значення зарядів на атомах чорного фосфорену, що розташовані безпосередньо під молекулами, для типу локалізації «одна навпроти іншої» (див. рис. 3.38а)

Номер атомів фосфору	1,87 Å	2,0 Å	2,5 Å	3,0 Å
22	-17,77	-17,63	-16,88	-15,47
23	-14,37	-14,10	-12,54	-10,09
26	-17,96	-17,86	-17,22	-15,84
28	-16,71	-16,49	-15,20	-13,34
37	-17,96	-17,86	-17,22	-15,84
39	-16,71	-16,49	-15,20	-13,34
41	-17,77	-17,63	-16,88	-15,47
44	-14,37	-14,10	-12,54	-10,09

Значення зарядів на атомах чорного фосфорену, що розташовані безпосередньо під молекулами, для типу локалізації «одна зміщена відносно іншої» (див. рис. 3.38б)

Номер атомів фосфору	1,87 Å	2,0 Å	2,5 Å	3,0 Å
3	-9,47	-9,13	-7,69	-5,82
7	-5,68	-5,22	-3,51	-1,94
17	-10,83	-10,52	-8,81	-7,34
19	-14,99	-14,60	-12,98	-11,34
21	-17,30	-17,09	-16,29	-15,25
23	-8,17	-7,83	-6,41	-4,98
42	-17,30	-17,09	-16,29	-15,25
44	-8,17	-7,83	-6,41	-4,98
46	-10,83	-10,52	-8,81	-7,34
48	-14,99	-14,60	-12,98	-11,34
60	-5,68	-5,22	-3,51	-1,94
64	-9,47	-9,13	-7,69	-5,82

Отже, накопичення електричного заряду в моношарі чорного фосфорена на ділянках під молекулами карбаміду призводить до перерозподілу електричного заряду у моношарі, а інколи і зміні знаку зарядів на остовах атомів чорного фосфорена на протилежний. Однорідний розподіл електричного заряду в моношарі чорного фосфорена (див. рис. 3.34-3.36) зникає та формуються ділянки електричного заряду різного знаку (див. 3.38). При цьому, від'ємний знак електричного заряду в околі остовів атомів чорного фосфорена, що розташовані безпосередньо під молекулами, зберігається зі значним збільшенням модуля заряду. Тоді як знак електричних зарядів в околі остовів атомів чорного фосфорена, віддалених від адсорбованих молекул, змінюється на протилежний. Такі перерозподіли

заряду свідчать про можливість створення вбудованого двовимірного p-n переходу в шарах чорного фосфорена при поверхневій адсорбції молекул карбаміду.

Таблиця 3.20

Ширина забороненої зони нескінченного моношару чорного фосфорена з адсорбційними молекулами карбаміду для типів локалізації «одна навпроти іншої» та «одна зміщена відносно іншої»

Адсорбційна відстань (l), Å	Тип локалізації			
	«одна навпроти іншої»		«одна зміщена відносно іншої»	
	E_g , а. о.	E_g , eV	E_g , а.о.	E_g , eV
1,87	0,24	6,53	0,49	13,33
2,0	0,40	10,88	0,004	0,10
2,5	0,14	3,81	0,03	0,82
3,0	0,26	7,07	0,04	1,09

У табл. 3.20 та на графіках рис. 3.39 відображено отримані значення ширини заборонених зон нескінченного моношару чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду для типів їх локалізації «одна навпроти іншої» та «одна зміщена відносно іншої». Спостерігається немонотонний характер зміни ширини забороненої зони зі зміною адсорбційної відстанні, що більш виражений для адсорбції за типом «одна навпроти іншої». Зміщення границь зон провідності та валентної зони відносно відповідних значень для чистого чорного фосфорена значне для адсорбції за типом «одна навпроти іншої». Значення ширини забороненої зони значно зменшуються для адсорбції за типом «одна зміщена відносно іншої» для усіх розрахованих відстаней. Так, для типу локалізації «одна навпроти іншої» з адсорбційною відстанню 2,0 Å спостерігалось збільшення ширини забороненої зони нескінченного моношару чорного фосфорена до майже 11eV, порівняно зі значенням у 6,8 eV для чистого моношару. Тоді як для типу локалізації «одна зміщена відносно іншої» при тій самій

адсорбційній відстані наявне помітне зменшення ширини забороненої зони до 0,1 еВ. Отже, адсорбція молекул карбаміду на моношар чорного фосфорена призводить до зміни його провідності, якою можна керувати контролюючи локалізацію адсорбованих молекул.

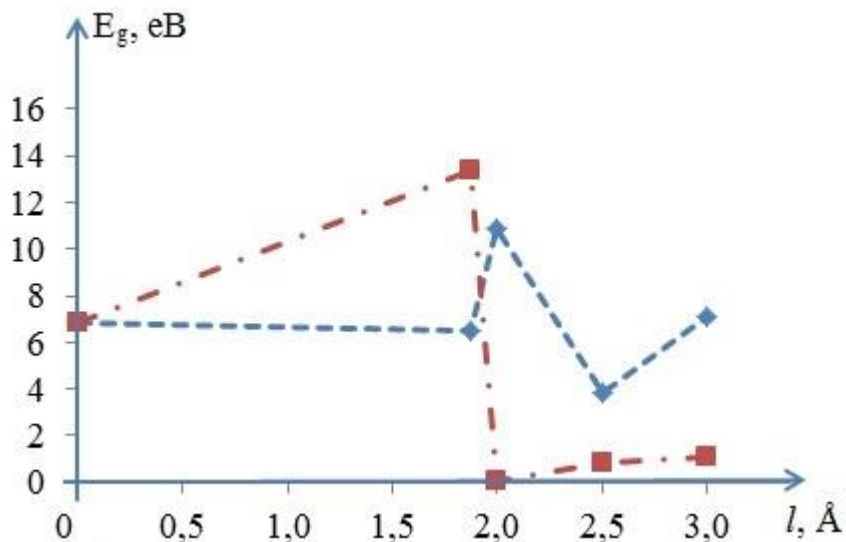


Рис. 3.39. Зміна ширини забороненої зони нескінченного моношару чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду при різних адсорбційних відстанях (l , Å) для типів локалізації «одна навпроти іншої» (пунктир) та «одна зміщена відносно іншої» (пунктир з крапкою)

На рис. 3.40 зображені зведені діаграми енергетичних зон чистого нескінченного шару чорного фосфорена, нескінченного моношару чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду для типів локалізації «одна навпроти іншої» та «одна зміщена відносно іншої» при різних адсорбційних відстанях. Дно зони провідності та стеля валентної зони вказані відносно відповідних значень для чистого чорного фосфорена.

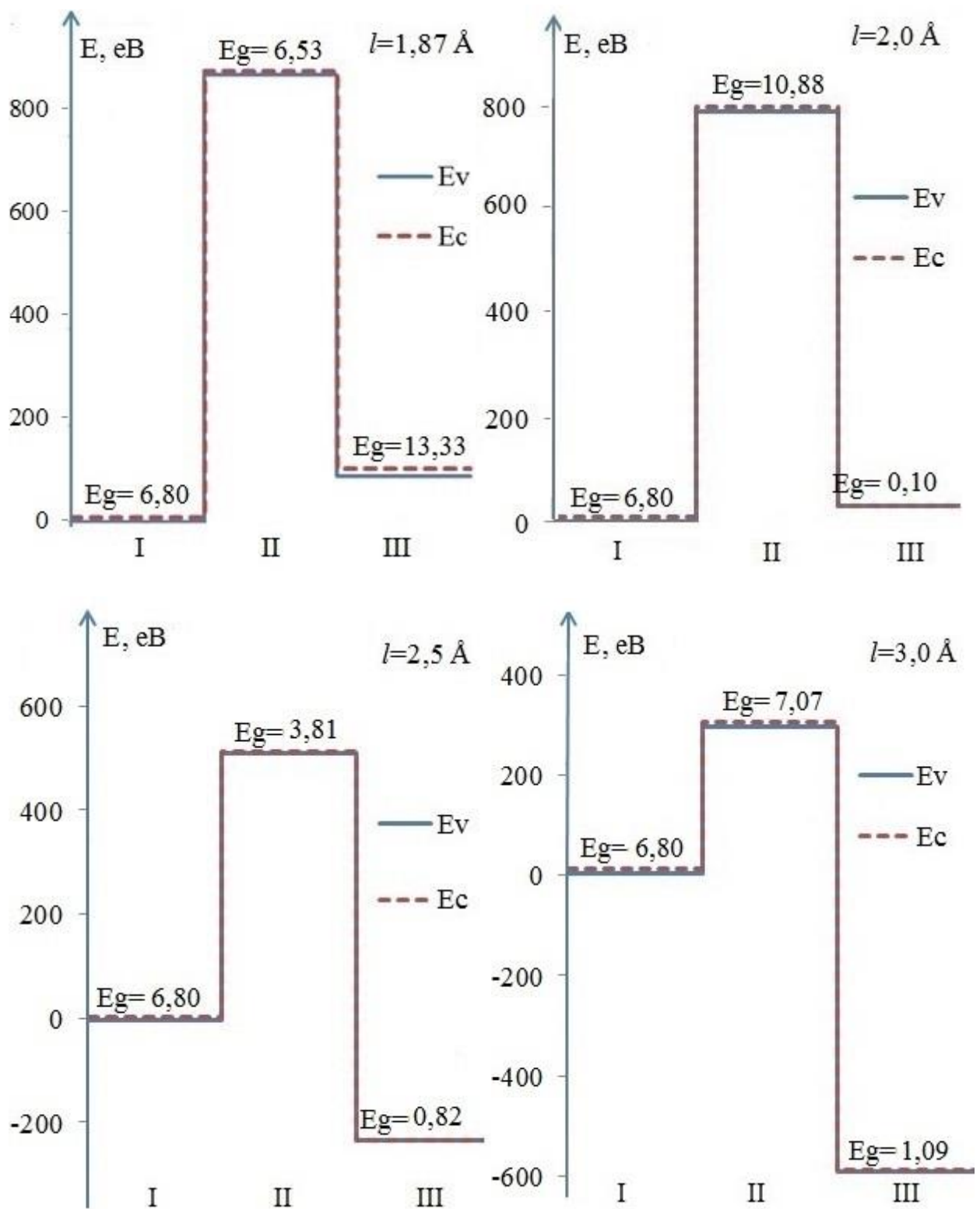


Рис. 3.40. Зведені діаграми енергетичних зон нескінченного моношару чорного фосфорена (I), нескінченного моношару чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карамбїду для типів локалізації «одна навпроти іншої» (II) та «одна зміщена відносно іншої» (III) при різних адсорбційних відстанях

Висновки до розділу 3

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено електронні та фотонні властивості функціоналізованих двовимірних напівпровідникових матеріалів на основі графена та чорного фосфорена. Використовуючи авторський програмний комплекс, розраховано просторові розподіли густин валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон, кулонівські потенціали уздовж обраних напрямків, значення зарядів в матеріалах в областях різного розміру, діелектричні матриці, макроскопічні відносні проникності та спектри поглинання.

Запропоновано принципово нове поєднання нефункціоналізованого та функціоналізованого графену в одну двовимірну структуру за наперед спланованим малюнком для технологічного застосування.

Встановлено, що поєднання нефункціоналізованих та функціоналізованих ділянок графена за наперед спланованим малюнком в одну структуру призводить до контрольованої зміни електронних властивостей.

Визначено, що у площині графеноподібних комбінованих структур формуються області з різною концентрацією електронної густини, яка локалізується на функціоналізованих ділянках.

Констатовано перерозподілення електричного заряду з утворенням областей різного знаку в структурах C/CH та C/CF.

Зафіксовано збільшення ширини забороненої зони комбінованих структур C/CH, C/CF та C/CCl у порівнянні з окремо взятими вихідними об'єктами (C, CH, CF, CCl).

Виявлено, що рельєф розподілу кулонівського потенціалу в листі графену є ізотропним, функціоналізація графену атомами водню, фтору та хлору призводить до анізотропії рельєфу потенціалу.

Визначено, що деформація вигину призводить до збільшення різниці заряду у комбінованих структурах C/CH та C/CF, максимальне значення досягається при куті вигину $\alpha=3^\circ$ та $\alpha=1^\circ$ відповідно.

Зафіксовано збільшення значення ширини забороненої зони у вигнутих структурах C/CH та C/CCl при куті $\alpha=1^\circ$, що складає 42,16 eV та 16,59 eV відповідно. Помічено, що у структурі C/CF вигин провокує зменшення ширини забороненої зони порівняно з плоскою структурою.

Встановлено, що дія статичного тиску на комбіновану структуру C/CH призводить до перебудови електронної густини у напрямку ковалентних зв'язків C-H, а саме до збільшення інтенсивності густини валентних електронів вздовж цих зв'язків.

Зафіксовано, що при стисненні комбінованої структури C/CH як фотонного кристалу на 2,5 % та 5 % спостерігається збільшення ширини електронної забороненої зони. При подальшому стисненні більш ніж на 5% відбувається суттєве зменшення ширини електронної забороненої зони, що свідчить про посилення провідних властивостей такого фотонного кристалу.

Помічено анізотропію діелектричних властивостей комбінованої структури C/CH як фотонного кристалу при різних напрямках вектора електричного поля збурюючої електромагнітної хвилі. У напрямках $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ та $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ значення макроскопічної діелектричної проникності близькі до одиниці, що співпадає з діелектричною проникністю вакууму, тоді як у напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$ макроскопічна діелектрична проникність збільшується у 2,61 рази.

Збільшення тиску зовнішнього середовища на структуру C/CH як фотонного кристалу, призводить до зсуву піків у спектрі поглинання у напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$ в бік збільшення довжин хвиль, при цьому їх інтенсивність зменшується.

Визначено, що процес фторизації спричиняє перерозподіл електричного заряду зі збільшенням різниці заряду між окремими ділянками

двовимірних комбінованих структур C/CFH з різною концентрацією атомів фтору. Найбільше значення різниці заряду зафіксовано при 50%-ій фторизації, що склало $54,32 \bar{e}\bar{e}$.

Встановлено, що фторизація посилює ковалентні C-H зв'язки функціоналізованого графена у комбінованій структурі C/CFH, що проявляється у збільшенні інтенсивності густини валентних електронів уздовж напрямків зв'язку C-H.

Констатовано немонотонність зміни значень ширини електронних заборонених зон двовимірних комбінованих структур C/CH та C/CFH як фотонних кристалів у залежності від ступеня їх фторизації. Максимальне значення ширини забороненої зони було зафіксовано при 25%-ій фторизації і складало 4,08 eВ, а при 37,5 %-ій – мінімальне значення 0,54 eВ. Зміна ступеня фторизації ділянок двовимірних структур C/CFH контролює резистивні властивості комбінованих структур.

Показано, що при збільшенні ступеня фторизації двовимірна структура C/CFH як фотонний кристал послаблює проходження електромагнітної хвилі у напрямку збурення $\vec{E} \parallel \vec{X}$. Тоді як у напрямках $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ та $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ структура не спричиняє заломлення електромагнітної хвилі.

Оцінено довжину хвилі піку в адсорбційному спектрі двовимірної структури C/CH як фотонного кристалу при 0%-вій фторизації у напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$, що складає 0,82 нм і відповідає області м'якого рентгена. Подальша фторизація призводить до зміщення піків в область ультрафіолетового випромінювання.

Зафіксовано, що у моношарі чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду області заряду найбільшої густини розташовуються під молекулами карбаміду, створюючи ділянки електронної густини підвищеної концентрації, тоді як у чистому моношарі чорного фосфорена розподіл густини валентних електронів та значення електричних зарядів на остовах атомів фосфора є однорідними. Віддалення молекул карбаміду від

моношару чорного фосфорена спричиняє зменшення їх впливу на перерозподіл густини валентних електронів.

Накопичення електричного заряду в моношарі чорного фосфорена на ділянках під молекулами карбаміду призводить до формування ділянок електричного заряду різного знаку. Такий перерозподіл заряду дає можливість створювати вбудовані двовимірні p-n переходи в шарах чорного фосфорена шляхом поверхневої адсорбції молекул карбаміду.

Виявлено немонотонний характер зміни ширини забороненої зони моношару чорного фосфорена залежно від адсорбційної відстанні молекул, що призводить до зміни його провідності, якою можна керувати контролюючи локалізацію адсорбованих молекул.

ВИСНОВКИ

2Д матеріали є центральною темою наукових досліджень з моменту відшарування графену. 2Д матеріали мають специфічно організовану поверхню, яка дає змогу структурі їх енергетичних зон реагувати на зовнішні збурення та речовини. Прорив 2Д матеріалів викликає необхідність не лише експериментально характеризувати та розуміти ці високоякісні та хімічно стійкі матеріали, а й маніпулювати цими шаруватими високоупорядкованими структурами, контролювати їх, інтегрувати у сучасні пристрої та технології.

2Д матеріали мають різні електричні та оптичні властивості залежно від їх хімічного складу, кристалічних структур, кількості шарів та послідовності їх укладання.

Поліпшення властивостей 2Д матеріалів є важливим кроком для реалізації їх багатофункціональних застосувань. Проводяться різні підходи до модифікації властивостей 2Д матеріалів, у більшості випадків це ковалентна або нековалентна функціоналізація поверхонь та механічні впливи.

Наведено формалізм функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів для визначення властивостей основного стану двовимірних структур, що використано у дисертаційній роботі. Пояснено алгоритм розрахунку ефективних електричних зарядів у багатоатомній системі. Висвітлено ідею використання формалізму простору імпульсів у розрахунку електронного спектра, повної енергії, механічних сил, діелектричної матриці та макроскопічної діелектричної проникності із електронної густини основного стану багатоатомної системи.

Здійснено перевірку достовірності обчислень електронних характеристик двовимірних структур при розрахунку ефективних електричних зарядів в околі атомів Н, С, О, Р, F, Cl. Порівняння розрахованих значень атомних радіусів та відомих з літературних джерел

фіксує їх гарне співпадіння. Це дозволяє нам вважати, що результати всіх проведених розрахунків мають високий ступінь достовірності.

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено електронні та фотонні властивості функціоналізованих двовимірних напівпровідникових матеріалів на основі графена та чорного фосфорена. Використовуючи авторський програмний комплекс, розраховано просторові розподіли густин валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон, кулонівські потенціали уздовж обраних напрямків, значення зарядів в матеріалах в областях різного розміру, діелектричні матриці, макроскопічні відносні проникності та спектри поглинання.

Запропоновано принципово нове поєднання нефункціоналізованого та функціоналізованого графену в одну двовимірну структуру за наперед спланованим малюнком для технологічного застосування.

Встановлено, що поєднання нефункціоналізованих та функціоналізованих ділянок графена за наперед спланованим малюнком в одну структуру призводить до контрольованої зміни електронних властивостей.

Визначено, що у площині графеноподібних комбінованих структур формуються області з різною концентрацією електронної густини, яка локалізується на функціоналізованих ділянках.

Констатовано перерозподілення електричного заряду з утворенням областей різного знаку в структурах C/CH та C/CF.

Зафіксовано збільшення ширини забороненої зони комбінованих структур C/CH, C/CF та C/CCl у порівнянні з окремо взятими вихідними об'єктами (C, CH, CF, CCl).

Виявлено, що рельєф розподілу кулонівського потенціалу в листі графену є ізотропним, функціоналізація графену атомами водню, фтору та хлору призводить до анізотропії рельєфу потенціалу.

Визначено, що деформація вигину призводить до збільшення різниці заряду у комбінованих структурах C/CH та C/CF, максимальне значення досягається при куті вигину $\alpha=3^\circ$ та $\alpha=1^\circ$ відповідно.

Зафіксовано збільшення значення ширини забороненої зони у вигнутих структурах C/CH та C/CCl при куті $\alpha=1^\circ$, що складає 42,16 eV та 16,59 eV відповідно. Помічено, що у структурі C/CF вигин провокує зменшення ширини забороненої зони порівняно з плоскою структурою.

Встановлено, що дія статичного тиску на комбіновану структуру C/CH призводить до перебудови електронної густини у напрямку ковалентних зв'язків C-H, а саме до збільшення інтенсивності густини валентних електронів вздовж цих зв'язків.

Зафіксовано, що при стисненні комбінованої структури C/CH як фотонного кристалу на 2,5 % та 5 % спостерігається збільшення ширини електронної забороненої зони. При подальшому стисненні більш ніж на 5% відбувається суттєве зменшення ширини електронної забороненої зони, що свідчить про посилення провідних властивостей такого фотонного кристалу.

Помічено анізотропію діелектричних властивостей комбінованої структури C/CH як фотонного кристалу при різних напрямках вектора електричного поля збурюючої електромагнітної хвилі. У напрямках $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ та $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ значення макроскопічної діелектричної проникності близькі до одиниці, що співпадає з діелектричною проникністю вакууму, тоді як у напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$ макроскопічна діелектрична проникність збільшується у 2,61 рази.

Збільшення тиску зовнішнього середовища на структуру C/CH як фотонного кристалу, призводить до зсуву піків у спектрі поглинання у напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$ в бік збільшення довжин хвиль, при цьому їх інтенсивність зменшується.

Визначено, що процес фторизації спричиняє перерозподіл електричного заряду зі збільшенням різниці заряду між окремими ділянками

двовимірних комбінованих структур C/CFH з різною концентрацією атомів фтору. Найбільше значення різниці заряду зафіксовано при 50%-ій фторизації, що склало $54,32 \bar{e}\bar{e}$.

Встановлено, що фторизація посилює ковалентні C-H зв'язки функціоналізованого графена у комбінованій структурі C/CFH, що проявляється у збільшенні інтенсивності густини валентних електронів уздовж напрямків зв'язку C-H.

Констатовано немонотонність зміни значень ширини електронних заборонених зон двовимірних комбінованих структур C/CH та C/CFH як фотонних кристалів у залежності від ступеня їх фторизації. Максимальне значення ширини забороненої зони було зафіксовано при 25%-ій фторизації і складало 4,08 eВ, а при 37,5 %-ій – мінімальне значення 0,54 eВ. Зміна ступеня фторизації ділянок двовимірних структур C/CFH контролює резистивні властивості комбінованих структур.

Показано, що при збільшенні ступеня фторизації двовимірна структура C/CFH як фотонний кристал послаблює проходження електромагнітної хвилі у напрямку збурення $\vec{E} \parallel \vec{X}$. Тоді як у напрямках $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ та $\vec{E} \parallel [\vec{X} + \vec{Y}]$ структура не спричиняє заломлення електромагнітної хвилі.

Оцінено довжину хвилі піку в адсорбційному спектрі двовимірної структури C/CH як фотонного кристалу при 0%-вій фторизації у напрямку $\vec{E} \parallel \vec{X}$, що складає 0,82 нм і відповідає області м'якого рентгена. Подальша фторизація призводить до зміщення піків в область ультрафіолетового випромінювання.

Зафіксовано, що у моношарі чорного фосфорена з адсорбованими молекулами карбаміду області заряду найбільшої густини розташовуються під молекулами карбаміду, створюючи ділянки електронної густини підвищеної концентрації, тоді як у чистому моношарі чорного фосфорена розподіл густини валентних електронів та значення електричних зарядів на остовах атомів фосфора є однорідними. Віддалення молекул карбаміду від

моношару чорного фосфорена спричиняє зменшення їх впливу на перерозподіл густини валентних електронів.

Накопичення електричного заряду в моношарі чорного фосфорена на ділянках під молекулами карбаміду призводить до формування ділянок електричного заряду різного знаку. Такий перерозподіл заряду дає можливість створювати вбудовані двовимірні p-n переходи в шарах чорного фосфорена шляхом поверхневої адсорбції молекул карбаміду.

Виявлено немонотонний характер зміни ширини забороненої зони моношару чорного фосфорена залежно від адсорбційної відстанні молекул, що призводить до зміни його провідності, якою можна керувати контролюючи локалізацію адсорбованих молекул.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. F. Wang, Zh. Wang, Ch. Jiang, L. Yin, R. Cheng, X. Zhan, K. Xu, F. Wang, Y. Zhang, J. He, Progress on Electronic and Optoelectronic Devices of 2D Layered Semiconducting Materials, *Small* 13 (2017) 1604298. <https://doi.org/10.1002/sml.201604298>.
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306 (2004) 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
3. H. Kroemer, Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 783-791. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.783>.
4. R. P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom, *Eng. Sci.* 23 (1960) 22-36. <https://resolver.caltech.edu/CaltechES:23.5.1960Bottom>.
5. P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* 71 (1947) 622-634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
6. H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, and U. Hofmann, *Z. Naturforsch. B* 17 (1962) 150-153. http://zfn.mpdl.mpg.de/data/Reihe_B/17/ZNB-1962-17b-0150.pdf.
7. A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, and A. Van Tooren, LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface, *Surf. Sci.* 48 (1975) 463-472. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90419-7).
8. X. Lu, M. Yu, H. Huang, and R. S. Ruoff, Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets, *Nanotechnology* 10 (1999) 269-272. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/3/308>.
9. E. Fitzer, K. H. Kochling, H. P. Boehm, and H. Marsh, Commission on high temperature and solid state chemistry, *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 473-506. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567030473>.

10. P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, Carbon-based electronics, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 605-615. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.300>.
11. D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2824-2860. <https://doi.org/10.1039/C2CS35335K>.
12. X. M. Li, Z. Lv, H. W. Zhu, Solar Cells: Carbon/Silicon Heterojunction Solar Cells: State of the Art and Prospects, *Adv. Mater.* 27 (2015) 6549. <https://doi.org/10.1002/adma.201570288>.
13. A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 499 (2013) 419-425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>.
14. Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H. Cheng, Y. Huang, and X. Duan, Van der Waals heterostructures and devices, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16042. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>.
15. D. Jariwala, T. J. Marks, and M. C. Hersam, Mixed-dimensional van der Waals heterostructures, *Nat. Mater.* 16 (2017) 170-181. <https://doi.org/10.1038/nmat4703>.
16. K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto, 2D materials and van der Waals heterostructures, *Science* 353 (2016) aac9439. <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>.
17. P. Ajayan, P. Kim, and K. Banerjee, Two-dimensional van der Waals materials, *Phys. Today* 69 (2016) 38-44. <https://doi.org/10.1063/PT.3.3297>.
18. X. Li and H. Zhu, The graphene-semiconductor Schottky junction, *Phys. Today* 69 (2016) 46-54. <https://doi.org/10.1063/PT.3.3298>.
19. X. Li, L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X. Li, X. Wang, J.-B. Xu, H. Zhu, Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics, *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017) 021306. <https://doi.org/10.1063/1.4983646>.
20. Y. Gogotsi, V. Presser, *Carbon Nanomaterials*, (2nd ed.), Taylor & Francis (2013). <https://doi.org/10.1201/b15591>.

21. P. Angelova, A. Bianco, K. Muellen, X. Feng, Chemistry of Carbon Nanostructures, Walter de Gruyter GmbH (2017). <https://doi.org/10.1515/9783110284645>.
22. K.R. Nandanapalli, D. Mudusu, S. Lee, Functionalization of graphene layers and advancements in device applications, Carbon 152 (2019) 954-985. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.081>.
23. W.C. Ren, H.M. Cheng, The global growth of graphene, Nat. Nanotechnol. 9 (2014) 726-730. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.229>.
24. J.H. Ahn, B.H. Hong, Graphene for displays that bend, Nat. Nanotechnol. 9 (2014) 737-738. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.226>.
25. Y.C. Chen, T. Cao, C. Chen, Z. Pedramrazi, D. Haberer, D.G. de Oteyza, F.R. Fischer, S.G. Louie, M.F. Crommie, Molecular bandgap engineering of bottom-up synthesized graphene nanoribbon heterojunctions, Nat. Nanotechnol. 10 (2015) 156-160. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.307>.
26. D. Rodrigo, O. Limaj, D. Janner, D. Etezadi, F.J.G. de Abajo, V. Pruneri, H. Altug, Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene, Science 349 (2015) 165-168. <https://doi.org/10.1126/science.aab2051>.
27. K. Turcheniuk, R. Boukherroub, S. Szunerits, Gold-graphene nanocomposites for sensing and biomedical applications, J. Mater. Chem. B 3 (2015) 4301-4324. <https://doi.org/10.1039/C5TB00511F>.
28. R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, The role of graphene for electrochemical energy storage, Nat. Mater. 14 (2015) 271-279. <https://doi.org/10.1038/nmat4170>.
29. D.H. Deng, K.S. Novoselov, Q. Fu, N.F. Zheng, Z.Q. Tian, X.H. Bao, Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures, Nat. Nanotechnol. 11 (3) (2016) 218-230. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.340>.
30. N. Donschuk, A. Stacey, A. Tadich, K.J. Rietwyk, A. Schenk, M.T. Edmonds, O. Shimoni, C.I. Pakes, S. Praver, J. Cervenka, A graphene field-effect transistor as a molecule-specific probe of DNA nucleobases, Nat. Commun. 6 (2015) 6563. <https://doi.org/10.1038/ncomms7563>.

31. F. Perreault, A.F. de Faria, M. Elimelech, Environmental applications of graphene-based nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 44 (16) (2015) 5861-5896. <https://doi.org/10.1039/C5CS00021A>.
32. F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, Structural defects in graphene, *ACS Nano* 5 (1) (2011) 26-41. <https://doi.org/10.1021/nn102598m>.
33. J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, Nanoscale chemical imaging of single-layer graphene, *ACS Nano* 5 (10) (2011) 8442-8448. <https://doi.org/10.1021/nn2035523>.
34. D.W. Kim, Y.H. Kim, H.S. Jeong, H.T. Jung, Direct visualization of large-area graphene domains and boundaries by optical birefringency, *Nat. Nano technol.* 7 (1) (2012) 29-34. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.198>.
35. H.O. Choi, D.W. Kim, S.J. Kim, S.B. Yang, H.T. Jung, Role of 1D metallic nanowires in polydomain graphene for highly transparent conducting films, *Adv. Mater.* 26 (26) (2014) 4575-4581. <https://doi.org/10.1002/adma.201306234>.
36. P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D.A. Muller, Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts, *Nature* 469 (7330) (2011) 389-392. <https://doi.org/10.1038/nature09718>.
37. O.V. Yazyev, S.G. Louie, Electronic transport in polycrystalline graphene, *Nat.Mater.* 9 (10) (2010) 806-809. <https://doi.org/10.1038/nmat2830>.
38. Q.K. Yu, L.A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J.F. Tian, Z.H. Su, H.L. Cao, Z.H. Liu, D. Pandey, D.G. Wei, T.F. Chung, P. Peng, N.P. Guisinger, E.A. Stach, J.M. Bao, S.S. Pei, Y.P. Chen, Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition, *Nat. Mater.* 10 (6) (2011) 443-449. <https://doi.org/10.1038/nmat3010>.
39. W.A. Gomez-Arias, G.G. Naumis, Analytical calculation of electron group velocity surfaces in uniform strained graphene, *Int. J. Mod. Phys. B* 30 (3) (2016). <https://doi.org/10.1142/S021797921550263X>.

40. D. Gall, Electron mean free path in elemental metals, *J. Appl. Phys.* 119 (8) (2016) 0851011-0851015. <https://doi.org/10.1063/1.4942216>.
41. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* 320 (5881) (2008), 1308-1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>.
42. P. Yadav, P.K. Srivastava, N. Ray, S. Ghosh, Robustness of the universal optical transmittance in monolayer and multilayer graphene flakes under Coulomb interactions, *Phys. Rev. B* 94 (12) (2016) 1406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.121406>.
43. S.E. Zhu, S.J. Yuan, G.C.A.M. Janssen, Optical transmittance of multilayer graphene, *Epl-Europhys Lett* 108 (1) (2014). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/108/17007>.
44. J.L. Benitez, D. Mendoza, Modulation of the optical transmittance in multilayer graphene by an electrical signal, *Appl. Phys. Lett.* 103 (8) (2013) 083116. <https://doi.org/10.1063/1.4819466>.
45. A. Tuantranont, *Applications of Nanomaterials in Sensors and Diagnostics*, Springer Berlin Heidelberg (2014). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36025-1>.
46. W.D. Wang, C.L. Shen, S. Li, J.J. Min, C.L. Yi, Mechanical properties of single layer graphene nanoribbons through bending experimental simulations, *AIP Adv.* 4 (3) (2014) 031333. <https://doi.org/10.1063/1.4868625>.
47. C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (5887) (2008) 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
48. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 147-150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
49. M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.* 5 (2013) 263-275. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>.

50. Y. C. Lin, D. O. Dumcenco, Y. S. Huang, K. Suenaga, Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 391-396. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.64>.
51. R. Kappera, D. Voiry, S. E. Yalcin, B. Branch, G. Gupta, A. D. Mohite, M. Chhowalla, Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors, *Nat. Mater.* 13 (2014) 1128-1134. <https://doi.org/10.1038/nmat4080>.
52. S. Cho, S. Kim, J. H. Kim, J. Zhao, J. Seok, D. H. Keum, J. Baik, D.H. Choe, K. J. Chang, K. Suenaga, S. W. Kim, Y. H. Lee, H. Yang, Phase patterning for ohmic homojunction contact in MoTe₂, *Science* 349 (2015) 625-628. <https://doi.org/10.1126/science.aab3175>.
53. B. Angelo Villaos, C. Crisostomo, Z-Q. Huang, S-M. Huang, A. Padama, A. M. Albao, H. Lin, F-C. Chuang, Thickness dependent electronic properties of Pt dichalcogenides, *npj 2D Mater. Appl.* 3 (2) (2019). <https://doi.org/10.1038/s41699-018-0085-z>.
54. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
55. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 147-150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
56. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂, *Nano Lett.* 10 (2010) 1271-1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>.
57. V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang, Layer controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 235319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.235319>.
58. J. Yang, R. Xu, J. Pei, Y. W. Myint, F. Wang, Z. Wang, S. Zhang, Z. Yu, Y. Lu, Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer

- phosphorene, *Light Sci. Appl.* 4 (2015) e312.
<https://doi.org/10.1038/lssa.2015.85>.
59. A. Castellanos-Gomez, Black Phosphorus: Narrow Gap, Wide Applications, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4280-4291.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01686>.
60. L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y-J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. V. Morozov, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, C. Casiraghi, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films, *Science* 340 (2013) 1311-1314. <https://doi.org/10.1126/science.1235547>.
61. K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, J. Shan, Tightly bound trions in monolayer MoS₂, *Nat. Mater.* 12 (2013) 207-211.
<https://doi.org/10.1038/nmat3505>.
62. T. Cheiwchanamngij, W. R. L. Lambrecht, Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 205302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205302>.
63. A. Ramasubramaniam, Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 115409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115409>.
64. K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, P. L. McEuen, The valley Hall effect in MoS₂ transistors, *Science* 344 (2014) 1489-1492.
<https://doi.org/10.1126/science.1250140>.
65. C. H. Lee, G. H. Lee, A. M. van der Zande, W. Chen, Y. Li, M. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, J. Guo, J. Hone, P. Kim, Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 676-681. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.150>.
66. F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii, K. S. Novoselov, Light-emitting diodes by band-structure engineering in van

- der Waals heterostructures, *Nat. Mater.* 14 (2015) 301-306.
<https://doi.org/10.1038/nmat4205>.
67. X. Yu, P. Yu, D. Wu, B. Singh, Q. Zeng, H. Lin, W. Zhou, J. Lin, K. Suenaga, L. Zheng, Q.J.Wang, Atomically thin noble metal dichalcogenide: a broadband mid-infrared semiconductor, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1545.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03935-0>.
68. T. Kanazawa, T. Amemiya, A. Ishikawa, V. Upadhyaya, K. Tsuruta, T. Tanaka, Y. Miyamoto, Few-layer HfS₂ transistors, *Sci. Rep.* 6 (2016) 22277.
<https://doi.org/10.1038/srep22277>.
69. A. Castellanos-Gomez, Black Phosphorus: Narrow Gap, Wide Applications, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4280-4291.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01686>.
70. F. Xia, H. Wang, Y. Jia, Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4458. <https://doi.org/10.1038/ncomms5458>.
71. X. Ling, H. Wang, S. Huang, F. Xia, M. S. Dresselhaus, The renaissance of black phosphorus, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 4523-4530.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1416581112>.
72. S. Das, H.Y.Chen, A.V. Penumatcha, J. Appenzeller, High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts, *Nano. Lett.* 13 (2013) 100-105. <https://doi.org/10.1021/nl303583v>.
73. L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X.H. Chen, Y. Zhang, Black phosphorus field-effect transistors, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 372-377.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>.
74. H.Liu, A.T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, P.D. Ye, Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility, *ACS Nano* 8 (2014) 4033-4041. <https://doi.org/10.1021/nn501226z>.
75. R. Yang, Z. Wang, P. X. Feng, Electrical breakdown of multilayer MoS₂ field-effect transistors with thickness-dependent mobility, *Nanoscale* 6 (2014) 12383-12390. <https://doi.org/10.1039/C4NR03472D>.

76. W. Bao, X. Cai, D. Kim, K. Sridhara, M.S. Fuhrer, High mobility ambipolar MoS₂ field-effect transistors: Substrate and dielectric effects, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 042104. <https://doi.org/10.1063/1.4789365>.
77. Z. Huang, W. Zhang, W. Zhang, Computational Search for Two-Dimensional MX₂ Semiconductors with Possible High Electron Mobility at Room Temperature, *Materials (Basel)* 9 (2016) 716. <https://doi.org/10.3390/ma9090716>.
78. J. Kwon, J.-Y. Lee, Y.-J. Yu, C.-H. Lee, X. Cui, J. Hone, G.-H. Lee, Thickness-dependent Schottky barrier height of MoS₂ field-effect transistors, *Nanoscale* 9 (2017) 6151-6157. <https://doi.org/10.1039/C7NR01501A>.
79. A. Allain, J. Kang, K. Banerjee, A. Kis, Electrical contacts to two-dimensional semiconductors, *Nat. Mater.* 14 (2015) 1195-1205. <https://doi.org/10.1038/nmat4452>.
80. Y. Guo, Y. Han, J. Li, A. Xiang, X. Wei, S. Gao, Q. Chen, Study on the Resistance Distribution at the Contact between Molybdenum Disulfide and Metals, *ACS Nano* 8 (2014) 7771-7779. <https://doi.org/10.1021/nn503152r>.
81. J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, B.J. LeRoy, Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride, *Nat. Mater.* 10 (2011) 282-285. <https://doi.org/10.1038/nmat2968>.
82. N. Mounet, M. Gibertini, P. Schwaller, D. Campi, A. Merkys, A. Marrazzo, T. Sohler, I.E. Castelli, A. Cepellotti, G. Pizzi, N. Marzari, Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds, *Nat. Nanotechnol.* 13 (2018) 246-252. <https://doi.org/10.1038/s41565-017-0035-5>.
83. L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, D. Akinwande, Silicene field-effect transistors operating at room temperature, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 227-231. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.325>.

84. G. Gaddemane, W. G. Vandenberghe, M. L. v. d. Put, E. Chen, M.V. Fischetti, Monte-Carlo study of electronic transport in non- σ -symmetric two-dimensional materials: Silicene and germanene, *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 044306. <https://doi.org/10.1063/1.5037581>.
85. S. Balendhran, J. Deng, J. Z. Ou, S. Walia, J. Scott, J. Tang, K. L. Wang, M.R. Field, S. Russo, S. Zhuiykov, M. S. Strano, N. Medhekar, S. Sriram, M. Bhaskaran, K. Kalantarzadeh, Enhanced charge carrier mobility in two-dimensional high dielectric molybdenum oxide, *Adv. Mater.* 25 (2012) 109-114. <https://doi.org/10.1002/adma.201203346>.
86. J. Wu J, H. Yuan, M. Meng, C. Chen, Y. Sun, Z. Chen, W. Dang, C. Tan, Y. Liu, J. Yin, Y. Zhou, S. Huang, H. Q. Xu, Y. Cui, H. Y. Hwang, Z. Liu, Y. Chen, B. Yan, H. Peng, High electron mobility and quantum oscillations in non-encapsulated ultrathin semiconducting $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, *Nat. Nano* 12 (2017) 530-534. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.43>.
87. V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications, *Chem. Rev.* 112 (11) (2012) 6156-6214. <https://doi.org/10.1021/cr3000412>.
88. X.L. Wang, G.Q. Shi, An introduction to the chemistry of graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (43) (2015) 28484-28504. <https://doi.org/10.1039/C5CP05212B>.
89. D.C. Wei, Y.Q. Liu, Y. Wang, H.L. Zhang, L.P. Huang, G. Yu, Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties, *Nano Lett.* 9 (5) (2009) 1752-1758. <https://doi.org/10.1021/nl803279t>.
90. W.J. Lee, U.N. Maiti, J.M. Lee, J. Lim, T.H. Han, S.O. Kim, Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications, *Chem. Commun.* 50 (52) (2014) 6818-6830. <https://doi.org/10.1039/C4CC00146J>.

91. H.B. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications, *ACS Catal.* 2 (5) (2012) 781-794. <https://doi.org/10.1021/cs200652y>.
92. M. Wu, C. Cao, J.Z. Jiang, Light non-metallic atom (B, N, O and F)-doped graphene: a first-principles study, *Nanotechnology* 21 (50) (2010). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/50/505202>.
93. P. Rani, V.K. Jindal, Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms, *RSC Adv.* 3 (3) (2013) 802-812. <https://doi.org/10.1039/C2RA22664B>.
94. P. Wagner, C.P. Ewels, J.J. Adjizian, L. Magaud, P. Pochet, S. Roche, A. Lopez-Bezanilla, V.V. Ivanovskaya, A. Yaya, M. Rayson, P. Briddon, B. Humbert, Band gap engineering via edge-functionalization of graphene nanoribbons, *J. Phys. Chem. C* 117 (50) (2013) 26790-26796. <https://doi.org/10.1021/jp408695c>.
95. M. Latorre-Sanchez, A. Primo, P. Atienzar, A. Forneli, H. Garcia, p-n Heterojunction of doped graphene films obtained by pyrolysis of biomass precursors, *Small* 11 (8) (2015) 970-975. <https://doi.org/10.1002/smll.201402278>.
96. M. Gupta, N. Gaur, P. Kumar, S. Singh, N.K. Jaiswal, P.N. Kondekar, Tailoring the electronic properties of a Z-shaped graphene field effect transistor via B/N doping, *Phys. Lett.* 379 (7) (2015) 710-718. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.12.046>.
97. K.P. Loh, Q.L. Bao, P.K. Ang, J.X. Yang, The chemistry of graphene, *J. Mater. Chem.* 20 (12) (2010) 2277-2289. <https://doi.org/10.1039/B920539J>.
98. D.M.N.M. Dissanayake, M.D. Eisaman, Chemical-free n-type and p-type multilayer-graphene transistors, *Appl. Phys. Lett.* 109 (5) (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4960530>.
99. B.J. Schultz, R.V. Dennis, V. Lee, S. Banerjee, An electronic structure perspective of graphene interfaces, *Nanoscale* 6 (7) (2014) 3444-3466. <https://doi.org/10.1039/C3NR06923K>.

100. M. Pykal, P. Jurecka, F. Karlicky, M. Otyepka, Modelling of graphene functionalization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (9) (2016) 6351-6372. <https://doi.org/10.1039/C5CP03599F>.
101. D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, Chemical functionalization of graphene, *J. Phys.-Condes. Matter* 21 (34) (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/344205>.
102. X.H. An, T.J. Simmons, R. Shah, C. Wolfe, K.M. Lewis, M. Washington, S.K. Nayak, S. Talapatra, S. Kar, Stable Aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications, *Nano Lett.* 10 (11) (2010) 4295-4301. <https://doi.org/10.1021/nl903557p>.
103. X.H. An, T.W. Butler, M. Washington, S.K. Nayak, S. Kar, Optical and sensing properties of 1-pyrenecarboxylic acid-functionalized graphene films laminated on polydimethylsiloxane membranes, *ACS Nano* 5 (2) (2011) 1003-1011. <https://doi.org/10.1021/nn102415c>.
104. D.B. Farmer, R. Golizadeh-Mojarad, V. Perebeinos, Y.M. Lin, G.S. Tulevski, J.C. Tsang, P. Avouris, Chemical doping and electron-hole conduction asymmetry in graphene devices, *Nano Lett.* 9 (1) (2009) 388-392. <https://doi.org/10.1021/nl803214a>.
105. Y.H. Zhang, K.G. Zhou, K.F. Xie, J. Zeng, H.L. Zhang, Y. Peng, Tuning the electronic structure and transport properties of graphene by noncovalent functionalization: effects of organic donor, acceptor and metal atoms, *Nanotechnology* 21 (6) (2010). <https://doi.org/10.1088/09574484/21/6/065201>.
106. Y.J. Lu, B.C. Wang, Y.H. Yan, H.Z. Liang, D.P. Wu, Silica protection-sacrifice functionalization of magnetic graphene with a metal-organic framework (ZIF-8) to provide a solid-phase extraction composite for recognition of phthalate esters from human plasma samples, *Chromatographia* 82 (2) (2019) 625-634. <https://doi.org/10.1007/s10337-018-3673-3>.

107. A. Kasprzak, A. Zuchowska, M. Poplawska, Functionalization of graphene: does the organic chemistry matter? *Beilstein J. Org. Chem.* 14 (2018) 2018-2026. <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.177>.
108. J. Yang, J. Shin, M. Amedzo-Adore, V.W.H. Lau, Y. Yamauchi, Y.M. Kang, p-Phenylenediamine functionalization induced 3D microstructure formation of reduced graphene oxide for the improved electrical double layer capacitance in organic electrolyte, *Chemistryselect* 3 (27) (2018) 7680-7688. <https://doi.org/10.1002/slct.201800630>.
109. G.F. Wu, X. Tang, M. Meyyappan, K.W.C. Lai, Doping effects of surface functionalization on graphene with aromatic molecule and organic solvents, *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 713-721. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.048>.
110. S. Ji, B.K. Min, S.K. Kim, S. Myung, M. Kang, H.S. Shin, W. Song, J. Heo, J. Lim, K.S. An, I.Y. Lee, S.S. Lee, Work function engineering of graphene oxide via covalent functionalization for organic field-effect transistors, *Appl. Surf. Sci.* 419 (2017) 252-258. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.028>.
111. J. Yang, J. Shin, M. Park, G.H. Lee, M. Amedzo-Adore, Y.M. Kang, The synergistic effect of nitrogen doping and para-phenylenediamine functionalization on the physicochemical properties of reduced graphene oxide for electric double layer supercapacitors in organic electrolytes, *J. Mater. Chem.* 5 (24) (2017) 12426-12434. <https://doi.org/10.1039/C7TA03194G>.
112. R.A. Bueno, J.I. Martinez, R.F. Luccas, N.R. del Arbol, C. Munuera, I. Palacio, F.J. Palomares, K. Lauwaet, S. Thakur, J.M. Baranowski, W. Strupinski, M.F. Lopez, F. Mompean, M. Garcia-Hernandez, J.A. Martin-Gago, Highly selective covalent organic functionalization of epitaxial graphene, *Nat. Commun.* 8 (2017). <https://doi.org/10.1038/ncomms15306>.
113. X.C. Dong, Q. Long, A. Wei, W.J. Zhang, L.J. Li, P. Chen, W. Huang, The electrical properties of graphene modified by bromophenyl groups derived from a diazonium compound, *Carbon* 50 (4) (2012) 1517-1522. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.029>.

114. V.D. Punetha, S. Rana, H.J. Yoo, A. Chaurasia, J.T. McLeskey, M.S. Ramasamy, N.G. Sahoo, J.W. Cho, Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: a comparison study between CNT and graphene, *Prog. Polym. Sci.* 67 (2017) 1-47. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.010>.
115. S. Ebrahimi, H. Rafii-Tabar, Influence of hydrogen functionalization on mechanical properties of graphene and CNT reinforced in chitosan biological polymer: multi-scale computational modelling, *Comput. Mater. Sci.* 101 (2015) 189-193. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.01.036>.
116. Z.H. Xiang, Q.B. Dai, J.F. Chen, L.M. Dai, Edge functionalization of grapheme and two-dimensional covalent organic polymers for energy conversion and storage, *Adv. Mater.* 28 (29) (2016) 6253-6261. <https://doi.org/10.1002/adma.201505788>.
117. L. Zhang, L. Liu, Polymeric self-assembled monolayers anomalously improve thermal transport across graphene/polymer interfaces, *Acs Appl. Mater. Inter.* 9 (34) (2017) 28949-28958. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09605>.
118. T.H. Kim, H. Kim, K.I. Choi, J. Yoo, Y.S. Seo, J.S. Lee, J. Koo, Graphene oxide monolayer as a compatibilizer at the polymer-polymer interface for stabilizing polymer bilayer films against dewetting, *Langmuir* 32 (48) (2016) 12741-12748. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03095>.
119. M. Gulde, A.N. Rissanou, V. Harmandaris, M. Muller, S. Schafer, C. Ropers, Dynamics and structure of monolayer polymer crystallites on graphene, *Nano Lett.* 16 (11) (2016) 6994-7000. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03079>.
120. B.J. Moon, K.S. Lee, J. Shim, S. Park, S.H. Kim, S. Bae, M. Park, C.L. Lee, W.K. Choi, Y. Yi, J.Y. Hwang, D.I. Son, Enhanced photovoltaic performance of inverted polymer solar cells utilizing versatile chemically functionalized ZnO@graphene quantum dot monolayer, *Nano Energy* 20 (2016) 221-232. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.039>.

121. Z. Hu, Q. Shao, M.G. Moloney, X.R. Xu, D.Y. Zhang, J. Li, C.H. Zhang, Y.D. Huang, Nondestructive functionalization of graphene by surface initiated atom transfer radical polymerization: an ideal nanofiller for poly(p-phenylene benzobisoxazole) fibers, *Macromolecules* 50 (4) (2017) 1422-1429. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02694>.
122. H. Li, C.Y. Wen, Y.W. Zhang, D.P. Wu, S.L. Zhang, Z.J. Qiu, Accelerating gas adsorption on 3D percolating carbon nanotubes, *Sci Rep-Uk* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep21313>.
123. M. Singh, M. Holzinger, M. Tabrizian, S. Winters, N.C. Berner, S. Cosnier, G.S. Duesberg, Noncovalently functionalized monolayer graphene for sensitivity enhancement of surface plasmon resonance immunosensors, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (8) (2015) 2800-2803. <https://doi.org/10.1021/ja511512m>.
124. W. Dai, L. Lv, J.B. Lu, H. Hou, Q.W. Yan, F.E. Alam, Y.F. Li, X.L. Zeng, J.H. Yu, Q.P. Wei, X.F. Xu, J.B. Wu, N. Jiang, S.Y. Du, R. Sun, J.B. Xu, C.P. Wong, C.T. Lin, A paper-like inorganic thermal interface material composed of hierarchically structured graphene/silicon carbide nanorods, *ACS Nano* 13 (2) (2019) 1547-1554. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07337>.
125. H. Jia, X. Chen, C.Y. Liu, X.J. Liu, X.C. Zheng, X.X. Guan, P. Liu, Ultrafine palladium nanoparticles anchoring graphene oxide-ionic liquid grafted chitosan self-assembled materials: the novel organic-inorganic hybrid catalysts for hydrogen generation in hydrolysis of ammonia borane, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (27) (2018) 12081-12090. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.156>.
126. A.D. Oyedele, C.M. Rouleau, D.B. Geohegan, K. Xiao, The growth and assembly of organic molecules and inorganic 2D materials on graphene for van der Waals heterostructures, *Carbon* 131 (2018) 246-257. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.020>.
127. X.D. Qian, S.H. Jiang, Modification of graphene with organic/inorganic silicon-based materials and its reinforcement on the UV-curing polyurethane

- composite coatings, *Polym. Compos.* 39 (3) (2018) 746-754. <https://doi.org/10.1002/pc.23992>.
128. L.G. Xiao, M.Y. Zhao, H.L. Hu, Study on graphene oxide modified inorganic phase change materials and their packaging behavior, *J. Wuhan Univ. Technol.* 33 (4) (2018) 788-792. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1894-9>.
129. R.G. Bai, K. Muthoosamy, M. Zhou, M. Ashokkumar, N.M. Huang, S. Manickam, Sonochemical and sustainable synthesis of graphene-gold (G-Au) nanocomposites for enzymeless and selective electrochemical detection of nitric oxide, *Biosens. Bioelectron.* 87 (2017) 622-629. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.09.003>.
130. M. Manikandan, H.N. Abdelhamid, A. Talib, H.F. Wu, Facile synthesis of gold nanohexagons on graphene templates in Raman spectroscopy for biosensing cancer and cancer stem cells, *Biosens. Bioelectron.* 55 (2014) 180-186. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.11.037>.
131. K. Muthoosamy, S. Manickam, State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives, *Ultrason. Sonochem.* 39 (2017) 478-493. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.019>.
132. F.Y. Liu, D. Yang, Y.W. Liu, Q.Q. Cao, Y.L. Sun, Q. Wang, H. Tang, Improving dispersive property, biocompatibility and targeting gene transfection of graphene oxide by covalent attachment of polyamidoamine dendrimer and glycyrrhetic acid, *Colloids Surf., B* 171 (2018) 622-628. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.067>.
133. M. Mukherjee, S. Mukherjee, R. Kumar, R. Shunmugam, Improved thermal and mechanical properties of polynorbornene upon covalent attachment with graphene sheets, *Polymer* 123 (2017) 321-333. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.033>.
134. I.M. Lazar, A.M. Rostas, P.S. Straub, E. Schleicher, S. Weber, R. Mulhaupt, Simple covalent attachment of redox-active nitroxyl radicals to graphene via

- diels-alder cycloaddition, *Macromol. Chem. Phys.* 218 (15) (2017).
<https://doi.org/10.1002/macp.201700050>.
135. J. Park, T. Jin, C. Liu, G.H. Li, M.D. Yan, Three-dimensional graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalyst synthesized by covalent attachment, *ACS Omega* 1 (3) (2016) 351-356. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00113>.
136. G. Abellan, M. Schirowski, K.F. Edlhalhammer, M. Fickert, K. Werbach, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch, Unifying principles of the reductive covalent graphene functionalization, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (14) (2017) 5175-5182. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00704>.
137. B.C. Zhong, M.A. Uddin, A. Singh, R. Webb, G. Koley, Temperature dependent carrier mobility in graphene: effect of Pd nanoparticle functionalization and hydrogenation, *Appl. Phys. Lett.* 108 (9) (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4942975>.
138. D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane, *Science* 323 (5914) (2009) 610-613. <https://doi.org/10.1126/science.1167130>.
139. M. Loeblein, G. Perry, S.H. Tsang, W.J. Xiao, D. Collard, P. Coquet, Y. Sakai, E.H.T. Teo, Three-dimensional graphene: a biocompatible and biodegradable scaffold with enhanced oxygenation, *Adv. Healthc. Mater.* 5 (10) (2016) 1177-1191. <https://doi.org/10.1002/adhm.201501026>.
140. R.K. Biroju, G. Rajender, P.K. Giri, On the origin and tunability of blue and green photoluminescence from chemically derived graphene: hydrogenation and oxygenation studies, *Carbon* 95 (2015) 228-238. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.036>.
141. C.H. Chuang, S.C. Ray, D. Mazumder, S. Sharma, A. Ganguly, P. Papakonstantinou, J.W. Chiou, H.M. Tsai, H.W. Shiu, C.H. Chen, H.J. Lin, J.H. Guo, W.F. Pong, Chemical modification of graphene oxide by

- nitrogenation: an X-ray absorption and emission spectroscopy study, *Sci Rep-Uk7* (2017). <https://doi.org/10.1038/srep42235>.
142. Q. Bao, K.S. Hui, J.G. Duh, Promoting catalytic ozonation of phenol over graphene through nitrogenation and Co_3O_4 compositing, *J. Environ Sci-China* 50 (2016) 38-48. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.03.029>.
143. Y. Murata, S. Veronesi, D. Whang, S. Heun, Morphology of Ti on monolayer nanocrystalline graphene and its unexpectedly low hydrogen adsorption, *J. Phys. Chem. C* 123 (3) (2019) 1572-1578. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09161>.
144. X. Zhang, S.W. Cao, N. Zhang, L. Wang, X.M. Chen, Z. Li, Three-dimensional nanopores on monolayer graphene for hydrogen storage, *Mater. Chem. Phys.* 209 (2018) 134-145. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.082>.
145. T.X. Chen, Y.Q. Zhou, Y.W. Sheng, X.C. Wang, S. Zhou, J.H. Warner, Hydrogen-assisted growth of large-area continuous films of MoS_2 on monolayer graphene, *Acs Appl. Mater. Inter.* 10 (8) (2018) 7304-7314. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14860>.
146. K. Sugawara, K. Suzuki, M. Sato, T. Sato, T. Takahashi, Enhancement of band gap and evolution of in-gap states in hydrogen-adsorbed monolayer graphene on $\text{SiC}(0001)$, *Carbon* 124 (2017) 584-587. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.024>.
147. N.H. Ha, C.T. Long, N.H. Nam, N.T. Hue, N.H. Phuong, H.S. Hong, Characteristics of hydrogen sensor based on monolayer of Pt nanoparticles decorated on single-layer graphene, *J. Electron. Mater.* 46 (6) (2017) 3353-3358. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-5214-x>.
148. C.C. Yu, X.F. Chen, F.S. Zhang, L. Sun, T. Li, X.G. Xu, X. Zhao, Uniform coverage of quasi-free standing monolayer graphene on SiC by hydrogen intercalation, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (4) (2017) 3884-3890. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6001-4>.

149. U. Sim, J. Moon, J. Lee, J. An, H.Y. Ahn, D.J. Kim, I. Jo, C. Jeon, S. Han, B.H. Hong, K.T. Nam, Double-layer graphene outperforming monolayer as catalyst on silicon photocathode for hydrogen production, *Acs Appl. Mater. Inter.* 9 (4) (2017) 3570-3580. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11750>.
150. J.S. Burgess, B.R. Matis, J.T. Robinson, F.A. Bulat, F.K. Perkins, B.H. Houston, J.W. Baldwin, Tuning the electronic properties of graphene by hydrogenation in a plasma enhanced chemical vapor deposition reactor, *Carbon* 49 (13) (2011) 4420-4426. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.034>.
151. D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane, *Science* 323 (5914) (2009) 610-613. <https://doi.org/10.1126/science.1167130>.
152. M.J. Chen, C.Y. Qiu, H.Q. Zhou, H.C. Yang, F. Yu, L.F. Sun, Fluorination of edges and central areas of monolayer graphene by SF₆ and CHF₃ plasma treatments, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2) (2013) 1331-1334. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.5996>.
153. J.A. Robinson, M. LaBella, K.A. Trumbull, X.J. Weng, R. Cavelero, T. Daniels, Z. Hughes, M. Hollander, M. Fanton, D. Snyder, Epitaxial graphene materials integration: effects of dielectric overlayers on structural and electronic properties, *ACS Nano* 4 (5) (2010) 2667-2672. <https://doi.org/10.1021/nn1003138>.
154. V. Wheeler, N. Garces, L. Nyakiti, R. Myers-Ward, G. Jernigan, J. Culbertson, C. Eddy, D.K. Gaskill, Fluorine functionalization of epitaxial graphene for uniform deposition of thin high-kappa dielectrics, *Carbon* 50 (6) (2012) 2307-2314. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.050>.
155. F. Withers, M. Dubois, A.K. Savchenko, Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors, *Phys. Rev. B* 82 (7) (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.073403>.

156. J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, M.K. Zalalutdniov, J.W. Baldwin, J.C. Culbertson, P.E. Sheehan, E.S. Snow, Properties of fluorinated graphene films, *Nano Lett.* 10 (8) (2010) 3001-3005. <https://doi.org/10.1021/nl101437p>.
157. K.J. Jeon, Z. Lee, E. Pollak, L. Moreschini, A. Bostwick, C.M. Park, R. Mendelsberg, V. Radmilovic, R. Kostecki, T.J. Richardson, E. Rotenberg, Fluorographene: a wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence, *ACS Nano* 5 (2) (2011) 1042-1046. <https://doi.org/10.1021/nn1025274>.
158. M.Z. Hossain, M.B.A. Razak, H. Noritake, Y. Shiozawa, S. Yoshimoto, K. Mukai, T. Koitaya, J. Yoshinobu, S. Hosaka, Monolayer selective methylation of epitaxial graphene on SiC(0001) through two-step chlorination-alkylation reactions, *J. Phys. Chem. C* 118 (38) (2014) 22096-22101. <https://doi.org/10.1021/jp5068186>.
159. B. Li, L. Zhou, D. Wu, H.L. Peng, K. Yan, Y. Zhou, Z.F. Liu, Photochemical chlorination of graphene, *ACS Nano* 5 (7) (2011) 5957-5961. <https://doi.org/10.1021/nn201731t>.
160. J. Wu, L.M. Xie, Y.G. Li, H.L. Wang, Y.J. Ouyang, J. Guo, H.J. Dai, Controlled chlorine plasma reaction for noninvasive graphene doping, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (49) (2011) 19668-19671. <https://doi.org/10.1021/ja2091068>.
161. P. Miao, J.Y. Chu, Y.F. Chen, J. Xiong, P.A. Hu, Y.C. Du, X.J. Wang, B. Song, P. Xu, Site-selective chlorination of graphene through laser induced in situ decomposition of AgCl nanoparticles, *Chemnanomat* 2 (6) (2016) 515-519. <https://doi.org/10.1002/cnma.201600094>.
162. X. Zhang, A. Hsu, H. Wang, Y. Song, J. Kong, M.S. Dresselhaus, T. Palacios, Impact of chlorine functionalization on high-mobility chemical vapor deposition grown graphene, *ACS Nano* 7 (8) (2013) 7262-7270. <https://doi.org/10.1021/nn4026756>.
163. K.S. Subrahmanyam, R. Voggu, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, A comparative Raman study of the interaction of electron donor and acceptor molecules with

- graphene prepared by different methods, *Chem. Phys. Lett.* 472 (1-3) (2009) 96-98. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.003>.
164. Y. Zhao, S. Ippolito, P. Samorì, Functionalization of 2D Materials with Photosensitive Molecules: From Light-Responsive Hybrid Systems to Multifunctional Devices, *Adv. Optical Mater.* (2019) 1900286. <https://doi.org/10.1002/adom.201900286>.
165. S. Bertolazzi, M. Gobbi, Y. Zhao, C. Backes, P. Samorì, Molecular chemistry approaches for tuning the properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 6845-6888. <https://doi.org/10.1039/C8CS00169C>.
166. H. Schmidt, F. Giustiniano, G. Eda, Electronic transport properties of transition metal dichalcogenide field-effect devices: surface and interface effects, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7715-7736. <https://doi.org/10.1039/C5CS00275C>.
167. Y. Zhao, K. Xu, F. Pan, C. Zhou, F. Zhou, Y. Chai, Doping, Contact and Interface Engineering of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenides Transistors, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1603484. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603484>.
168. D. Kiriya, M. Tosun, P. Zhao, J. S. Kang, A. Javey, Air-stable surface charge transfer doping of MoS₂ by benzyl viologen, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7853-7856. <https://doi.org/10.1021/ja5033327>.
169. M. S. Choi, D. Qu, D. Lee, X. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, W. J. Yoo, Chemical Vapor Deposition Growth of Crystalline Monolayer MoSe₂, *ACS Nano* 8 (2014) 5125-5131. <https://doi.org/10.1021/nn501175k>.
170. H.-M. Li, D. Lee, D. Qu, X. Liu, J. Ryu, A. Seabaugh, W. J. Yoo, Ultimate thin vertical p-n junction composed of two-dimensional layered molybdenum disulphide, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6564. <https://doi.org/10.1038/ncomms7564>.

171. S. Mouri, Y. Miyauchi, K. Matsuda, Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS₂ via Chemical Doping, *Nano Lett.* 13 (2013) 5944-5948. <https://doi.org/10.1021/nl403036h>.
172. Y. Du, H. Liu, A. T. Neal, M. Si, P.D. Ye, Molecular Doping of Multilayer MoS₂ Field-Effect Transistors: Reduction in Sheet and Contact Resistances, *IEEE Electron Dev. Lett.* 34 (2013) 1328-1330. <https://doi.org/10.1109/LED.2013.2277311>.
173. H. Fang, M. Tosun, G. Seol, T. C. Chang, K. Takei, J. Guo, A. Javey, Degenerate n-Doping of Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides by Potassium, *Nano Lett.* 13 (2013) 1991-1995. <https://doi.org/10.1021/nl400044m>.
174. S.-H. Jo, D.-H. Kang, J. Shim, J. Jeon, M. H. Jeon, G. Yoo, J. Kim, J. Lee, G. Y. Yeom, S. Lee, H.-Y. Yu, C. Choi, J.-H. Park, A High-Performance WSe₂/h-BN Photodetector using a Triphenylphosphine (PPh₃)-Based n-Doping Technique, *Adv. Mater.* 28 (2016) 4824. <https://doi.org/10.1002/adma.201600032>.
175. S.-H. Jo, H.-Y. Park, D.-H. Kang, J. Shim, J. Jeon, S. Choi, M. Kim, Y. Park, J. Lee, Y. J. Song, S. Lee, J.-H. Park, Broad Detection Range Rhenium Diselenide Photodetector Enhanced by (3-Aminopropyl) Triethoxysilane and Triphenylphosphine Treatment, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6711-6718. <https://doi.org/10.1002/adma.201601248>.
176. J. D. Lin, C. Han, F. Wang, R. Wang, D. Xiang, S. Qin, X.-A. Zhang, L. Wang, H. Zhang, A. T. S. Wee, W. Chen, Electron-Doping-Enhanced Trion Formation in Monolayer Molybdenum Disulfide Functionalized with Cesium Carbonate, *ACS Nano* 8 (2014) 5323-5329. <https://doi.org/10.1021/nn501580c>.
177. H.-J. Shin, W. M. Choi, D. Choi, G. H. Han, S.-M. Yoon, H.-K. Park, S.-W. Kim, Y. W. Jin, S. Y. Lee, J. M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, Control of Electronic Structure of Graphene by Various Dopants and Their Effects on a Nanogenerator, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 15603-15609. <https://doi.org/10.1021/ja105140e>.

178. H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, A. Javey, High-Performance Single Layered WSe₂ p-FETs with Chemically Doped Contacts, *Nano Lett.* 12 (2012) 3788-3792. <https://doi.org/10.1021/nl301702r>.
179. J. Lin, J. Zhong, S. Zhong, H. Li, H. Zhang, W. Chen, Modulating electronic transport properties of MoS₂ field effect transistor by surface overlayers, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 063109. <https://doi.org/10.1063/1.4818463>.
180. J. Shim, H-Y. Park, D-H. Kang, J-O. Kim, S-H. Jo, Y. Park, J-H. Park, Electronic and Optoelectronic Devices based on Two-Dimensional Materials: From Fabrication to Application, *Adv. Electron. Mater.* (2017) 1600364. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600364>.
181. D. Kiriya, M. Tosun, P. Zhao, J. S. Kang, A. Javey, Air-stable surface charge transfer doping of MoS₂ by benzyl viologen, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7853-7856. <https://doi.org/10.1021/ja5033327>.
182. L. Daukiya, J. Seibel, S. De Feyter, Chemical modification of 2D materials using molecules and assemblies of molecules, *Advances in Physics: X* 4 (1) (2019) 1625723, <https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1625723>.
183. D. Kiriya, M. Tosun, P. Zhao, J.S. Kang, A. Javey, Air-Stable Surface Charge Transfer Doping of MoS₂ by Benzyl Viologen *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7853-7856. <https://doi.org/10.1021/ja5033327>.
184. T. Takahashi, K. Shirotani, S. Suzuki, T. Sagawa, Band structure of black phosphorus studied by angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy, *Solid State Commun.* 45 (1983) 945-948. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90962-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90962-6).
185. X. Yu, Sh. Zhang, H. Zeng, Q. J. Wang, Lateral black phosphorene P–N junctions formed via chemical doping for high performance near-infrared photodetector, *Nano Energy* 25 (2016) 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.030>.
186. Y. Sun, K. Liu, Strain engineering in functional 2-dimensional materials, *J. Appl. Phys.* 125 (2019) 082402. <https://doi.org/10.1063/1.5053795>.

187. J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J. W. Yim, D. R. Khanal, D. F. Ogletree, J. C. Grossman, J. Wu, Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 732. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.266>.
188. H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund, S. T. Pantelides, K. I. Bolotin, Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂, *Nano Lett.* 13 (2013) 3626-3630. <https://doi.org/10.1021/nl4014748>.
189. T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G-peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 205433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205433>.
190. Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen, Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening, *ACS Nano* 2 (2008) 2301-2305. <https://doi.org/10.1021/nn800459e>.
191. F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dorr, Y. Mei, A. Rastelli, O. G. Schmidt, Stretchable Graphene: A Close Look at Fundamental Parameters through Biaxial Straining, *Nano Lett.* 10 (2010) 3453-3458. <https://doi.org/10.1021/nl101533x>.
192. I. Y. Sahalianov, T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, G. Cuniberti, Y. I. Prylutskyy, Straintronics in graphene: Extra large electronic band gap induced by tensile and shear strains, *J. Appl. Phys.* 126(5) (2019) 054302. <https://doi.org/10.1063/1.5095600>.
193. J. K. Lee, S. Yamazaki, H. Yun, J. Park, G. P. Kennedy, G. T. Kim, O. Pietzsch, R. Wiesendanger, S. Lee, S. Hong, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, Modification of Electrical Properties of Graphene by Substrate-Induced Nanomodulation, *Nano Lett.* 13 (2013) 3494-3500. <https://doi.org/10.1021/nl400827p>.

194. H. Peelaers, C. G. Van de Walle, Effects of strain on band structure and effective masses in MoS₂, Phys. Rev. B 86 (2012) 241401(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.241401>.
195. W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, J. D. Lee, Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te) Phys. Rev. B 85 (2012) 033305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.033305>.
196. Y. Y. Hui, X. Liu, W. Jie, N. Y. Chan, J. Hao, Y. Hsu, L. Li, W. Guo, S. P. Lau, Exceptional Tunability of Band Energy in a Compressively Strained Trilayer MoS₂ Sheet, ACS Nano 7 (2013) 7126-7131. <https://doi.org/10.1021/nn4024834>.
197. Z. Liu, M. Amani, S. Najmaei, Q. Xu, X. Zou, W. Zhou, T. Yu, C. Qiu, A. G. Birdwell, F. J. Crowne, R. Vajtai, B. I. Yakobson, Z. Xia, M. Dubey, P. M. Ajayan, J. Lou, Strain and structure heterogeneity in MoS₂ atomic layers grown by chemical vapour deposition, Nat. Commun. 5 (2014) 5246. <https://doi.org/10.1038/ncomms6246>.
198. W. Wu, L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, D. Chenet, X. Zhang, Y. Hao, T. F. Heinz, Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics, Nature 514 (2014) 470-474. <https://doi.org/10.1038/nature13792>.
199. У. Харрисон, Теория твердого тела, Мир (1972) 616 с. <http://mmf.pskgu.ru/ebooks/harrison.html>.
200. Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта, С. Лундквист, А. Уильяме, У. Барт, Н. Лэнг, Теория неоднородного электронного газа, Мир (1987) 400 с. https://www.studmed.ru/lundkvist-s-march-n-red-teoriya-neodnorodnogo-elektronnogo-gaza_70561f91ebb.html.
201. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. rev. B 136 (1964) 864-871. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

202. W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. rev.* 140 (1965) A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
203. Л. И. Ястребов, А. А. Кацнельсон, Основы одноэлектронной теории твердого тела, Наука (1981) 320 с. <http://www.bookshare.net/books/physics/yastrebov-li/1981/files/osnoviodnoelektronnoyteoriitela1981.pdf>.
204. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, Учеб. пособ. по физике, Мир (1979) 458 с. <http://mat.net.ua/mat/biblioteka-fizika/Ashkroft-tverdoe-telo-t1.pdf>.
205. D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotential, *Phys. Rev. Lett.* 43(20) (1979) 1494. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
206. G. B. Vachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Phys. Rev. B* 26(8) (1982) 4199. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>.
207. М.В. Рыжков, Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах, *Журнал структурной химии* 39(6) (1998) 1134-1140.
208. И.С. Дмитриев, С.Г. Семенов, Квантовая химия – ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи, Атомиздат (1980) 160 с. <https://www.twirpx.com/file/3181327>.
209. Р.М. Аминова, Основы современной квантовой химии: Учеб. пособ. для студ. и маг. физ. и хим. ф-тов Казанского гос. ун-та, Казань (2004) 42 с. <https://www.twirpx.com/file/648844>.
210. J. Ihm, A. Zunger, M. L. Cohen, Momentum-space formalism for the total energy of solids, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12(21) (1979) 4409. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/21/009>.
211. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations:

- molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of modern physics* 64(4) (1992) 1045. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
212. G. Makov, R. Shah, M. C. Payne, Periodic boundary conditions in ab initio calculations. II. Brillouin-zone sampling for aperiodic systems, *Phys. Rev. B* 53(23) (1996) 15513. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.15513>.
213. D. J. Chadi, M. L. Cohen, Special points in the Brillouin zone, *Phys. Rev. B* 8(12) (1973) 5747. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5747>.
214. J. D. Joannopoulos, M. L. Cohen, Electronic properties of complex crystalline and amorphous phases of Ge and Si. I. Density of states and band structures, *Phys. Rev. B* 7(6) (1973) 2644. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.2644>.
215. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. rev. B* 13(12) (1976) 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
216. R. A. Evarestov, V. P. Smirnov, Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory, *Physica status solidi (b)* 119(1) (1983) 9-40. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221190102>.
217. M. S. Hybertsen, S. G. Louie, Ab initio static dielectric matrices from the density-functional approach. I. Formulation and application to semiconductors and insulators, *Phys. Rev. B* 35(11) (1987) 5585. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.5585>.
218. Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов, *Физическая химия: Учеб. для биол. ф-тов университетов и пед. вузов. (2-е изд., испр. и доп.) Высш. шк. (1990) 416 с.* <https://www.twirpx.com/file/1574660>.
219. H. Sahin, O. Leenaerts, S.K. Singh, F.M. Peeters, *GraphAne: From Synthesis to Applications*, <https://arxiv.org/abs/1502.05804>.
220. C. Zhou, J. Lou, J. Wang, Q. Yang, C. Liu, D. Huang, T. Zhu, *Nanosc. Res. Lett.* 9 (2014) 26. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-26>.
221. J.J. Rosas, R.E. Escobedo-Morales, E. C. Anot, First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphane, graphane, and graphene

- oxide, *J. Mol. Model.* 17 (2011) 1133-1139. <https://doi.org/10.1007/s00894-010-0818-1>.
222. F. Karlicky, M. Otyepka, Band Gaps and Optical Spectra of Chlorographene, Fluorographene and Graphane from G_0W_0 , GW_0 and GW Calculations on Top of PBE and HSE06 Orbitals, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 4155-4164. <https://doi.org/10.1021/ct400476r>.
223. D.K. Samarakoon, Z. Chen, C. Nicolas, X.Q. Wang, Structural and electronic properties of fluorographene, *Small.* 7(7) (2011) 965-969. <https://doi.org/10.1002/sml.201002058>.
224. O. Leenaerts, H. Peelaers, A.D. Hernandez-Nieves, B. Partoens, F.M. Peeters, First-principles investigation of graphene fluoride and graphene, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 195436. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.195436>.
225. H. Sahin, M. Topsakal, S. Ciraci, Structures of fluorinated graphene and their signatures, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 115432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115432>.
226. H. Sahin, S. Ciraci, Chlorine Adsorption on Graphene: Chlorographene, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 24075-24083. <https://doi.org/10.1021/jp307006c>.
227. B. Li, L. Zhou, D. Wu, H. Peng, K. Yan, Y. Zhou, Z. Liu, Photochemical Chlorination of Graphene, *ACS NANO* 5(7) (2011) 5957-5961. <https://doi.org/10.1021/nn201731t>.
228. J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, M.K. Zalalutdniov, J.W. Baldwin, J.C. Culbertson, P.E. Sheehan, E.S. Snow, Properties of Fluorinated Graphene Films, *Nano Lett.* 10 (2010) 3001-3005. <https://doi.org/10.1021/nl101437p>.
229. M. Y. Li, C-H. Chen, Y. Shi, L-J. Li, Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications, *Mater. Today* 19(6) (2015) 322-335. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.003>.
230. R. Balog, B. Jorgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T.G. Pedersen, P. Hofmann, L. Hornekær, Bandgap opening in

- graphene induced by patterned hydrogen adsorption, *Nature Materials* 9 (2010) 315-319. <https://doi.org/10.1038/nmat2710>.
231. R.M. Balabai, A.G. Lubenets, Lateral junctions based on graphene with different doping regions, *J. of Nano- and Electronic Physics* 9(5) (2017) 050171 - 050178. https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/component/content/full_article/2309.
232. Ab initio calculation [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.
233. S. Das, R. Gulotty, A. Sumant, A. Roelofs All Two-Dimensional, Flexible, Transparent, and Thinnest Thin Film Transistor, *Nano Lett.* 14 (2014) 2861-2866. <https://doi.org/10.1021/nl5009037>
234. T. Das, J-H. Ahn, Development of electronic devices based on two-dimensional materials, *Flat Chem.* 3 (2017) 43-63. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2017.05.001>.
235. D. Akinwande, N. Petrone, J. Hone, Two-dimensional flexible nanoelectronics, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5678. <https://dx.doi.org/10.1038/ncomms6678>.
236. R. Balabai, A. Solomenko, Flexible 2D layered material junctions, *Applied Nanoscience* 9 (5) (2019) 1011-1016. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0709-9>.
237. Р.М. Балабай, О.А. Коновал, А.Г. Соломенко, Фотонні та електронні властивості латеральних гетероструктур на основі функціоналізованого графена під дією статичного тиску, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* 15 (3) (2018) 58-73. <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2018.3.140397>.
238. I. Papadakis, Z. Bouza, S. Couris, Hydrogenated Fluorographene: A 2D Counterpart of Graphane with Enhanced Nonlinear Optical Properties, *J. Phys. Chem.* 121 (2017) 22567-22575. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08470>.

239. A. Bourlinos, A. Bakandritsos, N. Liaros, Water dispersible functionalized grapheme fluoride with significant nonlinear optical response, *Chem. Phys. Lett.* 543 (2012) 101-105. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.021>.
240. P. Qiu, W. Qiu, Z. Lin., Investigation of the Band Structure of Graphene-Based Plasmonic Photonic Crystals, *Nanomaterials*, 6 (9) (2016) 166. <https://doi.org/10.3390/nano6090166>.
241. R. Balabai, A. Solomenko, D. Kravtsova, Electronic and photonic properties of lateral heterostructures based on functionalized graphene depending on the degree of fluorination, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 673 (1) (2018) 125-136. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578502>.
242. R.M. Balabai, A.G. Solomenko, Use of the Adsorbed Organic Molecules as Dopants for Creation of the Built-in Lateral p-n Junctions in a Sheet of Black Phosphorene, *J. of Nano- and Electron. Phys.* 11 (5) (2019) 05033-05037. https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/full_article/2886.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати:

1. Balabai R.M., Lubenets A.G. Lateral junctions based on graphene with different doping regions. – Journal of Nano- and Electronic Physics. –2017. Vol.9. – №.5 – P. 05017-1 - 05017-8. https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/component/content/full_article/2309
2. Балабай Р.М., Коновал О.А, Соломенко А.Г. Фотонні та електронні властивості латеральних гетероструктур на основі функціоналізованого графена під дією статичного тиску // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2018. – Т.15, № 3. – С.58-73. <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2018.3.140397>
3. Balabai R., Solomenko A. and Kravtsova D. Electronic and photonic properties of lateral heterostructures based on functionalized graphene depending on the degree of fluorination // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2018. – Vol. 673, No. 1. – 125 – 136. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578502>
4. Balabai R. Solomenko A. Flexible 2D layered material junctions // Applied Nanoscience. – 2019. – Vol. 9 – №.5 – P.1011-1016. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0709-9>
5. Balabai R.M., Solomenko A.G. Use of the Adsorbed Organic Molecules as Dopants for Creation of the Built-in Lateral p-n Junctions in a Sheet of Black Phosphorene. – Journal of Nano- and Electronic Physics. –2019. – Vol.11. – №.5 – 05033(5pp). https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/full_article/2886

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Balabai R.M., Lubenetsz A.G. Lateral Junctions Based on Graphene with different doping regions // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка). Матеріали. / За заг. ред. проф. Прокопів В.В. – Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2017. – С.325.
2. Balabai R.M. Zalevskyi D.V., Lubenetsz A.G. Flexible 2D layered material junctions // The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference 23-26 August 2017, Chernivtsi. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kiev: SME Burlaka, 2017. – P.198. http://www.iop.kiev.ua/~nano2017/files/Abstract_book.pdf.
3. Балабай Р.М., Соломенко А.Г. Латеральні двовимірні структури з діодними властивостями // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2017). Тези доповідей на II Всеукраїнській науково-практичній конференції: 22-24 листопада 2017 р., м. Дніпро / Укладачі Іванченко О.В., Вашерук О.В.– Дніпро, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Кременчук: ПП Щербатих О.В., 2017.– С.272-273.
4. Balabai R., Konoval O., Solomenko A. Photonic and electronic properties of lateral heterostructures based on functionalized graphene under action of static pressure // 8^a Міжнародна науково-технічна конференція “СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА ТА МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ” (СЕМСТ-8) (з виставкою розробок та промислових зразків сенсорів)Україна, Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р. Тези доповідей, 2018.– С.79
5. Balabai R., Kravtsova D., Solomenko A. Diode and photonic properties of lateral heterostructures based on functionalized graphene // The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials”

- (NANO-2018). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 27-30 August 2018, Kiev. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kiev: SME Burlaka, 2018. – P.718.
6. Balabai R.M., Solomenko A.G. Strategy of creating integrated lateral p-n junctions in two-dimensional phosphorene, using adsorbed molecules as dopant impurities // XVII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Збірник тез. / За заг. ред. проф. В.В. Прокопів. Івано-Франківськ : Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2019. – С.93.
 7. Balabai R.M., Solomenko A.G. Strategy of creating integrated lateral p-n junctions in two-dimensional materials by adsorption of atoms or molecules // The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2019). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference 27-30 August 2019, Lviv. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kiev: LLC “Computer-publishing, information center”, 2019. – P.163.
 8. Балабай Р., Соломенко А. Функціоналіція двовимірних напівпровідникових матеріалів // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2019). Тези доповідей на IV Всеукраїнській науково-практичній конференції: 27-29 листопада 2019 р., м. Дніпро / Укладачі Іванченко О.В., Вашерук О.В.– Дніпро, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Кременчук: ПП Щербатих О.В., 2019.– С.185-186.