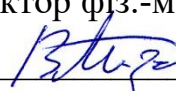


УДК 53.091; 53.097; 537.9; 538.915; 538.935  
УКПІ 72.19  
№ держреєстрації 0121U112812  
Інв. №

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова  
03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36  
тел.: +380 44 4243110; факс: +380 44 4242561; e-mail: metall@imp.kiev.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Заступник директора  
Інституту металофізики  
ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
доктор фіз.-мат. наук  
  
В. В. Лізунов  
13 грудня 2021 р.

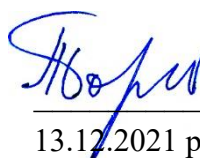


**ЗАКЛЮЧНИЙ ЗВІТ**  
про науково-дослідну роботу  
за договором № 209/Ф81/41600 від 23.07.2021 р.

**СТРЕЙНТРОНІКА КВАЗИДВОВИМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ДЕФЕКТАМИ:  
КОМПЛАНАРНІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ У ПОРІВНЯННІ З ЛАМЕЛЯРНИМИ**

грантова підтримка Національного фонду досліджень України у межах  
«Спільного конкурсу Ф81 науково-дослідних проєктів Державного фонду фундамен-  
тальних досліджень (ДФФД) і Німецького дослідницького співтовариства (DFG)»


Науковий керівник роботи:  
провідний науковий співробітник  
відділу теорії металічного стану,  
член-кореспондент НАН України  
доктор фіз.-мат. наук, проф.

  
В. А. Татаренко  
13.12.2021 р.

2021

**АВТОРИ****НАУКОВИЙ КЕРІВНИК РОБОТИ:**

Провідний науковий співробітник  
відділу теорії металічного стану,  
член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор



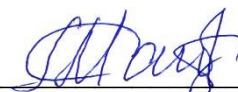
---

13.12.2021 р.

В. А. Татаренко  
(розділи 1–3,  
висновки)

**ВИКОНАВЦІ:**

Завідувач відділу теорії металічного стану,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

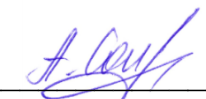


---

13.12.2021 р.

Т. М. Радченко  
(вступ, розділи  
1–3, додаток)

Старша наукова співробітниця  
відділу теорії металічного стану,  
докторка філософії (Ph.D.) з природничих  
наук за спеціальністю «Фізика та астрономія»



---

13.12.2021 р.

А. Г. Соломенко  
(розділ 4)

## РЕФЕРАТ

Заключний звіт про НДР: 85 с., 26 рис., 1 табл., 169 джерел.

### СТРЕЙНТРОНІКА КВАЗИДВОВИМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ДЕФЕКТАМИ: КОМПЛАНАРНІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ У ПОРІВНЯННІ З ЛАМЕЛЯРНИМИ.

Об'єктами дослідження є квазидвовимірні матеріали з дефектами, зокрема графен і фосфорен. Предмет дослідження та мета роботи полягають у з'ясуванні та виявленні ефектів впливу різноманітних дефектів та зовнішніх механічних і магнітних полів на електронні й транспортні властивості задля цілеспрямованого регулювання електричних характеристик.

Розвинуто сучасну концепцію «деформаційної інженерії» («стрейнтроніки») із застосуванням комплексу створених та імплементованих комп'ютерних програм для розрахунків електронної структури і транспортних характеристик, спотворених зовнішнім магнітним полем та/або механічними напруженнями, графено- та фосфореноподібних шарів і структур на їх основі з точковими та/або протяжними дефектами.

Виявлено, що ті чи інші просторові розподіли на/у графеноподібних шарах точкових дефектів (домішкових (ад)атомів, вакансій та їх комплексів) можуть спричиняти низку ефектів: змінювати тип основних носіїв струму, індукувати заборонену зону в енергетичному спектрі, істотно модифікувати вигляд електронно-концентраційної залежності електропровідності, поліпшувати функціональність графеноподібного шару, змінюючи електропровідність у десятки разів, посилювати чи послаблювати (й навіть повністю пригнічувати) асиметрію між електронною та дірковою провідностями. У найреалістичнішому випадку, за наявності на/у графеноподібних шарах, крім точкових дефектів, ще й протяжних (нанобрижів, атомових сходинок і/або терас), можливі не лише зміни в електронно-концентраційній залежності електропровідності, а й поява низки нових фізичних ефектів: підвищення електропровідності у декілька разів за кореляції у взаємній орієнтації лінійних дефектів, чи то й у сотні разів за наявності ще й далекого порядку у розташуванні

точкових дефектів, посилення анізотропії електропровідності та протидія, чи, навпаки, сприяння електронно-дірковій асиметрії, яку спричиняють точкові дефекти.

З'ясовано, що деформації зсувом, одновісним розтягненням і, особливо, їх комбінація, а також структурні недосконалості (точкові, чи то протяжні дефекти у різних конфігураціях) є потужним інструментом для досягнення нового рівня функціоналізації графенових, фосфоренових, а тому й інших квазидвовимірних матеріалів з точки зору їх практичного використання як елементів наноелектроніки. Насамперед, це стосується поліпшення їх електротранспортних властивостей шляхом регулювання ширини забороненої зони в енергетичному спектрі, достатньої для перетворення графенового (фосфоренового) матеріалу з напівметалічного (напівпровідникового) стану з відсутньою (наявною) щілиною у спектрі у напівпровідниковий (напівметалічний) стан з регульованими значеннями ширини забороненої зони, що за певних комбінацій розподілу різного типу дефектів, деформаційного і зовнішнього магнітного полів можуть перевищувати її значення для тих матеріалів, які наразі є типовими для наноелектроніки.

## ABSTRACT

Final report on the scientific research work: 85 pp., 26 figs., 1 table, 169 refs.

### STRAINTRONICS OF IMPERFECT QUASI-TWO-DIMENSIONAL MATERIALS: COPLANAR VS LAMELLAR HETEROSTRUCTURES.

The objects of study are quasi-two-dimensional imperfect materials, including graphene and phosphorene. The subject of research and goal of the work is to clarify and identify the effects of various defects and external mechanical and magnetic fields on electronic and transport properties in order to task-specifically regulate electrical characteristics.

The current concept of “deformation engineering” (“straintronics”) is developed using a set of computer programs constructed and implemented to calculate the electronic structure and transport characteristics of graphene- and phosphorene-based layers and structures containing point and/or extended defects and distorted with an external magnetic field and/or mechanical stresses.

As revealed, different spatial distributions of point defects (impurity (ad)atoms, vacancies, and their complexes) on/in the graphene-based layers can result to a number of effects. They are: change of a type of the main electrical current carriers, induction of a band gap in the energy spectrum, substantial modification of the electron-concentration dependence of the conductivity, improvement of the functionality of the graphene-like layer via change in the conductivity in dozens of times, increase or decrease (or even totally suppression) asymmetry between electron and hole conductivities. In case of the most realistic case, when graphene layers contain (besides point defects) even extended defects (nanowrinkles, atomic steps and/or terraces), not only changes in the electron-concentration dependence of the conductivity can occur, however some new physical effects can also emerge. In this case, the electrical conductivity can enhance in several times at a correlation in the mutual orientation of line defects or in hundreds of times a long-range ordering of point defects. The conductivity anisotropy can become stronger, and

point-defect-induced electron-hole asymmetry can increase or decrease depending on the sign of the scattering potential modelling line defects.

As established, the shear and uniaxial deformations, especially their combination, along with structural imperfections (point or extended defects in their different spatial configurations) act as a strong tool to achieve a new level of the graphene, phosphorene, and therefore other quasi-two-dimensional materials. Mainly it concerns the improvement of their electron transport properties via tuning the band-gap width in the energy spectrum. This gap is sufficient for transformation of the graphene (phosphorene) material from semimetal (semiconductor) state with a gap absent (present) into the semiconductor (semimetal) state with a regulated band-gap values quite appropriate for using graphene in the electronic devices. Importantly that these three factors, — defect pattern, strain, and magnetic field, — can affect the band-gap such that its values in graphene's energy spectrum can exceed the corresponding values for some materials typically used in the nanoelectronic devices.

**Перелік публікацій (в тому числі у співавторстві з німецькими партнерами),  
що містять результати, одержані в межах виконання проєкту,  
та подяку Національному фонду досліджень України за підтримку**

**Статті:**

1. Sahalianov I.Yu., Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Cuniberti G., Prylutskyu Yu.I. Straintronics in graphene: extra large electronic band gap induced by tensile and shear strains. *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126. No. 5. P. 054302-1–9. <https://doi.org/10.1063/1.5095600> (квартиль [Q2](#)).
2. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Lizunov V.V., Molodkin V.B., Golentus I.E., Sahalianov I.Yu., Prylutskyu Yu.I. Defect-pattern-induced fingerprints in the electron density of states of strained graphene layers: diffraction and simulation methods, *Physica Status Solidi B*. 2019. Vol. 256. No. 5. P. 1800406-1–8. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800406> (квартиль [Q2](#)).
3. Szroeder P., Sahalianov I., Radchenko T., Tatarenko V., Prylutskyu Yu. The strain- and impurity-dependent electron states and catalytic activity of graphene in a static magnetic field. *Optical Materials*. 2019. Vol. 96. P. 109284-1–5. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109284> (квартиль [Q1](#)).
4. Sahalianov I.Yu., Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Cuniberti G. Sensitivity to strains and defects for manipulating the conductivity of graphene. *EPL (Europhysics Letters)*. 2020. Vol. 132. No. 4. P. 48002-1–7. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/132/48002> (квартиль [Q2](#)).
5. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Cuniberti G. Effects of external mechanical or magnetic fields and defects on electronic and transport properties of graphene. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 35. P. 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.014>

**Монографії (розділи у книгах):**

6. Radchenko T.M., Sahalianov I.Yu., Tatarenko V.A., Prylutskyu Yu.I., Szroeder P., Kempniński M., Kempniński W. The impact of uniaxial strain and defect pattern on magnetoelectronic and transport properties of graphene. *Handbook of Graphene, Volume 1: Growth, Synthesis, and Functionalization*. 2019. Editors: Celasco E., Chaika A. Beverly, MA: John Wiley & Sons, Inc., Scrivener Publishing LLC. Ch. 14. P. 451–502. <https://doi.org/10.1002/9781119468455.ch14>

**Тези конференцій:**

7. Radchenko T.M., Tatarenko V.A. Electronic and transport properties of graphene: effects of both the point or line defects and the external mechanical or magnetic fields. *Збірка тез конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики»*. 13–15 травня 2019 р., Київ. С. 70.
8. Tatarenko V.A., Radchenko T.M. Effects of defect pattern and external magnetic or mechanical fields on electronic and transport properties of graphene layer. *Abstract Book of XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. May 20–25, 2019, Ivano-Frankivsk. P. 23.
9. Радченко Т.М., Татаренко В.А. Вплив деформаційного та зовнішнього магнітного полів на електронні й електрокаталітичні характеристики дефектного графенового шару. *Тези VI наукової конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології»*. 4–6 грудня 2019 р., Київ. С. 169.
10. Radchenko T.M., Tatarenko V.A. Tailored band gap in electronic structure of graphene: uniaxial tensile vs. shear strains and their combinations. *Тези VI наукової конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології»*. 4–6 грудня 2019 р., Київ. С. 222.
11. Радченко Т.М., Татаренко В.А. Чутливість до деформацій і дефектів та їх комбінований вплив на електропровідність графену. *Матеріали II Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики»*. 9–11 червня 2020 р., Київ. С. 64.
12. Соломенко А.Г., Сагалянов І.Ю., Радченко Т.М., Татаренко В.А. Стрейнтроніка у фосфорені: вплив деформацій розтягу, зсуву та їх комбінацій на електронні властивості. *Матеріали Всеукраїнської конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології (СММТ-2021)»*. 19–20 жовтня 2021 р., Київ. С. 9.



## ЗМІСТ

ВСТУП	Сімейство новітніх (квази)двовимірних ( $2D$ ) матеріалів	11
РОЗДІЛ 1	Квантово-механічний формалізм Кубо у моделюванні електронного транспорту за наявності структурних недосконалостей	20
	1.1 Модельний Гамільтоніан, електронна дифузійна рухливість і провідність	22
	1.2 Апроксимація змін інтегралів електронних перескоків, спричинених деформацією міжатомних зв'язків і дефектністю	25
РОЗДІЛ 2	Чутливість густини станів та електропровідності до напрямку одновісної деформації	30
РОЗДІЛ 3	Наведені магнітним полем ефекти в енергетичному спектрі	36
	3.1 Бездефектний графеновий шар: чисельні результати у порівнянні з аналітичними	36
	3.2 Зміщення рівнів Ландау внаслідок деформації розтягу	38
	3.3 Розмивання та пригнічення рівнів Ландау точковими та лінійними дефектами	40
РОЗДІЛ 4	Комбінування деформацій у $2D$ матеріалах задля регулювання забороненої зони в електронному спектрі	45
	4.1 Графенова структура	45
	4.2 Фосфоренова структура	47
ВИСНОВКИ		56
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ		58

	10
ДОДАТОК А	75
Методика чисельних розрахунків	
А.1	75
Густина електронних станів і коефіцієнт дифузійності	
А.2	78
Тридіагоналізація матриці Гамільтоніану	
А.3	79
Метод неперервних (ланцюгових) дробів	
А.4	81
Високоточний чисельний розв'язок рівняння Шредингера	
А.5	
Розмір початкового хвильового пакета й усереднення	
за реалізаціями конфігурацій дефектів	82

## ВСТУП

### СІМЕЙСТВО НОВІТНІХ (КВАЗИ)ДВОВИМІРНИХ (2D) МАТЕРІАЛІВ

Одним із помітних напрямків у матеріалознавстві в останні роки стало отримання матеріалів, що складаються з одного шару атомів різних речовин. Вчені навіть охрестили цю тенденцію чи тренд «постграфеновою ерою». Двовимірні (2D) чи квазидвовимірні (надалі під терміном «двовимірні» розуміються й «квазидвовимірні») 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 2D матеріали мають специфічно організовану поверхню, яка дає змогу структурі їх енергетичних зон реагувати на зовнішні збурення та речовини. Така особлива поверхнева природа 2D матеріалів робить їх конкурентними у використанні для пристроїв, що були означені Гербертом Кроммером під девізом «Інтерфейс — це пристрій» [3]. Дослідження 2D пристроїв, що базуються на 2D 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 «Гам 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 Новосолов 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 фулеренові та вуглецеві нанотрубки) [10–12], вчені та інженери приділили багато уваги та зусиль цьому новому захоплюючому матеріалу.

Останнім часом окрім графену інші різноманітні  $2D$  матеріали викликали небиякий інтерес дослідницької спільноти. Це, насамперед, ізолятори (наприклад, гексагональний нітрид бору ( $h$ -BN) та оксиди перехідних металів), топологічні ізолятори ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), напівпровідники ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  і чорний фосфор (ЧФ) — фосфорен), метали ( $\text{TiS}_2$ ), надпровідники ( $\text{NbSe}_2$ ) (рис. 1). Завдяки такому широкому вибору та високій налаштованості  $2D$  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  $2D$  матеріалів з об'ємними матеріалами [13–18].

Загалом, сучасне сімейство  $2D$  матеріалів можна класифікувати на п'ять типів: (1) графен — одноатомний шар з атомами, розташованими у вузлах гексагональної решітки, його аналоги та елементарні  $2D$  матеріали, такі як борофен, силікон, германен, станен,  $h$ -BN і ЧФ; (2)  $2D$  халькогеніди металів, такі як триатомні дихалькогеніди перехідних металів (ДХПМ) із загальною стехіометричною формулою  $\text{MX}_2$  (де  $M$  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 ( $\text{GaSe}$ ,  $\text{InSe}$ ,  $\text{GeSe}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$  тощо) та деякі інші ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  та ін.); (3)  $2D$  карбіди перехідних металів та нітриди, загальна стехіометрична формула яких  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n$  (де  $M$  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].

Графен — моношар графіту, у якому всі атоми вуглецю щільно пов'язані площинними  $\sigma$ -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  $\pi$ -орбіталях, які орієнтовані перпендикулярно до площини шару, робить графен електропровідною та хімічно інертною структурою для газів та парів [20]. Хоча графен безпосередньо не взаємодіє

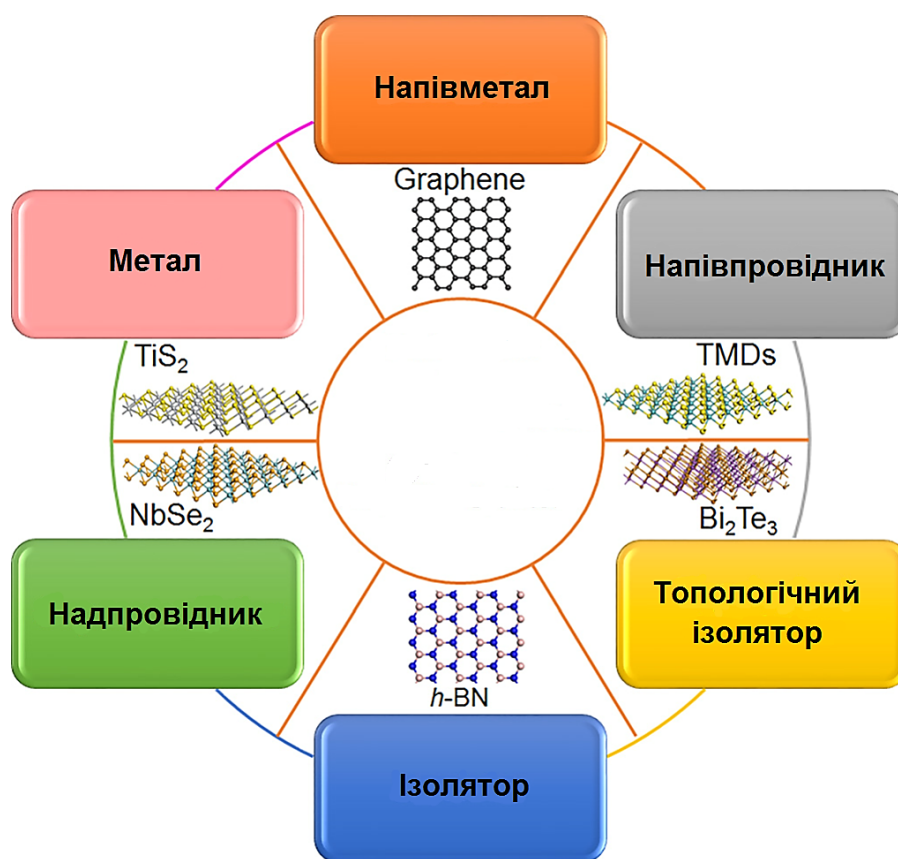


Рисунок 1 — Сімейство  $2D$  матеріалів [19]

з іншими матеріалами шляхом ковалентного зв'язку, він адсорбує матеріали за допомогою  $\pi$ - $\pi$ ,  $\pi$ -H,  $\pi$ -катион,  $\pi$ -аніон та  $\pi$ -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 видів хімічної та екологічної корозії [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 графену, 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 ( $\mathbf{k}$ ). 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 ( $\sim 5$  eV) [45]. Тому моношар графену може бути використаний як нелінійний оптичний матеріал. Наявність надзвичайно сильних  $\sigma$ -зв'язків у базальній площині графенових шарів пояснює значні механічні властивості. Наприклад, одношаровий графен виявляє значно високі модуль Юнга ( $\sim 1$  ТПа) [46] та руйнівну міцність ( $\sim 130$  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  $\sim 6000 \text{ Вт мК}^{-1}$ ) додатково поширює його застосування в електронній галузі як ефективного теплообмінника.

ДХПМ — шаруваті сполуки зі структурою  $\text{MX}_2$ , де атоми в площинах перехідного металу ( $M$  — елементи IV–VII груп) та площинах халькогену ( $X$  — 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. 2 (а) для  $\text{MoS}_2$  [48]. ДХПМ мають різні електричні та оптичні властивості залежно від їх хімічного складу, кристалічних структур, кількості шарів та послідовності їх укладання. Наприклад, V група ДХПМ (V, Nb, Ta) металічна [49], водночас VI група (Mo та W) напівпровідна або металічна, залежно від кристалічних структур, що ідентифікуються як  $2H$  та  $1T$

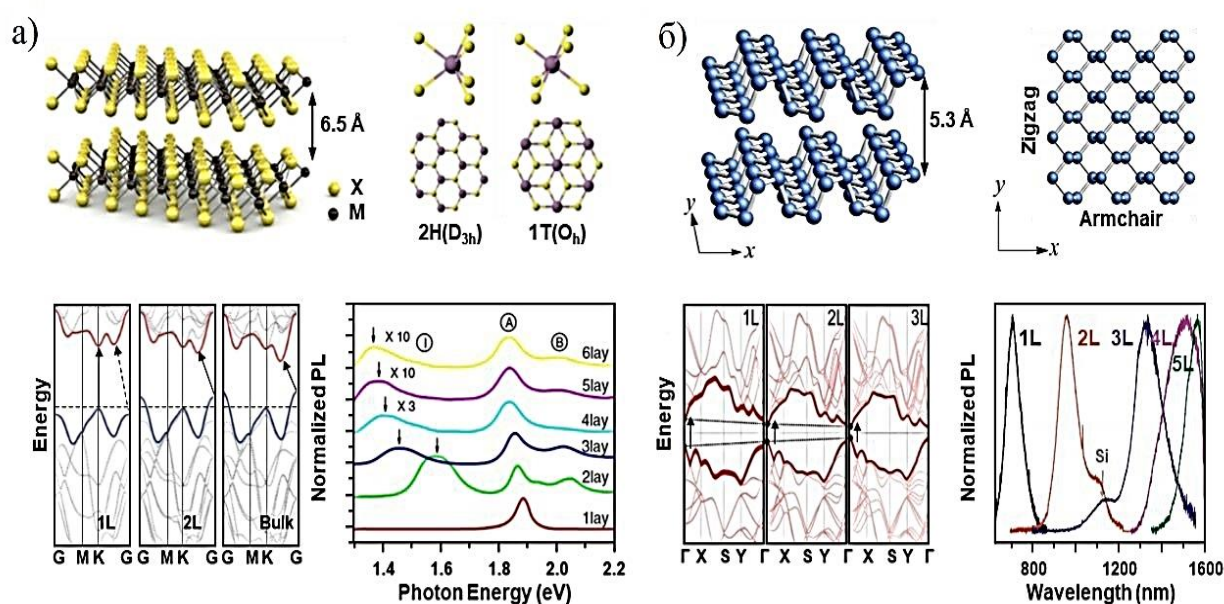


Рисунок 2 — Кристалічна структура та розташування атомів (вгорі) двох фаз  $\text{MoS}_2$  з двома різними структурами  $2H$  та  $1T$ , структура енергетичних зон (знизу–ліворуч) та нормалізовані спектри ФЛ (знизу–праворуч)  $\text{MoS}_2$  залежно від кількості шарів [54–56, 51] (а); Вид збоку і зверху кристалічної структури (вгорі) одношарового фосфореу, енергетична дисперсія (знизу–зліва) та нормалізовані спектри ФЛ (знизу–праворуч) фосфореу залежно від кількості шарів [57–59] (б)

[50]. Як показано на рис. 2 (а),  $2H$  фаза має гексагональну симетрію з тригональною призматичною ( $D_{3h}$ ) координацією і проявляє напівпровідну поведінку; натомість фаза  $1T$  має тетрагональну симетрію з восьмигранною ( $O_h$ ) координацією та демонструє металеву поведінку [50]. Незважаючи на те, що напівпровідна фаза  $2H$  була найбільш вивченою до сьогодні, фазовий перехід від  $2H$  до  $1T$ , який здійснюється шляхом хімічної обробки або лазерного опромінення, є цікавим для створення  $2D$  матеріалів та проектування нових пристроїв [51, 52]. Повідомлялося, що  $PtSe_2$  показує напівметалічно-напівпровідниковий перехід при зміні товщини від об'ємної до одношарової [53].

Зменшення товщини напівпровідних ДХПМ також спричиняє незвичні зміни в структурі електронних зон. Як показано внизу зліва на рис. 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  $\Gamma$ -точці, а мінімум зони провідності знаходиться в середині між  $\Gamma$ – $K$  лініями симетрії. Стани в  $\Gamma$ -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 непрямозонної структур, демонструючи при цьому сильну фотолюмінесценцію (ФЛ), як показано на рис. 2 (а), праворуч знизу [54, 56–58]. Крім того, одношарові ДХПМ 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 ДХПМ є перспективними будівельними блоками для оптоелектронних пристроїв на основі вертикальних вандерваальсових гетероструктур [60, 65, 66]. Також повідомлялося, що інші ДХПМ, 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 уможливило його застосування як широкозонного фотоприймача [67].



Фосфорен, викликає неабиякий інтерес завдяки високій рухливості носіїв та прямозонній структурі як для одного так і декількох моношарів [69]. Фосфорен має шарувату структуру, що складається з одиничних блоків атомів фосфору (P), як показано на рис. 2 (б) [57, 58]. Оскільки атом фосфору має п'ять електронів зовнішньої оболонки, для фосфорен характерна гофрована орторомбічна структура точкової групи  $D_{2h}^{18}$ , яка має знижену симетрію порівняно з іншими аналогами IV групи, такими як графен. Очікувалося, що фосфорен може заповнити проміжок між графеном і ДХПМ завдяки широкому діапазону величини забороненої зони (0,3–2,0 еВ) залежно від товщини, як показано внизу на рис. 2 (б). На відміну від графену, фосфорен 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 ДХПМ, фосфорен 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 2D напівпровідних матеріалів, як узагальнено на рис. 3, 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.

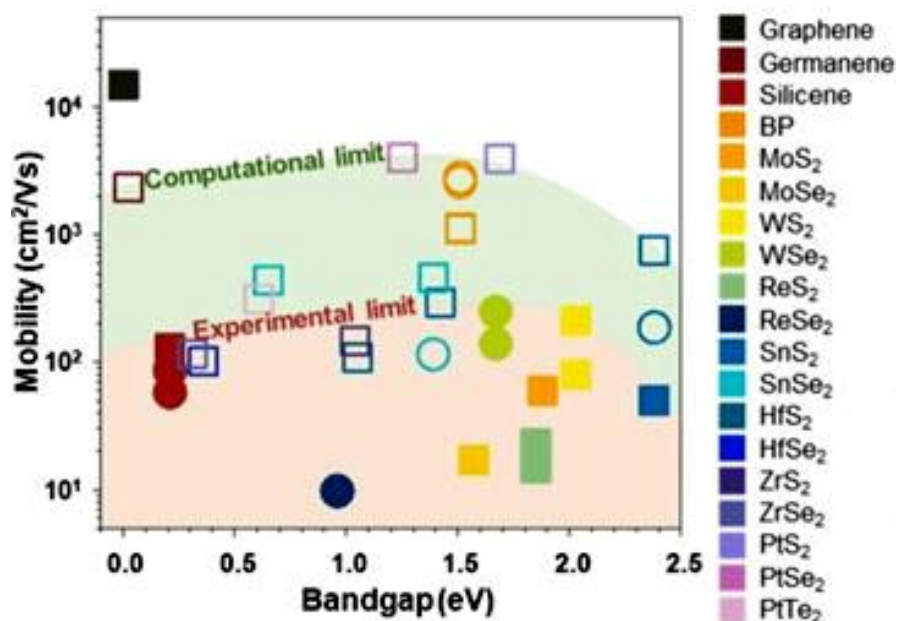


Рисунок 3 — Карта мобільності відповідно до пропускної здатності з 2D каналними матеріалами. Рухливість електронів та дірок зображується відповідно як квадрат і коло [72]

У  $2D$  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. 3 (б) для  $\text{MoS}_2$  [69, 72]. Тому, розглядаючи відомі значення рухливості ПТ на основі  $2D$  матеріалів, слід зазначити, що рухливість польових ефектів залежить від товщини каналу, тобто від кількості шарів. Теоретично очікувана мобільність носіїв одношарових і багатошарових  $2D$  напівпровідників значно висока (354, 269, 1739 та 1083  $\text{cm}^2/\text{V}$  для  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  та  $\text{WSe}_2$  відповідно) [77]. Однак  $2D$  напівпровідники показали широкий діапазон рухливості носіїв, який значно нижчий, ніж теоретично передбачуваний, як показано на рис. 3 (а). Велика невідповідність між теоретичними межами та експериментальними значеннями може бути зумовлена низькою якістю, високою чутливістю до навколишнього середовища  $2D$  напівпровідникових матеріалів та різними факторами пристроїв, такими як товщина  $2D$  каналу [69, 72, 78], високий контактний опір [79, 80] та ефект підкладки [81].

Серед усіх оглянутих тут  $2D$  матеріалів лише графен і фосфорен (а тому й компланарні та ламелярні гетероструктури на їх основі, рис. 4) єдині стабільні прості речовини, які можна одержати розщепленням тривимірних кристалів. Схожість їх структур знайшла відображення і у назві. З точки зору електронних властивостей головною відмінністю фосфорену (напівпровідника) від графену (напівметалу) є наявність у першого забороненої зони.

Саме впливу деформацій розтягу–зсуву та їх комбінацій на заборонену зону (щілину) в електронному спектрі графену й фосфорену задля їх функціоналізації й було присвячено дослідження на останньому (заключному) етапі проєкту, який виконувався у серпні–грудні 2021 року за підтримки Національного фонду досліджень України, — правонаступника Державного фонду фундаментальних досліджень. Одержані в межах заключного етапу результати відображено в останньому (четвертому) розділі звіту.

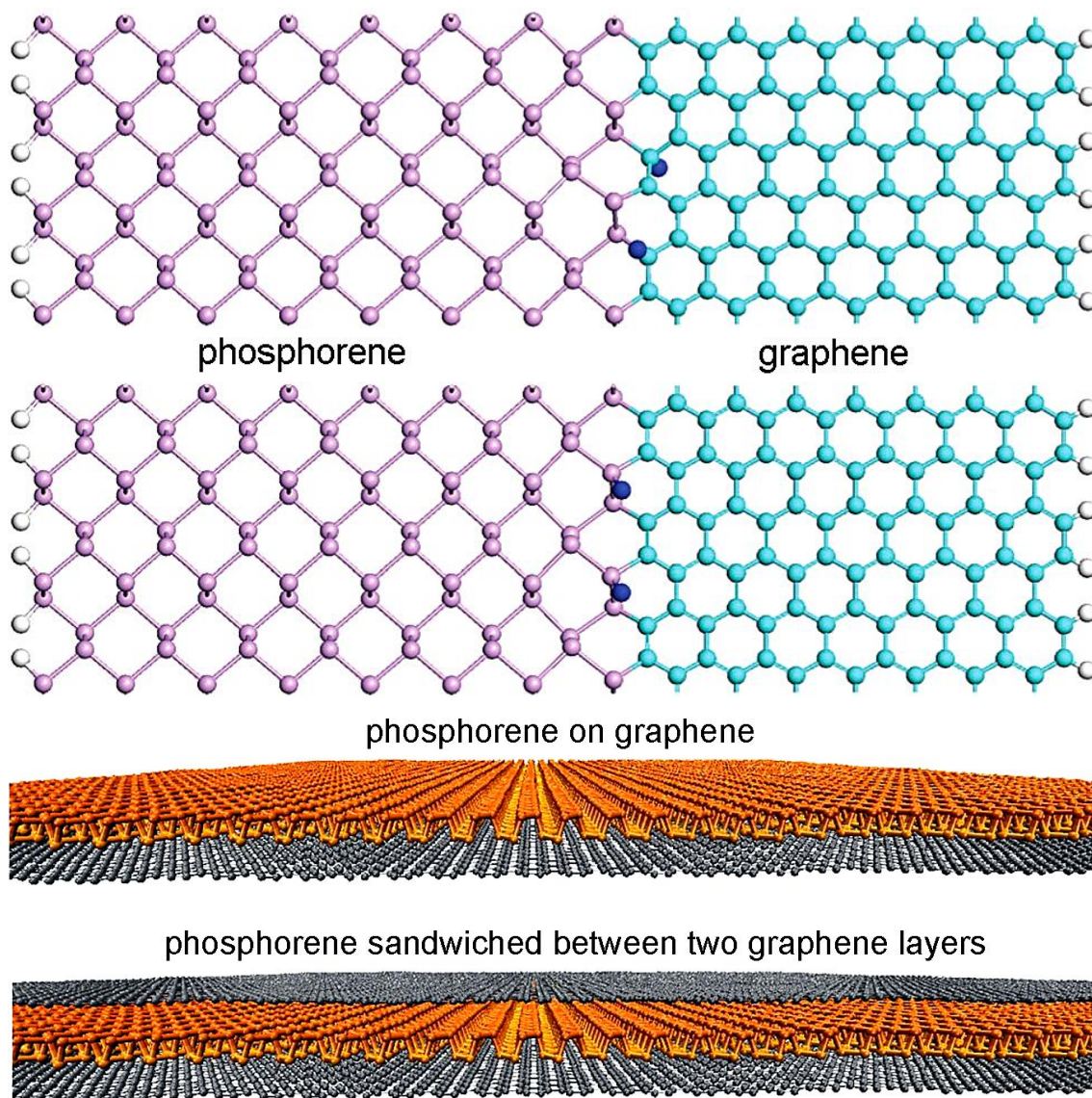


Рисунок 4 — Компланарні (вгорі) [82] та ламелярні (внизу) [83] графен-фосфоренові гетероструктури

В процесі реалізації проєкту в цілому левову частку часу зайняло створення й оптимізація ефективного програмного (комп'ютерного) пакету (за наведеною в додатку методикою) для розрахунку й побудови кривих густини електронних станів, а на основі їх сімейства — діаграми величини щілини за різних величин та напрямків деформацій одновісного розтягу, зсуву та їх комбінацій.

## РОЗДІЛ 1

# КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИЙ ФОРМАЛІЗМ КУБО У МОДЕЛЮВАННІ ЕЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТУ ЗА НАЯВНОСТІ СТРУКТУРНИХ НЕДОСКОНАЛОСТЕЙ

За останнє десятиліття опубліковано декілька десятків (переважно теоретичних) статей (в тому числі й огляди [84, 85]) про вплив різного типу деформації на електронні властивості (здебільшого бездефектних) графенових шарів. Відповідні дослідження сприяли появі у фізиці двовимірних матеріалів нового напрямку — так званої «деформаційної інженерії» або «деформаційної електроніки», яку в літературі автори стали синхронно називати «стрейнтронікою» [84, 85]. Та чимало питань про зазначений вплив залишаються відкритими, викликаючи подальшу дискусію та навіть суперечки серед фахівців. Результати первісних розрахунків за методом функціоналу електронної густини [86] та іншими *ab initio* методами [87] засвідчили, що навіть незначні деформації приводять до появи забороненої зони, але встановлені значення її можливої ширини істотно різнилися. Розрахунки у наближенні сильного зв'язку та лінійної теорії пружності [88] демонструють появу забороненої зони в енергетичному спектрі лише за відносних деформацій розтяганням ( $\cong 23\%$ ), близьких до значень деформації з розривом зразка ( $\cong 27\%$ ) [89]. Перспективним способом створення забороненої зони у графеновому спектрі виявилася і деформація зсувом [90]. А комбінація деформацій розтяганням і зсувом в інтервалі 12–17% приводить до розкриття забороненої зони шириною у 0,9 еВ [91] (хоча результати останньої статті суперечать даним, одержаним у статті [92], де стверджується відсутність щілини за будь-якої однорідної деформації, якщо механічні напруження не перевищують межу міцності графенового шару). Двовимірні рифлення (чи то карбування) графенової поверхні [93] приводять до появи забороненої зони без порогового значення, а одновимірні складки («зморшки») спричинюють появу щілини лише за наявності регульовного електростатичного потенціалу [94]. Останнє твердження знову ж таки суперечить результатам статті [92], де демонструється можливість формування широкої ( $\sim 1$  еВ) забороненої зони завдяки неоднорідним (синусоїдальним) напруженням (подібним до тих,

що спричинюються «зморшками») без того періодичного поля, про яке йдеться у статті [94]. Експериментальні дослідження транспортних властивостей полікристалічних графенових шарів за деформацій розтяганням [95] і зсувом [90] продемонстрували, що такі деформації викликають погіршення електропровідності, а теоретично передбачена заборонена зона відсутня навіть за екстремальних значень відносної деформації (22,5%). Альтернативою однорідним деформаціям (одновісним, зсувним, ізотропним у площині), які не приводять до появи істотної забороненої зони [88, 92], слугують нещодавно запропоновані для розгляду локальні деформації [96]. Результати *ab initio* розрахунків [96] продемонстрували, що внутрішні локальні деформації (зміщення пари чи пар атомів) вздовж напрямку типу «зигзаг» у графеновому шарі ефективно змінюють ширину забороненої зони (до  $\sim 1$  eV). При цьому величини розрахункових деформацій не перевищували 16–20%.

Згадані протиріччя є лише частиною тих викликів за літературними даними, що постають перед дослідниками стосовно з'ясування впливу деформації графенового шару на його електронні та транспортні властивості. Але наявність подібних невідповідностей у даних не є дивною. По-перше, стрейнтроніка як науковий напрям лише починає свій розвиток, набираючи обертів [85]. По-друге, у переважній більшості робіт комп'ютерні розрахунки проводять для графенових фрагментів із малою кількістю вузлів. Такі обмеження зумовлено особливостями методи функціоналу електронної густини, що традиційно потребує великих обчислювальних потужностей.

Окрім «механічного» (себто із застосуванням деформування) способу впливу на графенові електронні та транспортні властивості, до наразі відомих і застосовних метод модифікування цих властивостей відноситься прикладання зовнішнього магнітного поля [97, 98]. Якщо навіть велике, але паралельне до графенової площини магнітне поле практично не впливає на електронний транспорт у графеновому шарі [99], то перпендикулярне до його площини магнітне поле спричинює утворення так званих енергетичних рівнів Ландау [100]. Це є наслідком прикладеного магнітного поля, яке змушує електрони провідності рухатися з деякою швидкістю по замкнутих орбітах із дискретним і рівномірно розподіленим набором значень енергій, включаючи й

нульову. У спектрі графенового шару рівні Ландау розподілені нерівномірно, оскільки електрони провідності поводяться в ньому як безмасові частинки, а швидкість їхнього руху не залежить від їхньої енергії. Такі енергетичні рівні спричинюють деякі унікальні фізичні графенові властивості, наприклад, аномальний ефект Голла і скінченну провідність, що відповідає Діраковій точці [101, 102].

Отже, перед нинішніми дослідженнями авторів даного циклу праць було поставлено мету чисельно змоделювати електронні та транспортні властивості реалістичних графенових зразків під дією деформаційних і магнітних полів (під реалістичністю зразків мається на увазі те, що вони містять декілька мільйонів вузлів і різноманітні точкові або/та лінійні дефекти). Зокрема, було приділено увагу спектру енергетичних рівнів Ландау, які відображаються на кривих густини електронних станів. Такі дослідження було вмотивовано й обмеженістю інформації в науковій літературі стосовно деталей комп'ютерних розрахунків і модельних параметрів, які є важливими та зручними в чисельних розрахунках [103, 104], особливо, якщо їх неявно визначено у часто застосовуваних комп'ютерних пакетах типу Quantum Espresso, як то було зроблено в роботі [104].

### 1.1 Модельний Гамільтоніан, електронна дифузійна рухливість і провідність

В рамках квантово-механічного формалізму Кубо–Грінвуда (див., наприклад, [105], а також Додаток А) залежний від енергії ( $E$ ) та часу ( $t$ ) транспортний коефіцієнт (дифузійність) електронів визначається як [106, 107]

$$D(E, t) = \langle \Delta X^2(E, t) \rangle / t; \quad (1)$$

середній квадрат розширення електронного хвильового пакета вздовж осі  $Ox$  [106, 107]

$$\langle \Delta X^2(E, t) \rangle = \frac{\text{Tr}[(X(t) - X(0))^2 \delta(E - \hat{H})]}{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]} \quad (2)$$

подано через оператор координати  $X(t) = U^\dagger(t) X U(t)$  у Гайзенберговому представленні з  $U(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$  — унітарним оператором часової еволюції станів системи,



а її Гамільтоніан у наближенні сильного зв'язку (з інтегралами перескоків до третьої координаційної сфери включно) для  $N_{\text{layer}}$  графенових шарів, упакованих за Берналловим типом [108, 109],

$$\mathbb{H}^{\square} = \sum_{l=1}^{N_{\text{layer}}} \mathbb{H}_l^{\square} + \sum_{l=1}^{N_{\text{layer}}-1} \mathbb{H}_l^{\square} \quad (3)$$

залежить від кількості тих шарів  $N_{\text{layer}}$ , внеску у Гамільтоніан від кожного шару  $\mathbb{H}_l^{\square}$ :

$$\mathbb{H}_l^{\square} \approx -\gamma_0^1 \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^{\dagger} c_j - \gamma_0^2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} c_i^{\dagger} c_j - \gamma_0^3 \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle} c_i^{\dagger} c_j + \sum_i V_i c_i^{\dagger} c_i, \quad (4)$$

де  $c_i^{\dagger}$  і  $c_i$  — оператори народження та знищення квазічастинки (носія заряду) у вузлі  $i = (M, N)$  ( $M$  і  $N$  є номери кожного вузла  $i$  вздовж напрямків типу «зигзаг» ( $Ox$ ) і типу «крісло» ( $Oy$ ) відповідно, як показано на рис. 5), а також від параметрів перескоків між сусідніми шарами, що входять у другу суму в (3).

Підсумовування в формулі (4) здійснюється по всіх вузлах  $i$  одношарової графеноподібної ґратниці, де  $j$  обмежено лише найближчими вузлами, сусідніми до  $i$ -го, у першому доданку, наступними за сусідніми вузлами у другому доданку та третіми сусідніми вузлами у третьому доданку. Так, параметр  $\gamma_0^1 \cong 2,78$  еВ [111] є інтегралом перескоку між атомами С у сусідніх вузлах графенової ґратниці  $i$  і  $j$  на віддалі

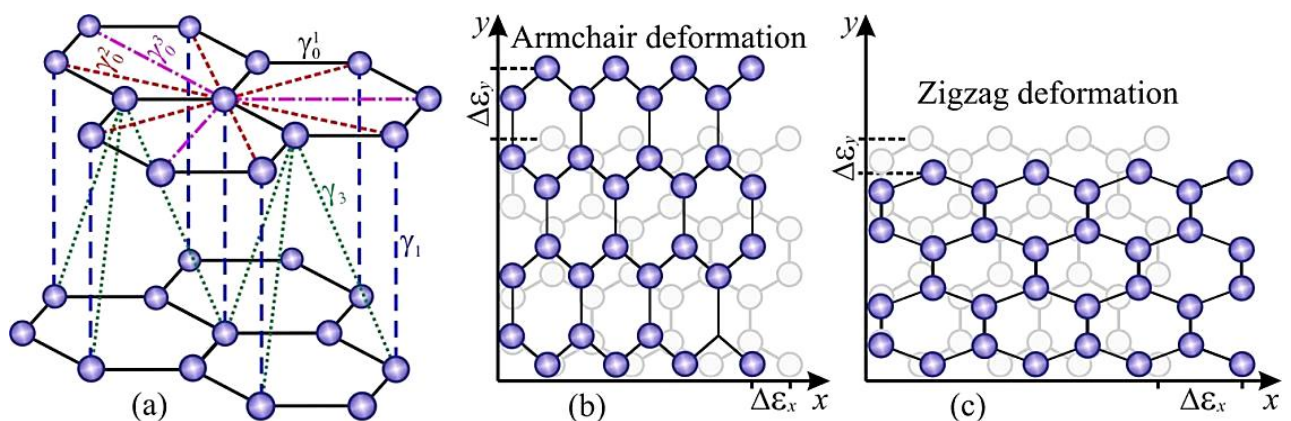


Рисунок 5 — Інтеграл перескоків для квазічастинки у шарі ( $\gamma_0^1$ ,  $\gamma_0^2$ ,  $\gamma_0^3$ ) та між шарами ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_3$ ) для двох графеноподібних шарів, упакованих за Берналловим типом (а). Два типи одновісної деформації розтягання (на  $\cong 30\%$ ) вздовж «крісельного» (б) чи то «зигзагового» (с) напрямків у графеноподібному шарі [110]

$a \approx 0,142$  нм один від іншого [108,112]. Параметри  $\gamma_0^2 \cong 0,085\gamma_0^1$  і  $\gamma_0^3 \cong 0,034\gamma_0^1$  є інтегралами перескоків в шарі для наступних за сусідніми та третіх за віддаленістю сусідніх вузлів у другій і третій координаційній сферах відповідно [88] (рис. 1 (а)).

Одновузлова енергія  $V_i$ , пов'язана з розсіювальним потенціалом, у формулі (4) характеризує наявність розсіювального центру для (квази)вільних електронів у вузлі  $i$  графеноподібного шару [108, 109].

Взаємочин шарів стосовно перескоків квазичастинок може бути описаним в рамках стандартної моделі МакКлюра–Слончевського–Вейсса, запропонованої для графітових електронних станів [113, 114]:

$$\bar{H}_l \approx -\gamma_1 \sum_j (a_{l,j}^\dagger b_{l+1,j} + \text{H.c.}) - \gamma_3 \sum_{j,j'} (b_{l,j}^\dagger a_{l+1,j'} + \text{H.c.}), \quad (5)$$

де за даними [109]  $\gamma_1 \cong 0,12\gamma_0^1$  і  $\gamma_3 \cong 0,1\gamma_0^1$  визначають інтеграли квазичастинок перескоків між шарами (рис. 5 (а));  $a_{l,j}^\dagger$  ( $a_{l+1,j}$ ) та  $b_{l,j}^\dagger$  ( $b_{l+1,j'}$ ) — оператори народження (знищення) Діракового електрона у зоні провідності на  $j$ -му атомі та дірки у валентній зоні на  $j$ -му ( $j'$ -му) атомі  $l$ -го ( $(l+1)$ -го) графенового шару відповідно.

Задля пришвидшення розрахункової процедури іншими параметрами зазначеної моделі тут було знехтувано.

Електропровідність  $\sigma$  визначається дифузійністю електронів — електротранспортним коефіцієнтом  $D(E,t)$ , який зростає та сягає максимуму у дифузійному режимі електроперенесення:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(E,t) \cong D_{\max}(E).$$

За нульової температури електропровідність [115, 116]

$$\sigma \equiv \sigma_{xx} \cong e^2 \rho_0(E) D_{\max}(E), \quad (6)$$

де  $-e$  означає заряд електрона, а  $\rho_0(E) = \rho/S = \text{Tr}[\delta(E - \bar{H})]/S$  є густина електронних станів (DOS) на одиницю площі  $S$  (і на один спін). Густина станів (DOS) є нормованою на поверхневу густину електронів:

$$n_e(E) = \int_{-\infty}^E \rho_0(E) dE - n_{\text{ions}},$$



де  $n_{\text{ions}} = 3,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  — густина позитивних йонів, які компенсують негативний заряд електронів провідності у графені. У випадку ідеального (бездефектного) графенового шару для (Діракової) точки нейтральності  $n_e(E) = 0$ . Комбінуючи розраховані  $n_e(E)$  і  $\sigma(E)$ , одержують залежність електропровідності від електронної густини  $\sigma = \sigma(n_e)$ .

Методичні подробиці комп'ютерних розрахунків DOS,  $D(E,t)$  і  $\sigma$  наведено, зокрема, у роботі [117]. В них використовується метода Чебишова для розв'язання рівняння Шредингера, що описує часову еволюцію системи, розраховуються перші діагональні елементи матричної Грінової функції за методою неперервних дробів і тридіагоналізації Гамільтоніанової матриці, проводиться усереднення за конфігураційними розподілами дефектів (домішок тощо), приділяється увага початковому розміру хвильового пакета, розмірам графенового зразка, крайовим умовам тощо [117–122].

## 1.2 Апроксимація змін інтегралів електронних перескоків, спричинених деформацією міжатомних зв'язків і дефектністю

Розглянемо розтягання графеноподібного шару (чи кількох шарів) в одному з двох взаємно перпендикулярних напрямків: вздовж так званого «крісельного» (рис. 5 (b)) та «зигзагового» (рис. 5 (c)) напрямків (такі назви пов'язані з виглядом краю зразка скінченної графеноподібної ґратниці). Обидва такі типи одновісного розтягання (як і будь-які їхні комбінації) спричиняють деформацію ґратниці: змінюються довжини зв'язків між вузловими атомами у ній, а тому й параметри (інтеграли) електронних перескоків між різними вузлами. Притримуючись ідеї робіт [88, 123–126], виберемо залежність довжин таких зв'язків від компонент тензора деформації, а за нею й залежність параметрів електронних перескоків для деформованого графеноподібного шару ( $\gamma$ ) від таких для недеформованого ( $\gamma_0^1$ ) шару:

$$\gamma(l) \approx \gamma_0^1 \exp(-\beta(l/a - 1)), \quad (7)$$

де  $l$  є довжиною деформованого зв'язку. Характеристику спадання інтегралів перескоків для атомів С  $\beta \approx 3,37$  [88, 123] було оцінено за експериментальними даними [127], а значення Пуассонового коефіцієнта  $\nu = 0,15$  було вибрано середнім з поміж міряного значення для графітового кристалу [128] й оціненого для графенового шару

[129].

Наявність дефектів у графеноподібному шарі характеризується вищезгаданими (у виразі (4)) розсіювальними потенціалами, які модифікують елементи центральної діагоналі у Гамільтоніановій матриці. Нижче наведено перелік потенціалів, яких було застосовано для моделювання різного типу дефектів.

Короткосяжна (слабка чи то сильна) дія розсіювального центру, яким можуть бути домішкові нейтральний атом чи адатом або молекула, ковалентно зв'язані з атомами С, моделюється дельта-подібним розсіювальним потенціалом для незв'язаного носія заряду з одновузловою енергією [103, 108]

$$V_i \cong \sum_{j=1}^{N_{\text{imp}}^{\delta}} V_j^{\delta} \delta_{ij} \quad (8)$$

у кожному  $i$ -му вузлі стільникоподібної ґратниці, де  $\delta$ -подібні домішки заміщують  $j$ -і вузли з  $N_{\text{imp}}^{\delta}$  доступних. Відповідний потенціал може бути слабким (із  $V_j^{\delta} = V_0 \leq |\gamma_0^1|$ ) чи сильним (із  $V_j^{\delta} = V_0 \gg |\gamma_0^1|$ ), залежно від розсіювальної здатності домішок щодо (квази)вільних носіїв заряду; зокрема, в режимі сильного розсіяння може бути  $V_0 \approx 37|\gamma_0^1| \cong 100$  еВ [117].

Так звані резонансні (нейтральні) домішки [108] моделюють також інакше — через відповідний Гамільтоніан для  $N_{\text{imp}}$  таких домішок [108]:

$$H_{\text{imp}}^{\square} \cong \epsilon_d \sum_i^{N_{\text{imp}}} d_i^{\dagger} d_i + V \sum_i^{N_{\text{imp}}} (d_i^{\dagger} c_i + \text{H.c.}) \quad (9)$$

із  $d_i^{\dagger}$  і  $d_i$  — операторами народження та знищення незв'язаного носія заряду на розсіювальній домішці у вузлі  $i$ ; зокрема, для адатомів Гідрогену модельні параметри  $V \cong 2\gamma_0^1$  і  $\epsilon_d \cong -\gamma_0^1/16$  було оцінено за теорією функціоналу густини [130].

Вакансію у певному вузлі часто моделюють рівними нулю інтегралами перескоку повністю локалізованого у ній електрона на атоми С в інших навколишніх вузлах. Однак, автори робіт [103, 108, 109] пропонують покладати «нескінченно» великим параметр перескоку між вузловим атомом С та вакансією у сусідньому вузлі, тобто  $V \rightarrow \infty$  (хоча для розрахунків достатньо й значення порядку, наприклад,  $10^2$  еВ).

Заряджені йони на графеновому шарі чи то між ним та підкладинкою для нього іноді описують за допомогою локального розсіювального потенціалу Гауссіанового типу з одновузловою енергією для незв'язаного носія заряду [108, 109]

$$V_i \cong V_i^{\text{Gauss}} \equiv \sum_{j=1}^{N_{\text{imp}}^{\text{Gauss}}} U_j^{\text{Gauss}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2}{2\xi^2}\right), \quad (10)$$

де  $N_{\text{imp}}^{\text{Gauss}}$  таких домішок посідають  $j$ -і вузли з радіусами-векторами  $\mathbf{r}_j$ ,  $\xi$  інтерпретують як ефективний радіус дії кожного з розсіювачів, а амплітуди  $U_j^{\text{Gauss}}$  вважають випадково та рівномірно розподіленими по відрізьку  $[-\Delta_{\text{imp}}^{\text{Gauss}}, \Delta_{\text{imp}}^{\text{Gauss}}]$ , де  $\Delta_{\text{imp}}^{\text{Gauss}} \sim |\gamma_0^1|$ . Змінюючи параметри, що входять до виразу (10), розглядають Гауссіанового типу домішки з короткосяжною (наприклад, якщо  $\xi = 0,65a$ ,  $\Delta_{\text{imp}}^{\text{Gauss}} = 3|\gamma_0^1|$ ) та далекосяжною ( $\xi = 5a$ ,  $\Delta_{\text{imp}}^{\text{Gauss}} = |\gamma_0^1|$ ) розсіювальними діями.

Розсіяння (квази)вільних носіїв заряду на  $N_{\text{imp}}^{\text{Gauss}}$  однократно заряджених (зі знаком  $\text{sign}_j = +, -$ ) домішках, розподілених на  $j$ -х вузлах або міжвузлях стільникоподібної ґратниці, описують і потенціалом Кулонового типу з одновузловою енергією для незв'язаного носія заряду [103]

$$V_i \cong V_i^{\text{Coulomb}} \equiv \sum_{j=1}^{N_{\text{imp}}^{\text{Coulomb}}} \text{sign}_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (11)$$

де  $\mathbf{r}_i$  ( $\mathbf{r}_j$ ) — радіус-вектор вузла  $i$  ( $j$ ),  $\epsilon_0$  та  $\epsilon$  — діелектрична проникність вакууму (електрична стала) та відносна (щодо вакууму) статична діелектрична проникність речовини підкладинки, між якою та графеновим шаром знаходяться заряджені домішки. Таким чином у випадку знаходження атомів домішки на підкладинці  $\text{SiO}_2$  з діелектричною проникністю  $\epsilon = 3,9$  на віддалі  $y \cong (2-3)a$  від графенового шару [131] враховується пониження розсіювального електричного поля домішкового заряду через ефекти поляризації зв'язаних зарядів підкладинки. Різні значення  $\epsilon$  для різних підкладінок приводять до різних кількісних, але однакових якісних, результатів. Різними знаками (+, -) функції  $\text{sign}_j$  уможлиблюється задання трьох типів розподілу Кулонових домішок [103]: (1) випадкового розподілу заряджених позитивно та негативно

домішок, що забезпечує електронейтральність зразка в цілому; розподілу заряджених лише (2) позитивно або лише (3) негативно домішок. Оскільки випадку (3) відповідають криві густини станів, асиметричні відносно точки Дірака щодо кривих для випадку (2), то є сенс розглядати лише перших два випадки.

Іноді для врахування спотворень ґратниці (через різницю у розмірах атомів Карбону і домішкових атомів) локальними поздовжніми чи то поперечними зміщеннями атомів з вузлів (або так званими брижами) інтеграли перескоку між різними вузлами  $(i, j)$  апроксимують наступним чином [103, 109]:

$$\gamma_{i,j} = \gamma + \sum_{k=1}^{N_{\text{hop}}^{\gamma}} \Gamma_k^{\gamma} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - 2\mathbf{r}_k|^2}{8\xi_{\gamma}^2}\right), \quad (12)$$

де  $N_{\text{hop}}^{\gamma}$  — кількість центрів спотворення у вузлах  $\{\mathbf{r}_k\}$ ,  $\xi_{\gamma}$  — ефективний радіус дії спотворювального центру з амплітудою спотворення інтегралу перескоку  $\gamma$   $\Gamma_k^{\gamma} \in [-\Delta_{\gamma}, \Delta_{\gamma}]$ . Такі центри спотворення розглядають як короткодіючі (наприклад, із  $\xi_{\gamma} = 0,65a$ ,  $\Delta_{\gamma} = 1,5|\gamma_0^1|$ ) або більш далекодіючі (зокрема, коли  $\xi_{\gamma} = 5a$ ,  $\Delta_{\gamma} = 0,5|\gamma_0^1|$ ), тобто з меншим або більшим ефективним радіусом дії відповідно.

Протяжні (лінійні) дефекти властиві епітаксiальному (атомарні сходинки та тераси) [132, 133] чи полікристалічному (межі зерен [134–136], квазіперіодичні нанобрижі [137, 138]) графеновим зразкам. Ефективний потенціал  $N_{\text{lines}}$  заряджених лінійних дефектів виводять у наближенні Томаса–Фермі [139] та припасовують Лоренціаном з одновузловою енергією для незв’язаного носія заряду типу [140, 141]

$$V_i \cong V_i^{\text{Lorentz}} \equiv \sum_{j=1}^{N_{\text{lines}}} U_j^{\text{Lorentz}} \frac{A}{B + Cr_{ij}^2}, \quad (13)$$

де  $r_{ij}$  — віддаль між вузлом  $i$  та лінійним дефектом  $j$ . Слабко залежні від електронної густини припасувальні параметри  $A$ ,  $B$  і  $C$  було оцінено в роботі [140]:  $A = 1,544$ ,  $B = 0,78$ ,  $C = 0,046$ . «Висоти» окремих потенціальних енергій  $U_j^{\text{Lorentz}}$  вибирають на відріжку  $[-\Delta^{\text{Lorentz}}, \Delta^{\text{Lorentz}}]$  або ж  $[0, \Delta^{\text{Lorentz}}]$  випадково, де  $\Delta^{\text{Lorentz}} = 0,25|\gamma_0^1| = 0,675$  еВ, що близько відповідає спостереженим експериментально значенням контактного потенціалу [142–144]. Залежно від вибраних відрізків  $[-\Delta^{\text{Lorentz}}, \Delta^{\text{Lorentz}}]$  або  $[0, \Delta^{\text{Lorentz}}]$ ,

розглядають знакозмінний ( $V_i \geq 0$  — відштовхувальний і притягальний) або знаков-талій ( $V_i > 0$  — відштовхувальний для електронів) розсіювальний потенціал. На від-міну від потенціалу Гауссіанового типу з одновузловою енергією для незв'язаного носія заряду (10), який не є далекосяжним навіть за великого (але скінченного) ефек-тивного радіуса дії ( $\xi$ ), потенціали типу Кулонового та Лоренціанового з одновузло-вими енергіями (11) і (13) відповідно для незв'язаного носія заряду є далекосяжними (з нескінченними радіусами дії) за визначенням.

## РОЗДІЛ 2

### ЧУТЛИВІСТЬ ГУСТИНИ СТАНІВ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ДО НАПРЯМКУ ОДНОВІСНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

У даному розділі представлено результати розрахунків (із застосуванням описаної вище методики) характеристик електронної структури й електроперенесення графенового шару, який містить  $\cong 1,7$  мільйонів вузлів, що відповідає зразку розміром  $\approx 210 \times 210$  нм<sup>2</sup>.

Перед розглядом графенового шару з різноманітними дефектами доцільно розглянути випадок ідеальної (бездефектної) графенової ґратниці за різних значень її відносної одновісної деформації  $\varepsilon \in [0\%, 30\%]$ . Розраховані чисельно криві густини електронних станів (DOS) на рис. 6 узгоджуються з аналітичними результатами [88]. Заборонена зона в енергетичному спектрі бездефектного графенового шару відсутня за будь-яких розтягань вздовж «крісельного» напрямку (рис. 6 (a)); проте, при розтяганні вздовж «зигзагового» напрямку щілина в спектрі утворюється, хоча й не відразу, а за певного «порогового» значення деформації, більшого за  $\approx 20\%$  (рис. 6 (b)).

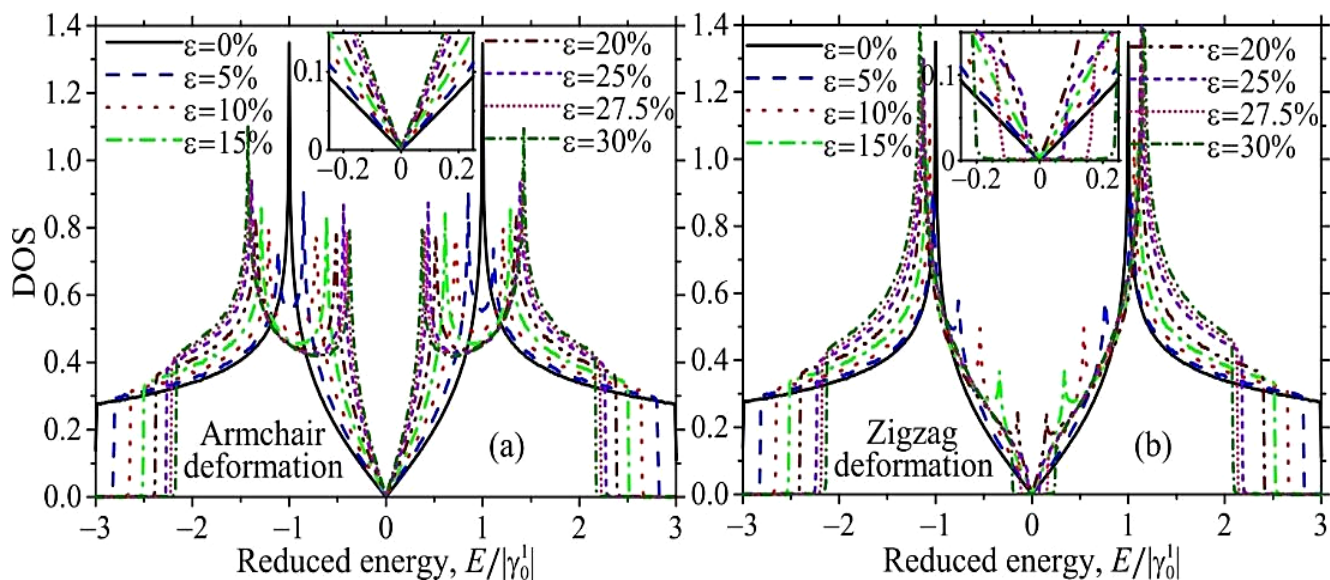


Рисунок 6 — Густини електронних станів (DOS) як функції енергії в одиницях найпершого інтегралу перескоку ( $E/|\gamma_0^1|$ ), залежно від відносної деформації розтяганням ( $\varepsilon$ ) бездефектного графенового моношару для двох напрямків розтягання — вздовж напрямків типу «крісло» (a — ліворуч) та «зигзаг» (b — праворуч) [110,145]

Заборонена зона виникає завдяки додатковому зміщенню обох графенових підгратниць як цілих одна відносно іншої, що відбувається при деформації розтяганням із компонентами вздовж напрямку типу «зигзаг». Справді, «крісельне» розтягання однаковим чином впливає на всі зв'язки атомів — подовжує їх, лишаючи графенові підгратниці без взаємних зміщень. Натомість «зигзагова» деформація по-різному впливає на міжатомні зв'язки — подовжує їх вздовж «зигзагового» напрямку та укорочує вздовж «крісельного» (рис. 5).

Внаслідок деформації розтягання в результаті перетворення гратниці із стільникоподібної у орторомбічну (рис. 5 (b, c)) видозмінюється й Бріллюєнова зона.

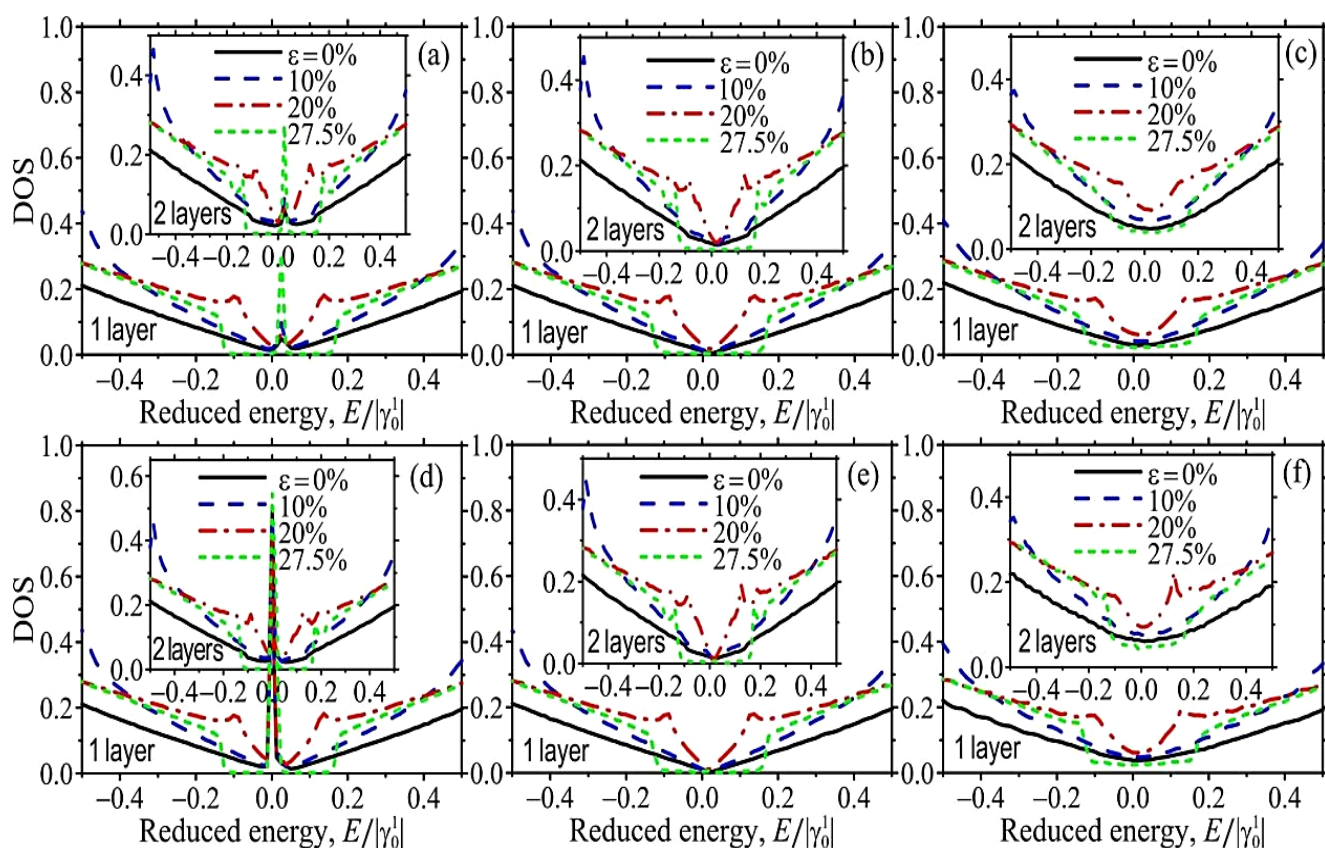


Рисунок 7 — Залежності від зведеної енергії  $E/|\gamma_0^1|$  густини станів (DOS) деформованих ( $0\% \leq \varepsilon \leq 27,5\%$ ) в «зигзаговому» напрямку зразків з одного (головні рисунки) та двох (вставки) графенових шарів із випадково розподіленими по 0,1% вузлів дефектами: (a) нейтральними домішками (що характеризуються потенціалом (9)), (b) коротко- та (c) далекосяжними Гауссіанового типу домішками (яким відповідає вираз (10)), (d) вакансіями, (e) коротко- та (f) далекосяжними спотворювальними центрами (див. формулу (12)) [110, 145]



Високі енергії (далекі від Діракової точки, розташованої, умовно, при  $E = 0$ ) є практично менш досяжними, а тому їх не охоплено на рис. 7; тут густину станів розраховано для деформованих одношарового (головні рисунки) та двошарового (вставки на рисунках) графенових зразків з фіксованим (на 0,1% вузлів) вмістом випадково розподілених точкових дефектів.

Криві DOS для одношарового та двошарового зразків (рис. 7), як і для тришарового, чотиришарового та п'ятишарового (рис. 8), є подібними за винятком ділянки поблизу краю спектру за великих значень  $E$  (див. вставки на рис. 8), що вказує на подібність зонної структури пакувань графенових шарів, незалежно від їх кількості. Як і для недеформованого графенового зразка (з декількох шарів) [109], така подібність відповідає певним співвідношенням енергетичних параметрів, що визначають інтеграли перескоків в деякому шарі та між шарами (див. рис. 5): інтеграл перескоку для

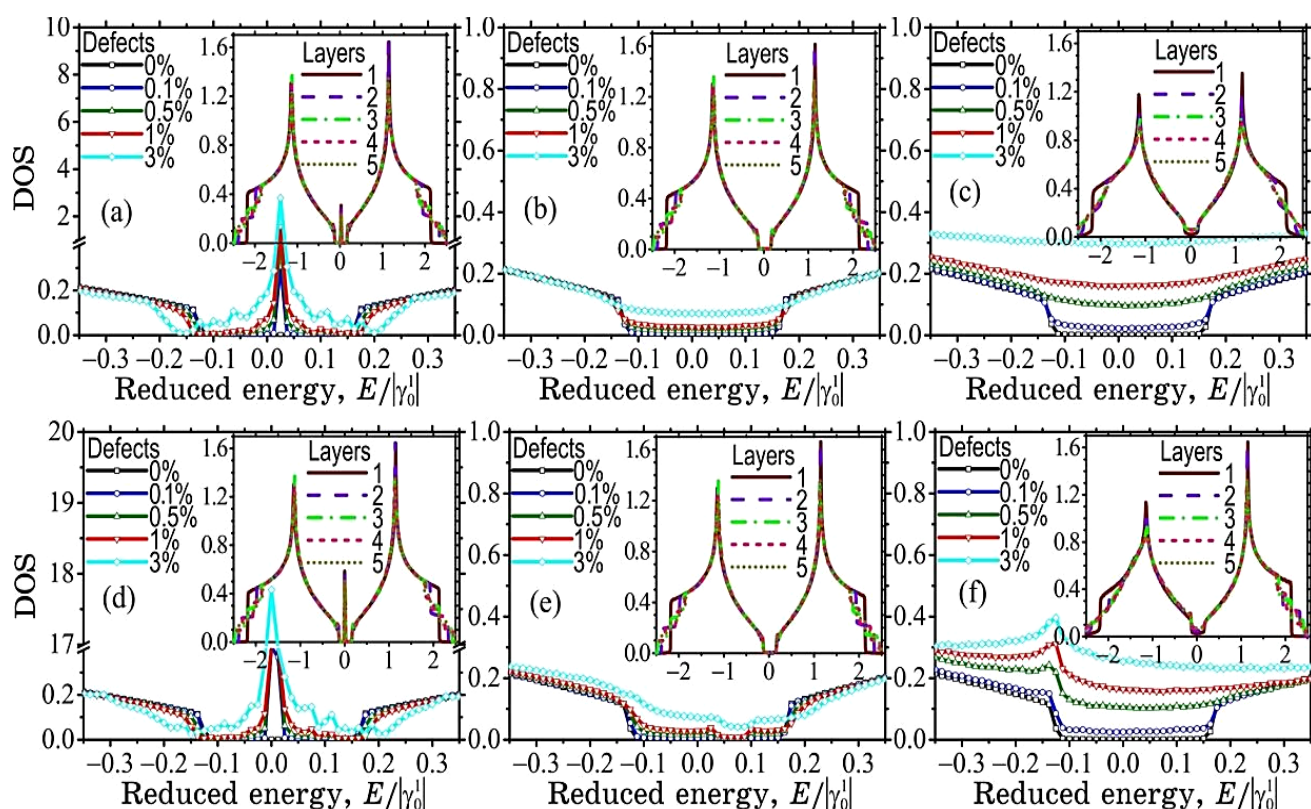


Рисунок 8 — Те ж саме, що й на попередньому рисунку, але для фіксованого значення відносної одновісної деформації ( $\epsilon = 27,5\%$ ) у «зигзаговому» напрямку та різних (0–3%) концентрацій дефектів (головні рисунки) і різного числа (від 1 до 5) шарів у зразку (вставки). Головні рисунки відповідають одношаровому графеновому зразку, а вставки — пакуванням 1, 2, ..., 5 графенових шарів з 0,1% дефектів [110, 145]



найближчих сусідів у шарі в кілька разів більший за обидва інтеграли перескоків між шарами, тобто дія атомів і дефектів шарів щодо розсіяння та перескоків між шарами є істотно слабшою за дію їх щодо розсіяння та перескоків у тих самих шарах.

Як видно з рис. 7 (а, d) і 8(a, d), нейтральні домішки та вакансії однаково впливають на DOS деформованого графенового зразка: з'являється центральний пік поблизу Діракової точки, який зростає та розмивається при збільшенні вмісту нейтральних домішок або вакансій. Принципова відмінність лише у положенні зазначеного піку: він знаходиться строго в центрі (при  $E=0$ ) у випадку вакансій, але зміщений убік у випадку домішок завдяки ненульовому (позитивному) потенціалу, що моделює їх.

Гауссіановому потенціалу не відповідає такий пік на кривих DOS (рис. 7 (b, c, e, f)), і при підвищенні вмісту дефектів із ним особливості Ван-Гова пригнічуються, особливо при збільшенні ефективного радіуса дії такого потенціалу.

Взагалі збільшення ефективного радіуса дії «розмиває» ділянку забороненої зони, перетворюючи її у квазищілину, з подібним, як у «плато», мінімумом на кривих

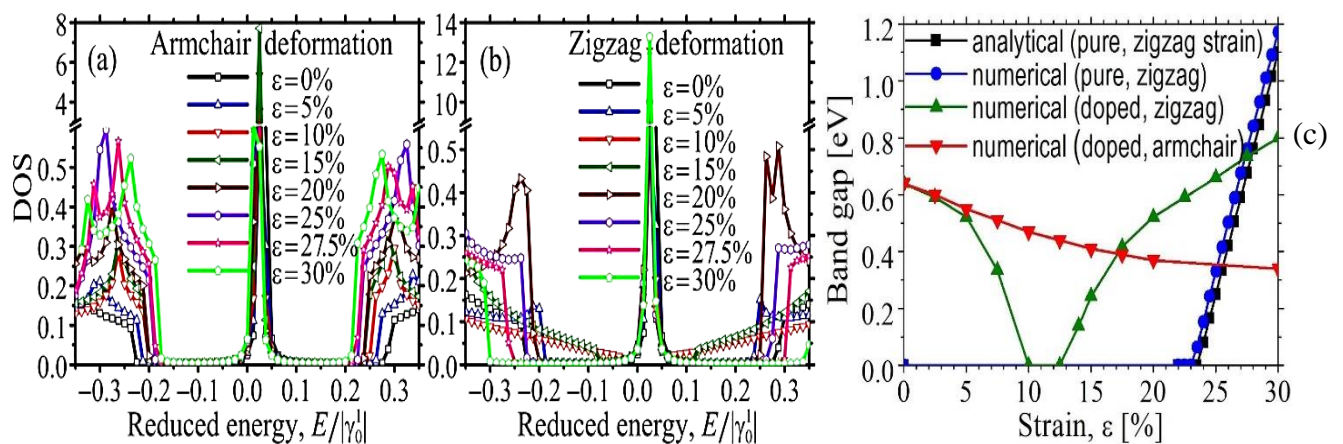


Рисунок 9 — (а, б) Залежності від зведеної енергії  $E/|\gamma_0^1|$  густини станів для одношарового графену з 3,125% впорядкованих атомів (електронейтральної) домішки за різних (до 30%) значень відносних деформацій розтяганням вздовж «крісельного» (а) та «зигзагового» (б) напрямків [110, 145]. (с) Порівняння аналітичних і чисельних результатів залежності ширини щілини в енергетичному спектрі одношарового графену від відносної деформації розтяганням його вздовж «зигзагового» та «крісельного» напрямків за відсутності (квадратики й кружечки) та наявності в ньому 3,125% впорядкованих атомів домішки (трикутники догори та донизу відповідно)

DOS поблизу Діракової точки (рис. 7 (с, f) і 4 (с, f)). Підвищення вмісту дефектів не змінює ширину такого «плато», але підвищує його рівень до повного зникання (рис. 8 (b, c, e, f)).

Отже, випадково розподілені точкові дефекти у графеновому зразку зменшують або навіть нівелюють заборонену зону, яка утворюється при одновісній деформації розтяганням вздовж «зигзагового» напрямку. Але впорядкування домішкових атомів

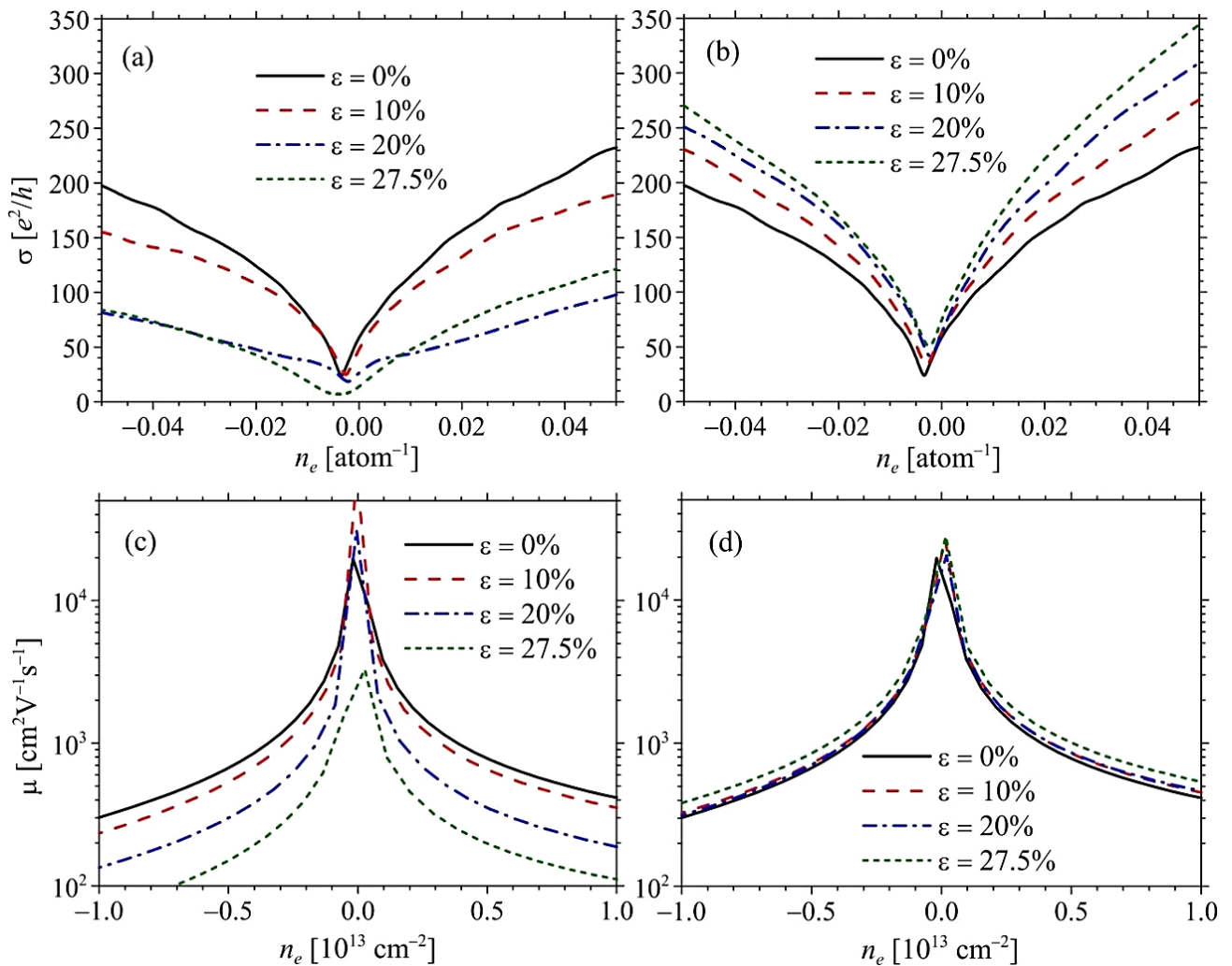


Рисунок 10 — (a, b) Електропровідність  $\sigma$ , розрахована за формулою (6), та (c, d) рухливість  $\mu = \sigma/(en_e)$  як функції густини електронів (чи дірок)  $n_e$  ( $-n_e$ ) у графеновому шарі (з 0,1% випадково розподілених «слабких» домішок, описаних за формулою (8)), розтягнутому вздовж напрямку типу (a, c) «зигзаг» або (b, d) «крісло». Електропровідність подано в одиницях відношення фундаментальних фізичних сталих  $e^2/h$ . Власне провідність ( $\sigma \equiv \sigma_{xx} = \sigma_{\text{zigzag}}$ ) і рухливість ( $\mu \equiv \mu_{xx} = \mu_{\text{zigzag}}$ ) було розраховано лише вздовж «зигзагового» напрямку (див. рис. 5 (b, c)) [122, 146]

(та й адатомів) може «поновити» утворену через певне розтягання заборонену зону, про що свідчить рис. 9. Так, якщо при розтяганні вздовж напрямку типу «крісло» щілина лише монотонно звужується (рис. 9 (а, с)), то при «зигзаговому» розтяганні (рис. 9 (b, с)) щілина спочатку звужується до повного зникнення, а у подальшому за певної порогової деформації поновлюється, росте та при близьких до ще неруйнівної межі деформаціях сягає майже тієї ж ширини, що є й за відсутності дефектів (рис. 9 (с)). Оскільки ця порогова деформація, за якої знову відкривається заборонена зона в графеновому спектрі, менша, аніж та, що є для бездефектного графенового шару, то понизити порогову деформацію, за якої відкривається заборонена зона, можна шляхом упорядкування домішкових атомів у ньому. Нелінійну (та немонотонну) деформаційну залежність ширини забороненої зони (рис. 9 (с)) зумовлено одночасним впливом упорядкування домішки, що порушує симетрію графенової ґратниці, та її («зигзаговим») розтяганням, що безпосередньо спричинює додатковий взаємний зсув двох її підґратниць.

На рисунку 10 подано розраховані електропровідність  $\sigma$  і рухливість  $\mu = \sigma/(en_e)$  носіїв заряду вздовж «зигзагового» напрямку. Легко бачити, що електропровідність і рухливість є чутливими до напрямку одновісного розтягання. Розтягання до 27,5% вздовж «зигзагового» напрямку істотно понижуює як провідність, так і рухливість, тоді як розтягання на таку ж відносну величину вздовж «крісельного» напрямку слабо підвищує електропровідність і рухливість. Виявлену анізотропію транспорту заряджених носіїв (електронів) зумовлено різницею у змінах довжин міжатомних зв'язків, а тому й модельних параметрів перескоків, у двох випадках — коли стільникоподібна ґратниця спотворюється розтяганням вздовж «зигзагового» та «крісельного» напрямків.

## РОЗДІЛ 3

### НАВЕДЕНІ МАГНІТНИМ ПОЛЕМ ЕФЕКТИ В ЕНЕРГЕТИЧНОМУ СПЕКТРІ

#### 3.1 Бездефектний графеновий шар: чисельні результати у порівнянні з аналітичними

За наявності векторного потенціалу  $\mathbf{A}$  зовнішнього магнітного поля, що впливає на заряджені частинки у графеноподібному шарі, інтеграли перескоку  $t_{j,j'} = u$  модифікуються (за Пайерлсовою підстановкою); у працях [103, 108, 147, 148] одержано вираз для модифікованих інтегралів перескоку:

$$t_{j,j'} = u \rightarrow t_{j,j'} = u \exp \left( i \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_j^{j'} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right); \quad (14)$$

тут  $i$  — уявна одиниця,  $\int_j^{j'} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$  — криволінійний інтеграл векторного потенціалу по кривій від вузла  $j$  до найближчого вузла  $j'$ , а квант магнітного потоку  $\Phi_0 = h/e$  [103]. Застосування калібрування за Ландау для перпендикулярного магнітного поля індукцією  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ , що показано на рис. 11, дає  $\mathbf{A} = (-By, 0, 0)$ . Тоді (за формулою Ньютона–Лейбніца) одержується вираз для параметра перескоку між сусідніми вузлами  $j$  і  $j'$ :

$$t_{j,j'} = u \exp \left\{ i \frac{e}{\hbar} \left[ \pm \frac{\sqrt{3}}{2} B \left( y_j a \pm \frac{a^2}{4} \right) \right] \right\}, \quad (15)$$

де знаки “+” чи то “–” залежать від того, якими є  $M$  і  $N$ , — номери вузлів  $j$  (або  $j'$ ) вздовж напрямків  $Ox$  і  $Oy$  відповідно (див. рис. 11 і 5 (b, c)), — парними чи непарними. При розрахунках зручно виражати ординату  $u$  у виразі (15) в одиницях параметра ґратниці  $a$ .

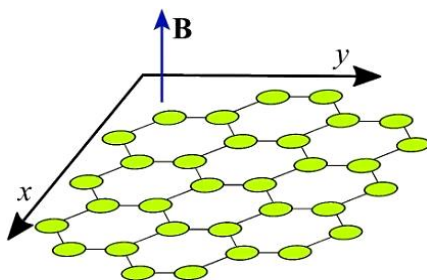


Рисунок 11 — Фрагмент графеноподібної ґратниці у перпендикулярному магнітному полі, що характеризується вектором магнітної індукції  $\mathbf{B}$  [122, 149]

Відомо, що для випадку прикладання зовнішнього магнітного поля перпендикулярно до плаского графеноподібного шару передбачається квантування енергії електронів (дірок) на так звані рівні Ландау (LLs) з енергетичним спектром [108, 111, 150–153]

$$E_n = E_0 \pm \hbar\omega_c \sqrt{|n|} = E_0 + \text{sign}_n \sqrt{2e\hbar v_F^2 B |n|}; \quad (16)$$

тут  $E_0$  — незалежна від поля частина енергії в Діраковій точці,  $\omega_c = v_F \sqrt{2eB/\hbar}$  — циклотронна частота,  $v_F \sim 10^6$  м/с [111] — швидкість Фермі, а квантове число  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  представляє собою цілочисловий індекс рівня Ландау (LL) — додатній ( $n > 0$ ) для електронів і від’ємний ( $n < 0$ ) для дірок. Нерівномірність ( $\propto \sqrt{B}$ ) віддалі між рівнями Ландау для графіту було виявлено ще у 1956 р. [154] (див. також [155]). Нееквідистантний LLs-спектр (16) безмасових носіїв у графеновому шарі (вирощеному на карбіді кремнію) спостерігали в експерименті [156] у 2009 р. Сублінійна ( $\propto \sqrt{|n|B}$ ) залежність (16) для графеноподібного шару відрізняється від типової лінійної залежності LLs-енергій від  $|n|$  та  $B$  для звичайних провідників (звичайних (тривимірних) металів, двовимірного електронного газу) із  $E_n \propto (|n| + 1/2)B$  [157].

Для переконаності в адекватності чисельної моделі доцільно спочатку розглянути випадок ідеального (бездефектного та недеформованого) графенового шару в перпендикулярному магнітному полі.

Спостережені на рис. 12 густини станів підтверджують нерівномірність (нееквідистантність) рівнів Ландау, які утворюються через прикладене магнітне поле, що змушує електрони провідності рухатися з певною швидкістю по замкнених орбітах з дискретним набором значень енергій.

В таблиці 1 наведено спектр енергій електронів ( $E_n$ ) за різних значень модуля вектора магнітної індукції ( $25 \text{ Т} \leq B \leq 200 \text{ Т}$ ). Чисельно розраховані значення  $E_n$  прийнятно узгоджуються зі значеннями, які дає формула (16).

Вибір у розрахунках високих значень індукції магнітного поля (до 200 Т) було зумовлено тим, що за низьких значень  $B$  навіть для дослідженої системи з мільйонами ( $\cong 1700 \times 1000$ ) атомів по вузлах ґратниці рівні Ландау візуалізуються на кривих

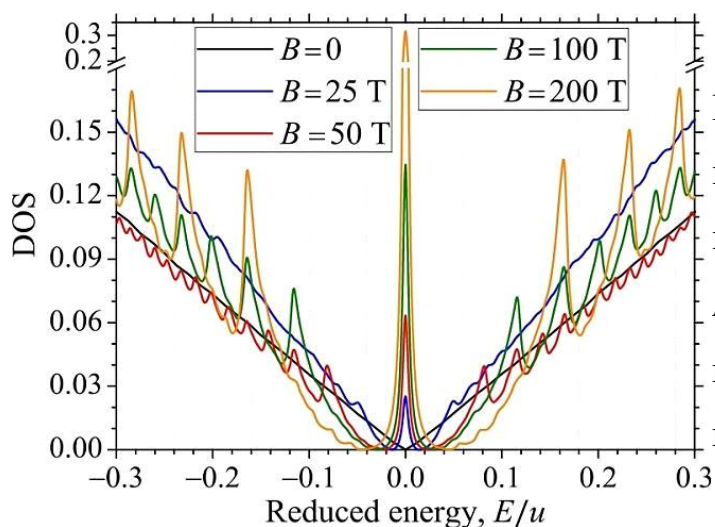


Рисунок 12 — Рівні Ландау на розрахованих кривих густини електронних станів як функцій  $E/u$  за різних значень  $B \in [0, 200]$  Т індукції  $\mathbf{B}$  однорідного магнітного поля, перпендикулярного до графенового моношару [122, 149]

Таблиця 1 — Порівняння спектру енергій електронів  $E_n$  ( $n=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ ), одержаного аналітично (за формулою (16)) та чисельно за різних значень  $B \in [25, 200]$  Т перпендикулярного до графенового шару магнітного поля [122, 149]

$B$ [Т]	Метод	$E_{n=0}$	$E_{n=\pm 1}$ [eВ]	$E_{n=\pm 2}$ [eВ]	$E_{n=\pm 3}$ [eВ]
25	аналітичний	0	0,18	0,26	0,31
	чисельний	0	0,14	0,22	0,26
50	аналітичний	0	0,26	0,36	0,44
	чисельний	0	0,23	0,32	0,40
100	аналітичний	0	0,36	0,51	0,62
	чисельний	0	0,33	0,46	0,60
200	аналітичний	0	0,51	0,72	0,88
	чисельний	0	0,46	0,66	0,81

густини станів недостатньо чітко та невиразно. Та розглянута тут максимальна величина  $B$  вдвічі менша за індукції магнітних полів, розглянутих у деяких інших теоретичних роботах, наприклад, при чисельних розрахунках в роботі [158] для істотно меншого за розміром графенового зразка.

### 3.2 Зміщення рівнів Ландау внаслідок деформації розтягу

Криві густини електронних станів для бездефектного графенового шару в зовнішньому магнітному та деформаційному полях подано на рис. 13, де значення  $B$  (та



$\epsilon$ ) є фіксованими (змінними) на рисунку ліворуч (а) та змінними (фіксованими) праворуч (b). Вочевидь, як і поза впливу магнітного поля (див. рис. 6), криві DOS на рис. 13 (а) є чутливими до напрямку деформації. Розтягання вздовж «крісельного» напрямку підвищує DOS, натомість розтягання вздовж «zigзагового» напрямку понижує DOS. Коли деформація сягає відносних значень  $\epsilon > 20\%$ , утворюється щілина в енергетичному спектрі, лишаючись виразнішою та ширшою за ту, що стається за відсутності магнітного поля. Такий вплив щодо забороненої зони проявляється виразніше за більших значень  $B$  (див. рис. 13 (b)).

З рисунку 13 (а) видно, що всі (окрім нульового із  $n = 0$ ) рівні Ландау зазнають зміщення відносно їхніх позицій для недеформованого графенового шару за тих же значень індукції магнітного поля. Незалежно від напрямку одновісного розтягання, рівні Ландау зміщуються до Діракової точки, а тому відстані між ними зменшуються. Таке ущільнення взаємного розташування рівнів Ландау було також виявлено для меншого інтервалу значень одновісної деформації ( $\epsilon \leq 20\%$ ) в роботі [104], де автори пояснили зменшення відстаней між рівнями Ландау спричиненою деформацією змі-

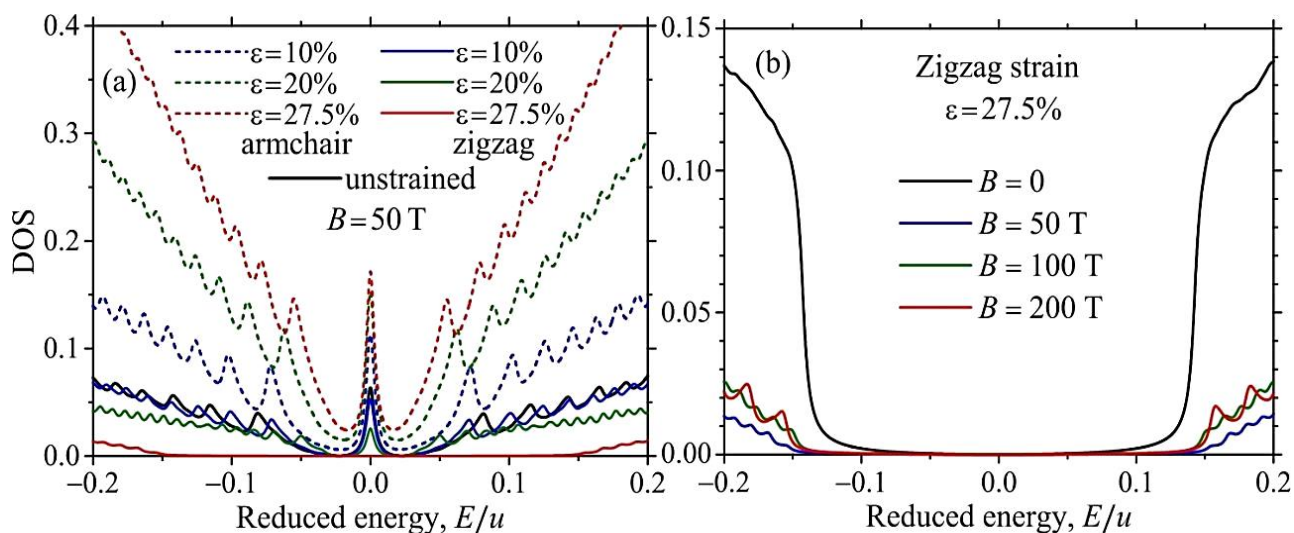


Рисунок 13 — Густини електронних станів графенового шару в деформаційному та зовнішньому магнітному полях: за фіксованого значення  $B = 50$  Т, але за різних значень ( $0 \leq \epsilon \leq 27,5\%$ ) відносної деформації розтяганням вздовж «zigзагового» та «крісельного» напрямків (а — ліворуч); за фіксованого значення  $\epsilon = 27,5\%$ , але за різних  $B \in [0, 200]$  Т (b — праворуч) [149]

ною швидкості Фермі ( $v_F \sim 10^6$  м/с), яка є ізотропною для ідеального недеформованого графенового шару, проте стає анізотропною для деформованого. Таке твердження узгоджується з результатами чисельних розрахунків в роботі [146], де було виявлено анізотропію електронної рухливості й електротранспорту в деформованому графеновому шарі зі «слабкими» точковими дефектами. Спричинене деформацією звуження спектральних піків Ландау свідчить про зменшення квантованої енергії електронів  $E_n$ . Це стає зрозумілим з наступних міркувань [104]. Одновісне розтягання впливає на середній радіус електронної орбіти в магнітному полі, роблячи радіус та період оберту більшими, а тому циклотронну частоту  $\omega_c$  — меншою, що й приводить до пониження енергій циклотронних орбіт відповідно до формули (16). З іншого боку, у випадку стиснення графенового шару можна очікувати зміщення позицій LLs подалі від нульового LL (із  $n = 0$ ), тобто збільшення відстаней між рівнями Ландау [104].

### 3.3 Розмивання та пригнічення рівнів Ландау точковими та лінійними дефектами

У випадку  $\delta$ -подібного та Гауссіанового потенціалів розсіяння (з одновузловими енергіями (8) та (10) відповідно для незв'язаного носія заряду) розподіли їх на рис. 14 (a, b) фактично візуалізують випадкові положення домішкових атомів (розсіювальних центрів). Натомість їхні позиції є істотно розмитими при знаковмінному ( $V \gtrless 0$ , тобто  $V \neq 0$ ) та знакосталому (зокрема  $V > 0$ ) далекосяжних Кулонових потенціалах з одновузловою енергією (11) для незв'язаного носія заряду, про що свідчить рис. 15 (a, b).

Наявність різних точкових дефектів впливає на LLs-профілі: по-перше, рис. 14 (c, d) і 11 (c, d) свідчать, що збільшення вмісту дефектів понижує амплітуди LLs-піків — піки стають ширшими та більш розмитими; по-друге, окрім очевидної концентраційної залежності, цей вплив залежить від амплітуди (максимальної «висоти») розсіювального потенціалу й особливо від його ефективного радіуса дії, тобто від того, яким чином проявляють себе домішкові атоми — короткосяжними чи далекосяжними розсіювачами.

Ефекти розмивання та пригнічення є сильнішими для Гауссіанового потенціалу



(наприклад, з ефективним радіусом дії  $\xi = 5a$ ), порівняно з  $\delta$ -подібним потенціалом, та ще більш виразнішими для Кулонового потенціалу, який є далекосяжним ( $\propto 1/r$ ). Оскільки саме Кулонів потенціал (див. (11)) є власне далекосяжним серед усіх тут розглянутих (див. (8)–(13)), то відповідні криві DOS на рис. 15 (d) є найбільш зміщеними відносно Діракової точки в бік додатніх енергій, порівняно з іншими кривими DOS за однакового (0,1%) вмісту позитивно заряджених Гауссіанового чи то кулонівського типу домішок. Таке ж зміщення (але у протилежний бік) мало б місце і для негативно заряджених кулонівських домішок.

Тому, задля виразнішої візуалізації кривих, концентрації кулонівського типу домішок для рис. 15 (c, d) вибрано меншими за концентрації домішок Гауссіанового

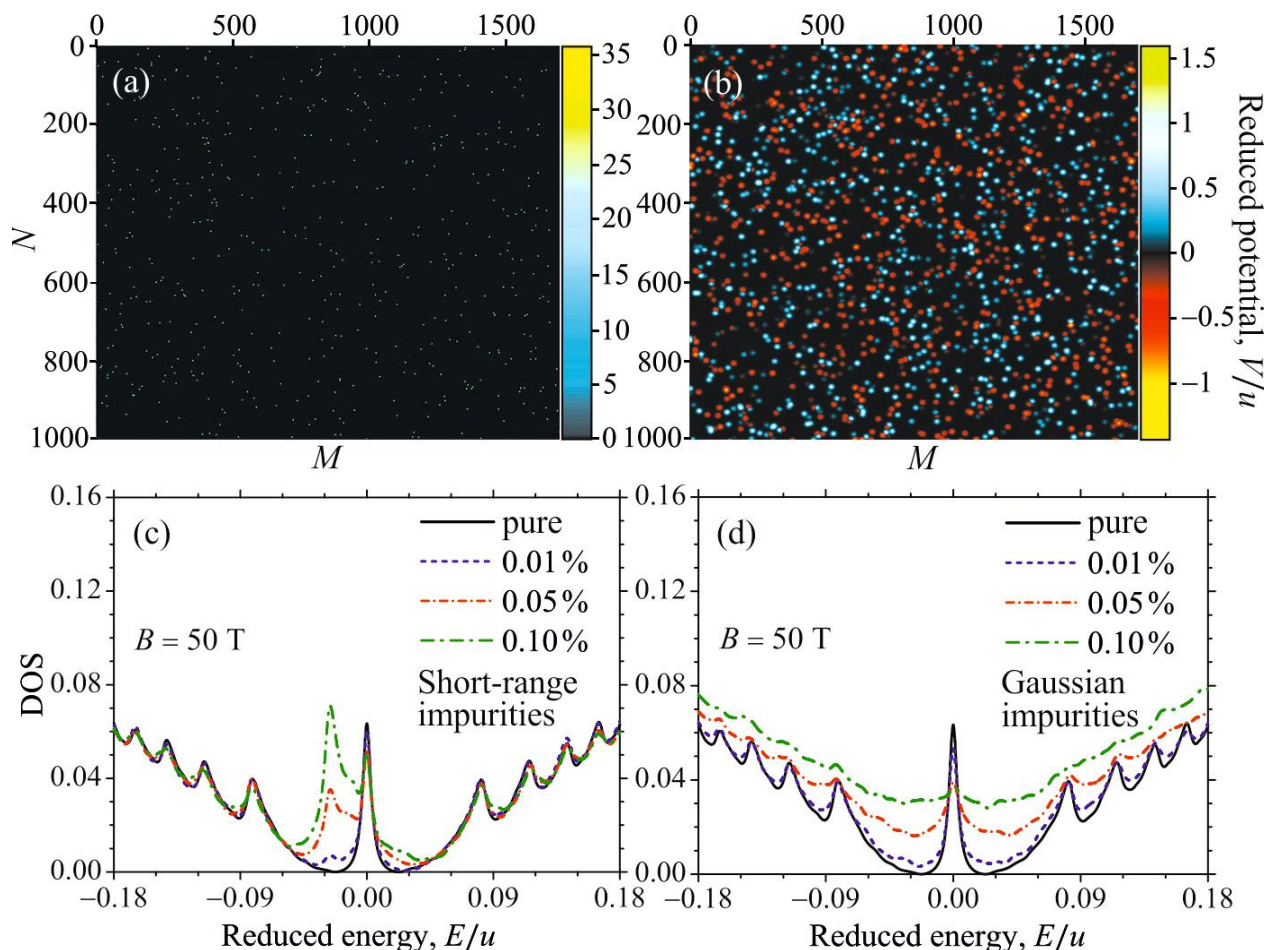


Рисунок 14 — (a, b) Розподіли потенціалів розсіяння і (c, d) густини станів за різних концентрацій (a, c) короткодійючих  $\delta$ -подібних (8) і (b, d) Гауссіанових (10) точкових центрів розсіяння на графені в перпендикулярному магнітному полі  $B = 50$  Т. Обидві діаграми розподілу потенціалів (a, b) подано для 0,1% домішкових атомів [122, 149]

типу для рис. 14 (с, d).

Хоча в цілому вигляд кривих DOS на рис. 14 (с) зазнає порівняно меншої видозміни за наявності дефектів, легко бачити розщеплення нульового LL на два піки при певній концентрації явно короткодіючих домішок. Таке розщеплення було також виявлено чисельними розрахунками для (так званих резонансних) домішкових атомів Гідрогену [108], Оксигену [152] та ін. [158, 159]. Перший пік біля Діракової точки зумовлено нульовим ( $n = 0$ ) рівнем Ландау; натомість другий пік свідчить про утворення домішкової зони в структурі електронного спектру: резонансні домішки гібридизуються з атомами С й утворюють їхні власні локалізовані стани [108]. Другий пік

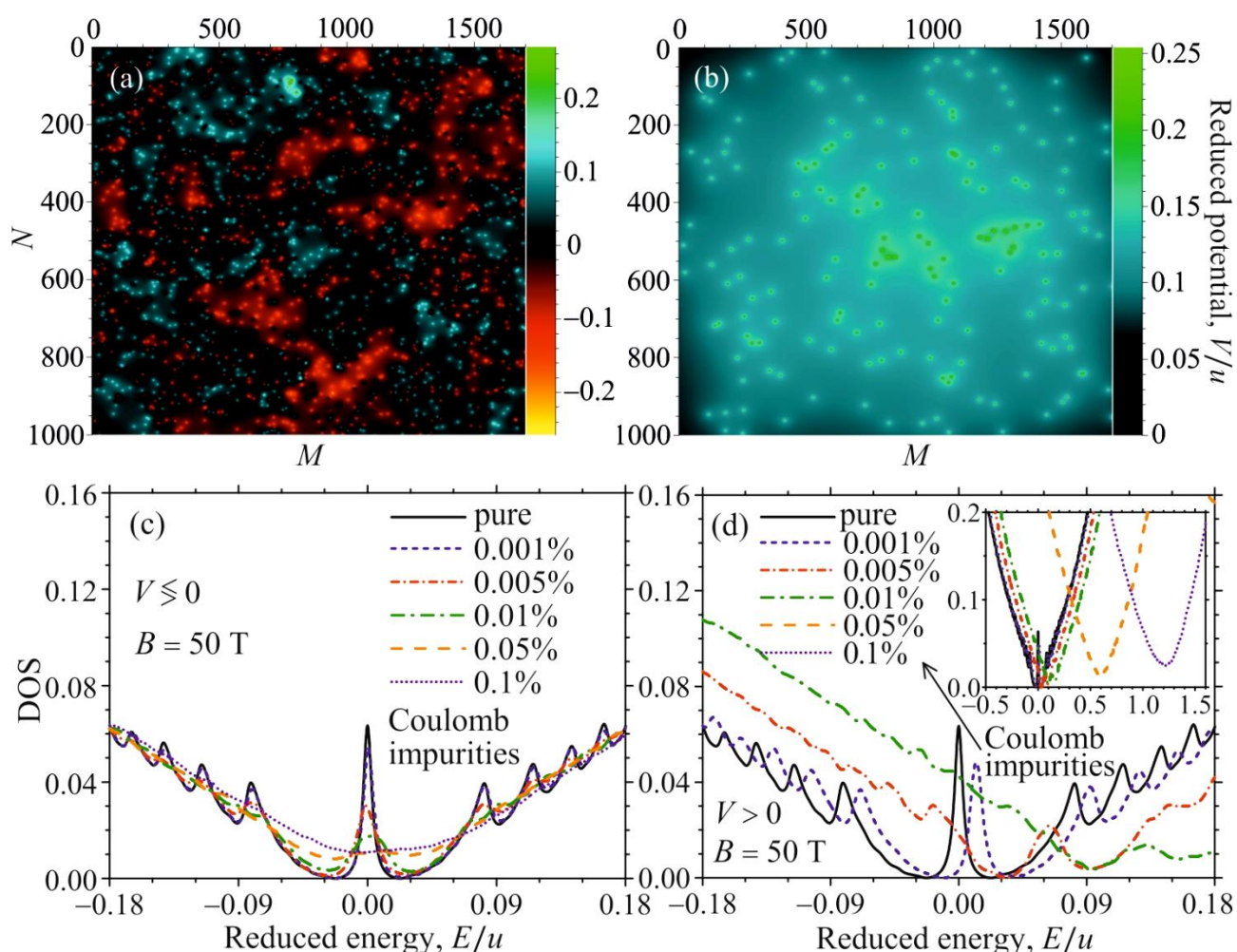


Рисунок 15 — (a, b) Розподіли розсіювального Кулонового потенціалу і (c, d) густини станів для (a, c) знакозмінного ( $V \geq 0$ ) і (b, d) додатнього ( $V > 0$ ) Кулонових потенціалів (11), що моделюють точкові розсіювачі на графені у магнітному полі  $B = 50$  Т. Діаграми потенціалу розсіяння (a, b) подано для 0,1% (a) і 0,01% (b) домішок [122, 149]

зміщено відносно нульової енергії  $E = 0$  через позитивність  $\delta$ -потенціалу з одновузловою енергією (8). Подібний пік властивий і для випадку з вакансіями, але без зміщення з точки нейтральності; в цьому випадку збільшується внесок у нульовий ( $n = 0$ ) рівень Ландау, а тому останній є «стійкішим» щодо збільшення вмісту вакансій [108].

Серед нині відомих з наукової літератури результатів стосовно впливу різних дефектів на рівні Ландау в енергетичному спектрі графенового шару немає жодного, пов'язаного з протяжними (лінійними) дефектами, а тому неможливо порівняти одержані нами відповідні чисельні результати (див. рис. 16) з будь-якими іншими теоретичними чи то експериментальними.

У порівнянні з Кулоновим потенціалом ( $\propto 1/r$ ) на далеких віддальх Лоренціанів

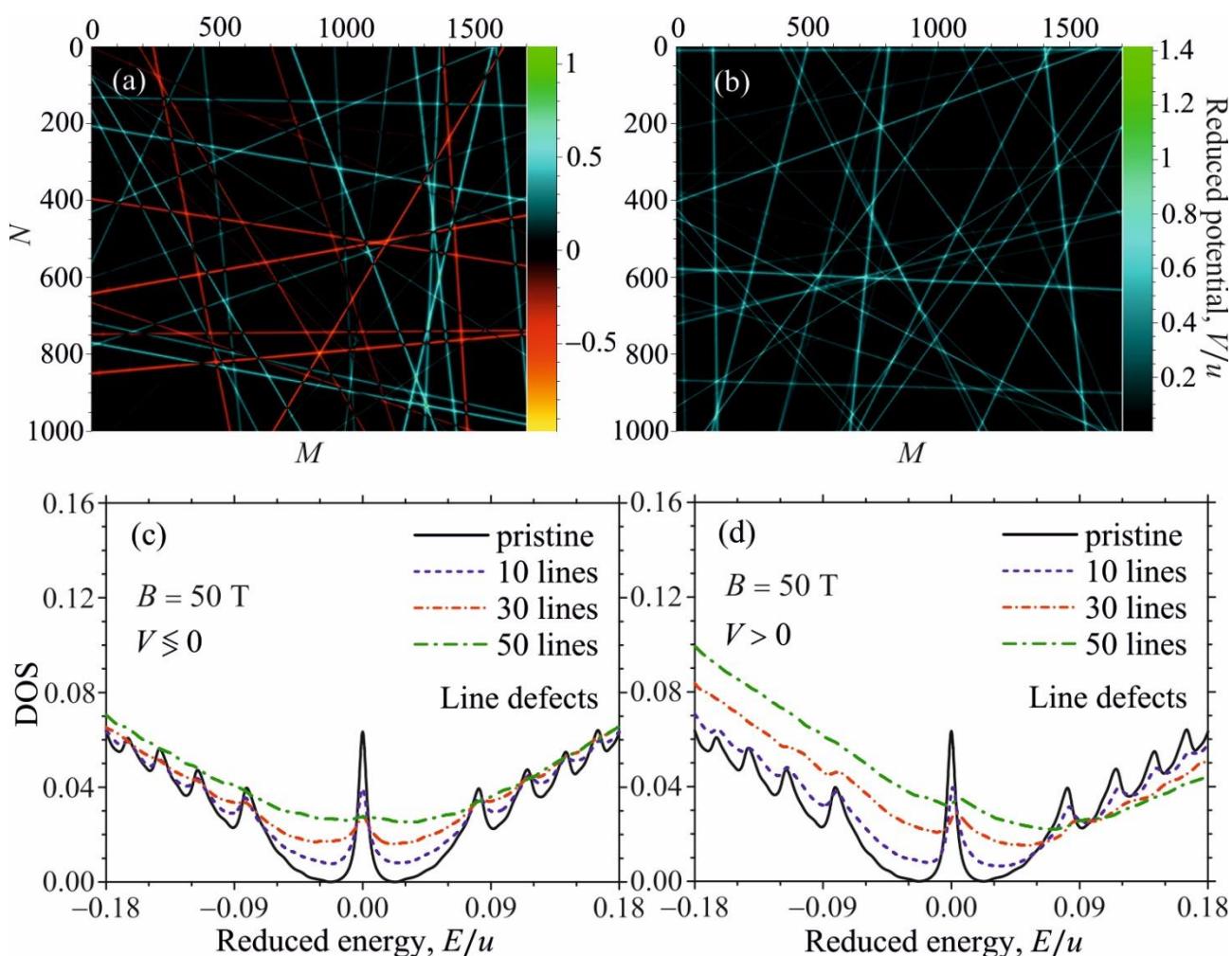


Рисунок 16 — Те ж саме, що й на попередньому рисунку, але для розсіювального потенціалу (13), який описує заряджені протяжні (лінійні) дефекти-розсіювачі електронних хвиль. Обидві картини розподілу потенціалу розсіяння в графеновому шарі (a, b) відтворюють дію наявних у ньому 50 лінійних дефектів [122, 149]

потенціал ( $\propto 1/(B/C + r^2)$ ) є менш виразною функцією. Просторові розподіли знакозмінного (додатнього чи то від'ємного —  $V \geq 0$ ) або знакосталого (наприклад, усюди строго додатнього —  $V > 0$ ) розсіювальних потенціалів з одновузловою енергією типу (13) для незв'язаного носія заряду практично відтворюють дію лінійних дефектів-розсіювачів (див. рис. 16 (а, b)). Як і точкові дефекти, лінійні не змінюють положення рівнів Ландау, але також розмивають їх і пригнічують, залежно від знаку Лоренціанового потенціалу розсіяння (13), про що свідчать рис. 16 (с, d).



## РОЗДІЛ 4

### КОМБІНУВАННЯ ДЕФОРМАЦІЙ У 2D МАТЕРІАЛАХ ЗАДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ В ЕЛЕКТРОННОМУ СПЕКТРІ

#### 4.1 Графенова структура

Окрім деформацій одновісного розтягання графенової ґратниці вздовж «зигзагового» (“zigzag”) напрямку ефективними для утворення енергетичної щілини в його електронному спектрі реалістичними та дієвими є також деформації зсувом, а особливо комбінація їх із деформаціями розтяганням (рис. 17) [160–162]. Моделювання такої деформації не потребує більшого комп’ютерного часу аніж моделювання розтягувальної деформації в силу ефективно використаного алгоритму для побудови комп’ютерних кодів.

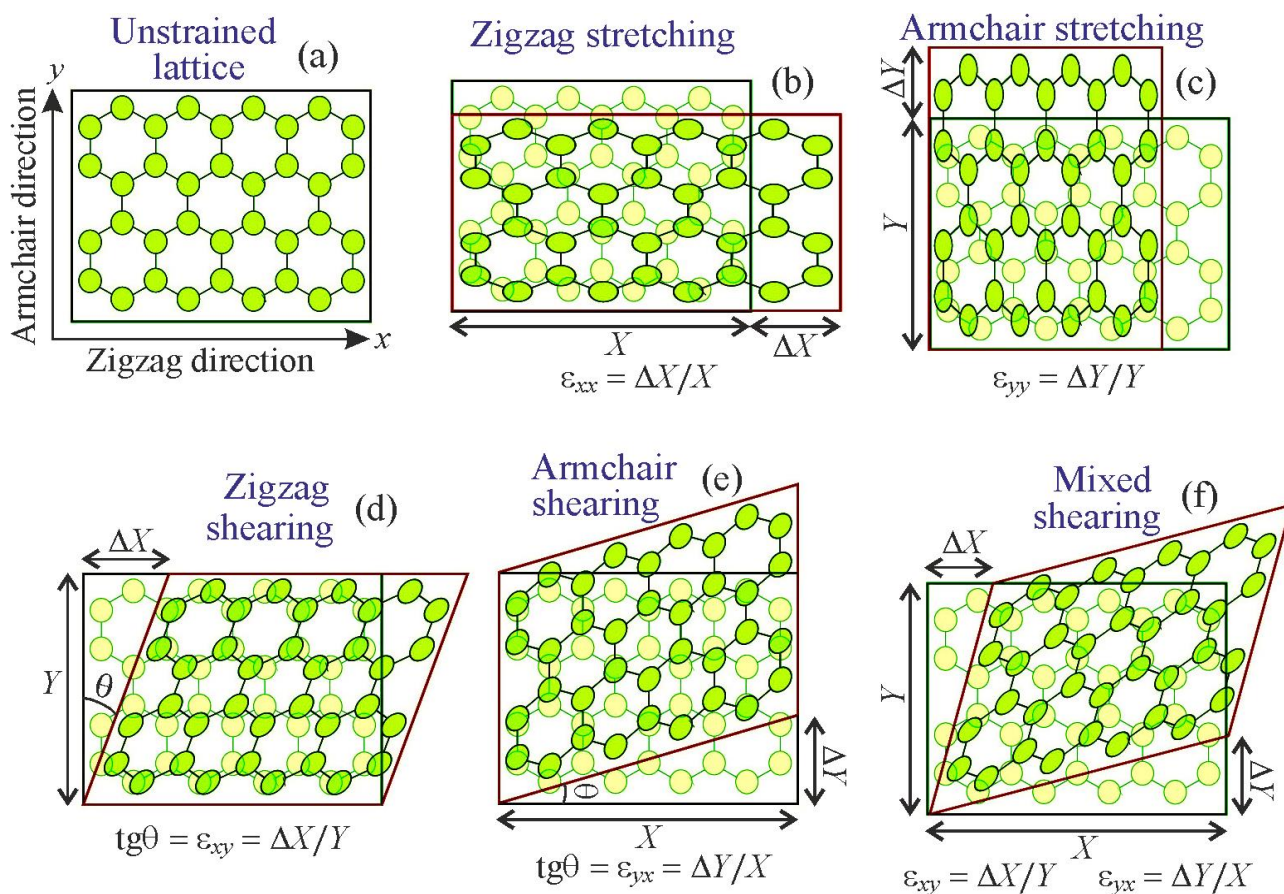


Рисунок 17 — Фрагменти графенової ґратниці (а) за різних типів деформацій: розтягання вздовж «зигзагового» (b) або «крісельного» (c) напрямку; зсув вздовж «зигзагового» (d), «крісельного» (e) або обох напрямків (f). В експериментах кульки, що візуалізують атоми, лишаються не розтягнутими [160–162].

Для побудови діаграми забороненої зони у графені, що зазнає деформацій зсуву або/та розтягу (аж до 26%) було застосовано наведену у підрозділі 4.1 методику та проведено розрахунки густини станів задля одержання  $14 \times 14 = 196$  кривих DOS, що й уможливило представити результати у вигляді діаграми на рис. 18.

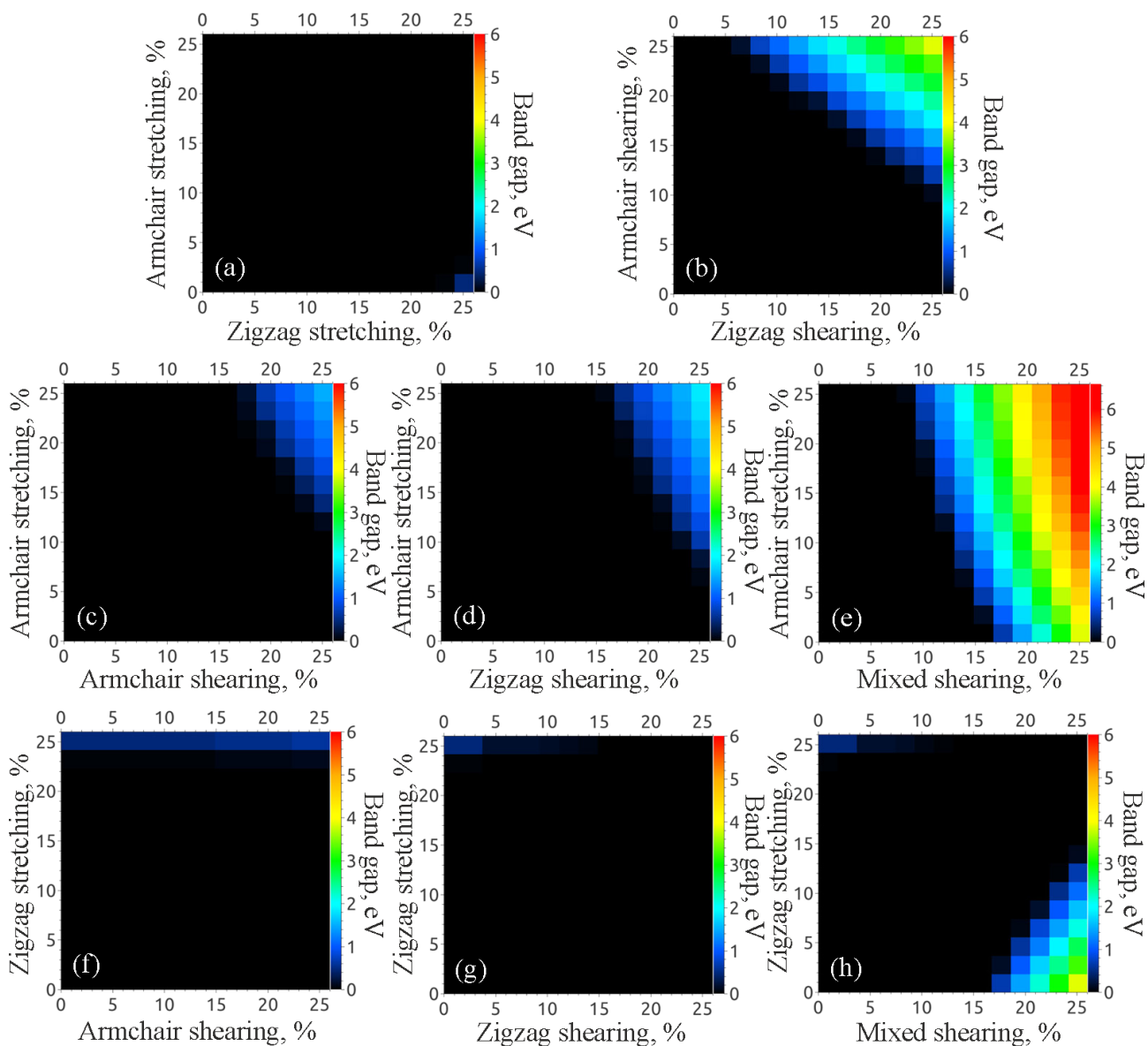


Рисунок 18 — Діаграми забороненої зони у графені, що зазнає деформацій зсувом або/та розтягом (аж до 26%) [160]: одновісної деформації розтягом вздовж «крісельного» (“armchair”) та «zigзагового» (“zigzag”) напрямків (a); деформації зсувом вздовж «крісельного» та «zigзагового» (b); одновісної деформації розтягом вздовж «крісельного» (c)–(e) або «zigзагового» (f)–(h) напрямку у комбінації з деформацією зсувом вздовж «крісельного» ((c) і (f)), «zigзагового» ((d) і (g)) чи обох ((e) і (h)) напрямків (з однаковими величинами  $\epsilon_{xy}$  і  $\epsilon_{yx}$ , зазначеними на рис. 17 (f)).

Як видно з Рис. 18(b), як і при деформації розтягання, при зсуванні щілина утворюється при певному пороговому значення деформації. Однак, на відміну від деформації розтягання, утворення щілини при зсуванні потребує останнього вздовж обох напрямків на величину  $\approx 17\%$ .

Як засвідчує рис. 18, неруйнівні деформації зсувом можуть спричиняти заборонену зону до 3 еВ для графенового шару, а комбіновані деформації (зсувом і розтяганням) — аж до 6 еВ. Такі феноменальні значення енергетичної щілини в графеновій електронній зонній структурі істотно перевищують відповідні значення як для кремнієвих матеріалів, так і для інших матеріалів мікро- та наноелектроніки.

## 4.2 Фосфоренова структура

Провівши аналіз сучасних літературних даних щодо значень забороненої зони в енергетичному спектрі фосфору, було з'ясовано, що наявна значна відмінність між значеннями ширини забороненої зони, отриманими за допомогою різних методів комп'ютерного моделювання (розрахунку), зокрема, методу глобальних гібридних функціоналів (PBE) і екранованих гібридних функціоналів (HSE06). Функціонали з розділеними діапазонами ( $\omega$ B97XD) взагалі не використовуються через відсутність станів перенесення заряду. Розраховані в моделі сильного зв'язку результати ліпше узгоджуються з даними HSE та експериментального мірювання, тоді як дані PBE занижують значення щілини.

Результат параметризації п'яти інтегралів перескоку у фосфореновій ґратниці

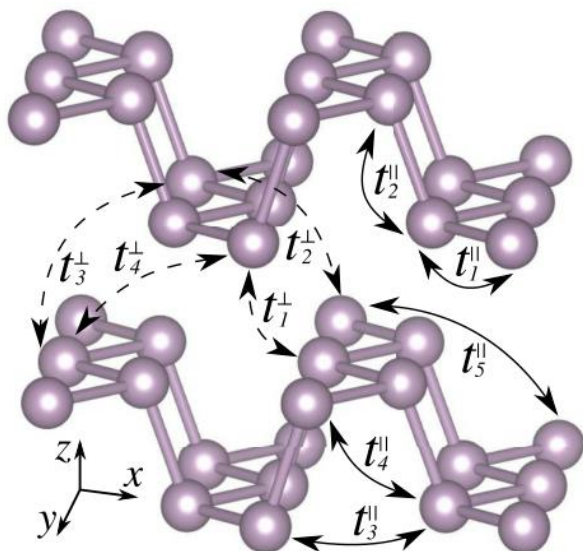


Рисунок 19 — Інтеграли перескоку у фосфореновій ґратниці

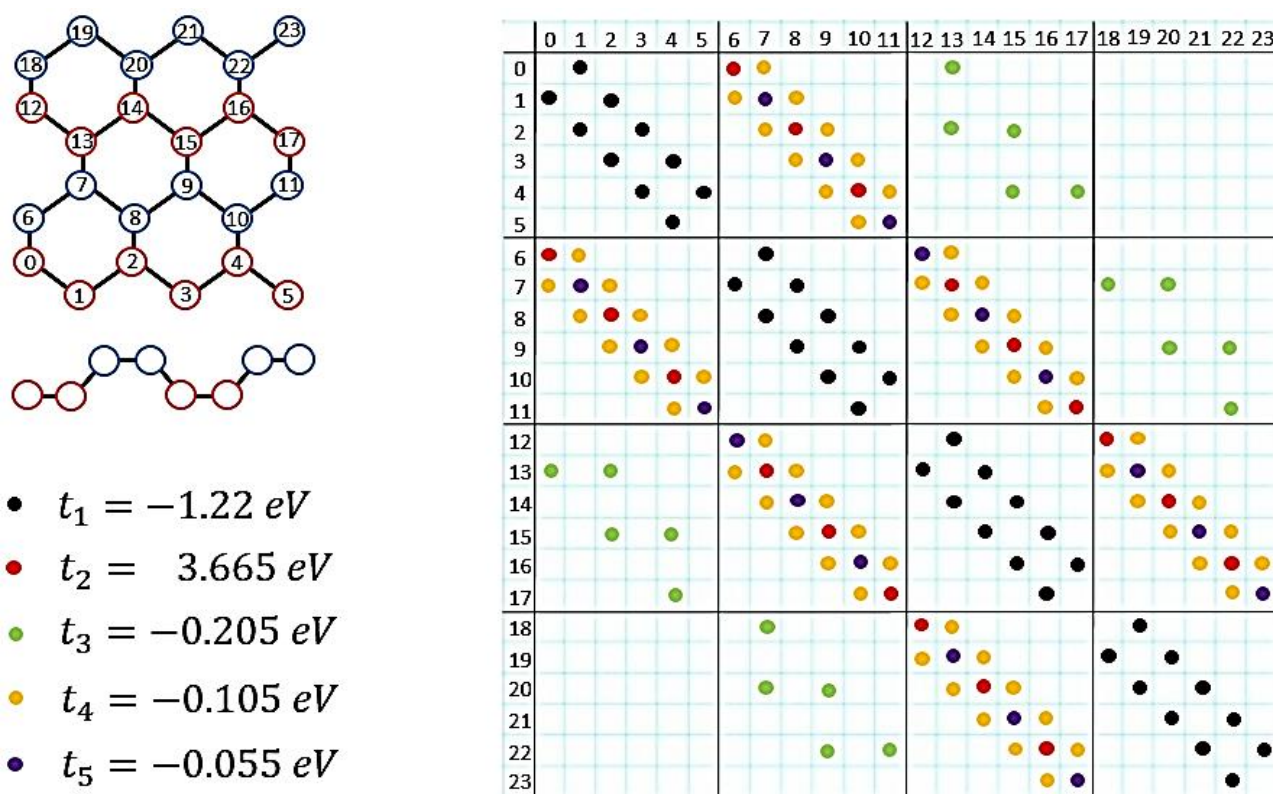


Рисунок 20 — Результат тридіагоналізації фосфоренового Гамільтоніану з п'ятьма інтегралами перескоку (див. попередній рисунок)

(див. рис. 19) та тридіагоналізації матриці Гамільтоніану схематично наведено на рис. 20. Як видно з рисунка, на відміну від графену, Гамільтоніанова ґратниця якого містить п'ять ненульових діагональних елементів, матриця Гамільтоніану для фосфоренового зразка містить аж тринадцять ненульових діагональних елементів. Звісно, що це ускладнює розрахунки, збільшуючи час обчислень, і вимагає більше комп'ютерних потужностей.

Використовуючи наведений в Додатку А метод, спочатку було розраховано густину електронних станів для фосфоренової ґраниці, що не зазнає ніяких зовнішніх впливів (рис. 21, угорі). Результат наведено на рис. 21, внизу. Легко бачити, що наявна заборонена зона (щілина) шириною близько 1,5 еВ. Такий результат відповідає інтервалу наявних літературних даних.

Наразі ж розглянемо розтягання двовимірного шару (в принципі, така процедура застосовна й для кількох шарів) в одному з двох взаємно перпендикулярних напрямків: вздовж так званого «крісельного» (“armchair”) та «зигзагового»



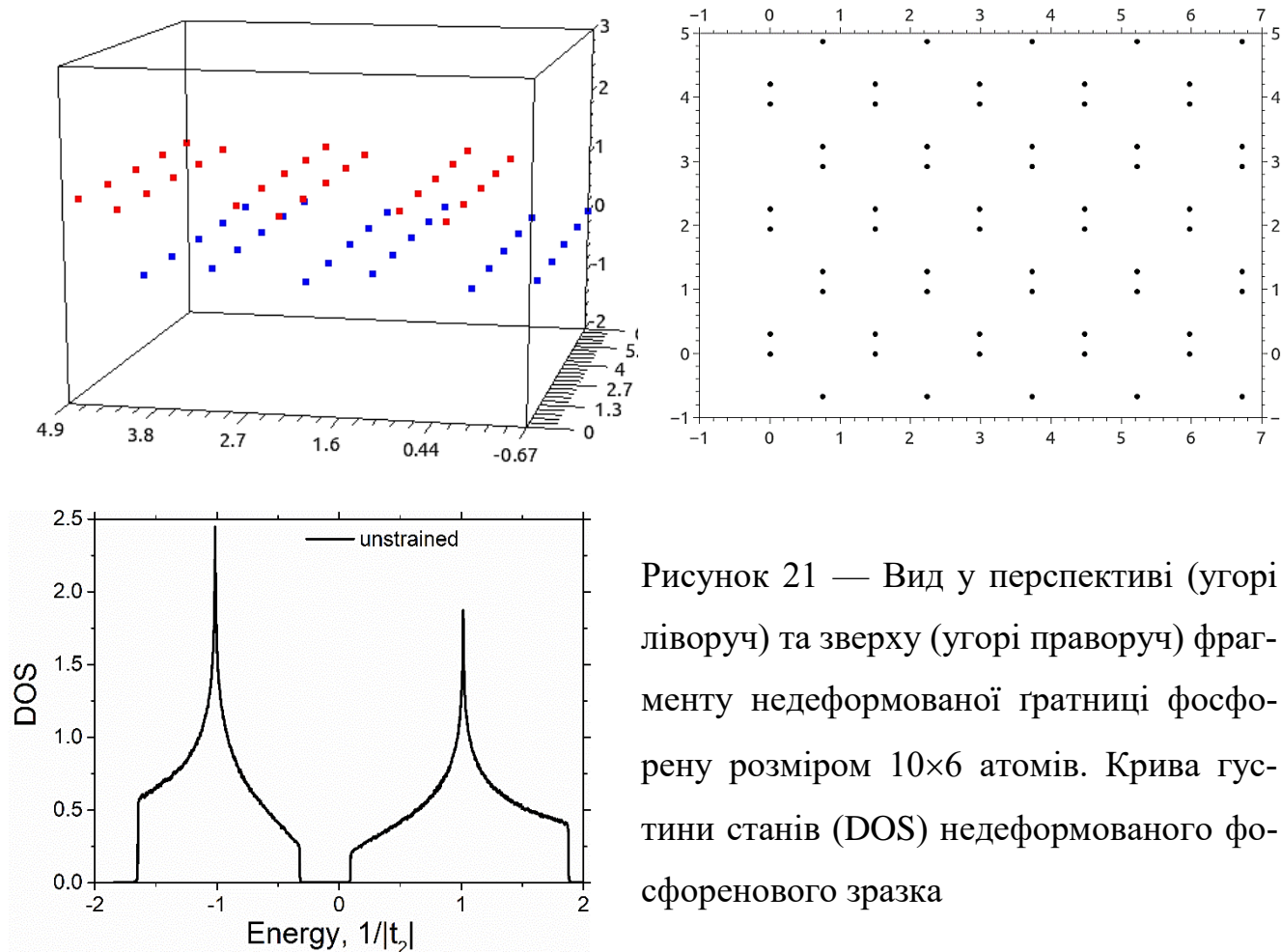


Рисунок 21 — Вид у перспективі (угорі ліворуч) та зверху (угорі праворуч) фрагменту недеформованої ґратниці фосфору розміром  $10 \times 6$  атомів. Крива густини станів (DOS) недеформованого фосфоренового зразка

(“zigzag”) напрямків (такі назви пов’язані з виглядом краю зразка скінченної графеноподібної чи фосфоренової ґратниці). Обидва такі типи одновісного розтягання (як і будь-які їхні комбінації) спричиняють деформацію ґратниці: змінюються довжини зв’язків між вузловими атомами у ній, а тому й параметри (інтеграли) електронних перескоків між різними вузлами. Унаслідуючи наведену у попередніх розділах ідею для графену, виберемо залежність довжин таких зв’язків від компонент тензора деформації, а за нею й залежність параметрів електронних перескоків ( $t$ ) для деформованого  $2D$  шару від таких для недеформованого ( $t_0$ ) шару фосфору:

$$t(l) \approx t_0 \exp\left(-\beta\left(\frac{l}{a_0} - 1\right)\right), \quad (16)$$

де  $l$  — довжина деформованого зв’язку між сусідніми атомами (вузлами) ґратниці, а  $\beta$  — так званий у літературі, експоненціальний фактор.

Задля наочності рис. 22 показує як спотворюється деформована фосфоренова

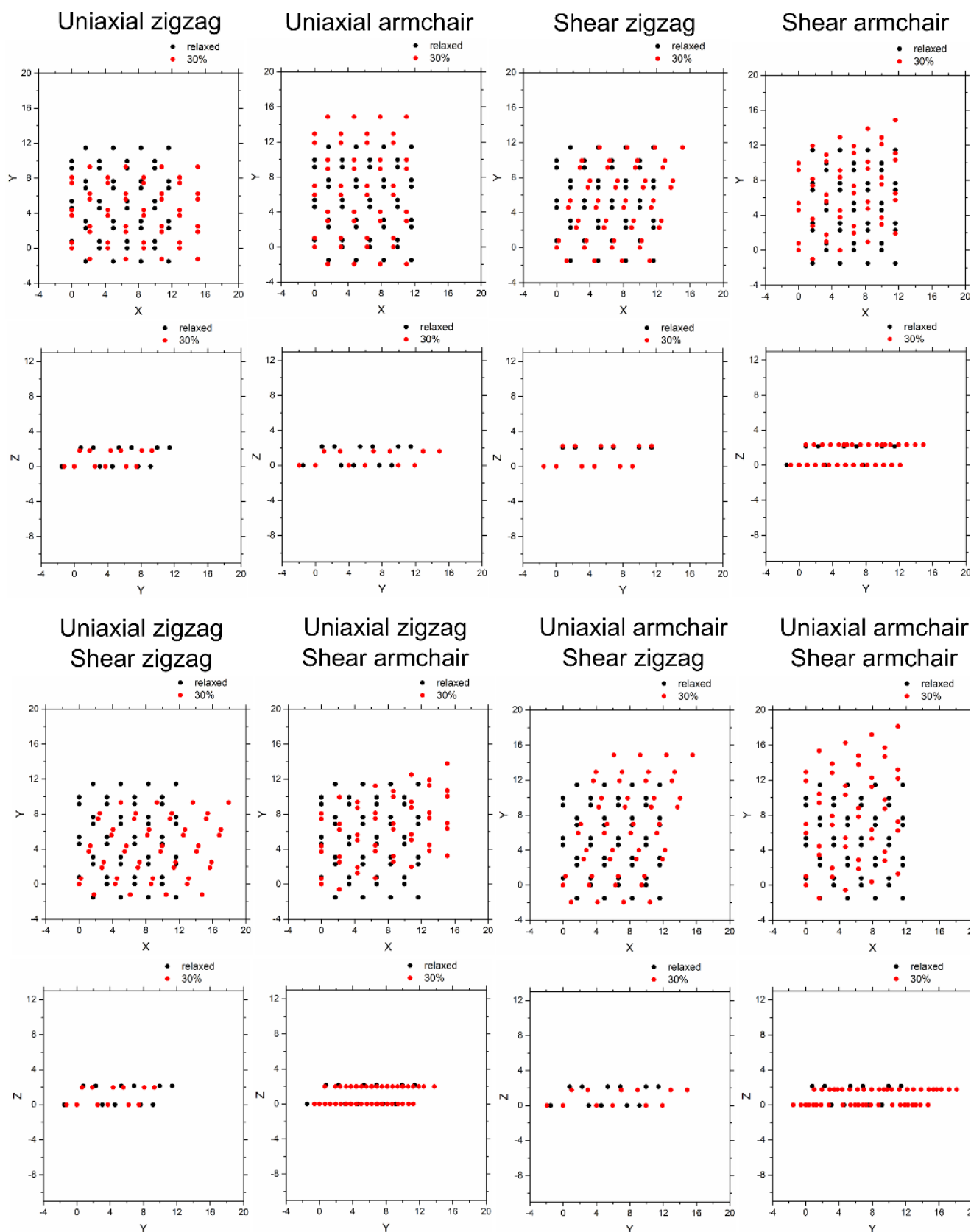


Рисунок 22 — Спотворення фосфоренової ґратниці розміром  $8 \times 6$  вузлів за різних напрямків тридцяти відсоткової деформації одновісного розтягу, зсуву та їх комбінацій. Верхні рисунки — вид зверху, а нижні — вид збоку

ґратниця розміром  $8 \times 6$  вузлів (атомів). У всіх випадка на рис. 22 деформація розтягу та зсуву вздовж «крісельного» напрямку, зигзагового» або їх комбінацій становила 30%, натомість коефіцієнти Пуассона бралися різні відповідно до наявних літературних даних. Зокрема, при розтягу вздовж «зигзагового» краю ґратниці Пуассонів коефіцієнт становив 0,62 і 0,52 для розтягу вздовж осей  $y$  і  $z$  відповідно. При розтягу вздовж «крісельного» напрямку коефіцієнт Пуассона становив 0,17 і 0,82 для розтягу вздовж осей  $x$  і  $z$  відповідно. При зсувній деформації Пуассонів коефіцієнт становив 0,3 вздовж обох («кріскульного» і «зигзагового») напрямків.

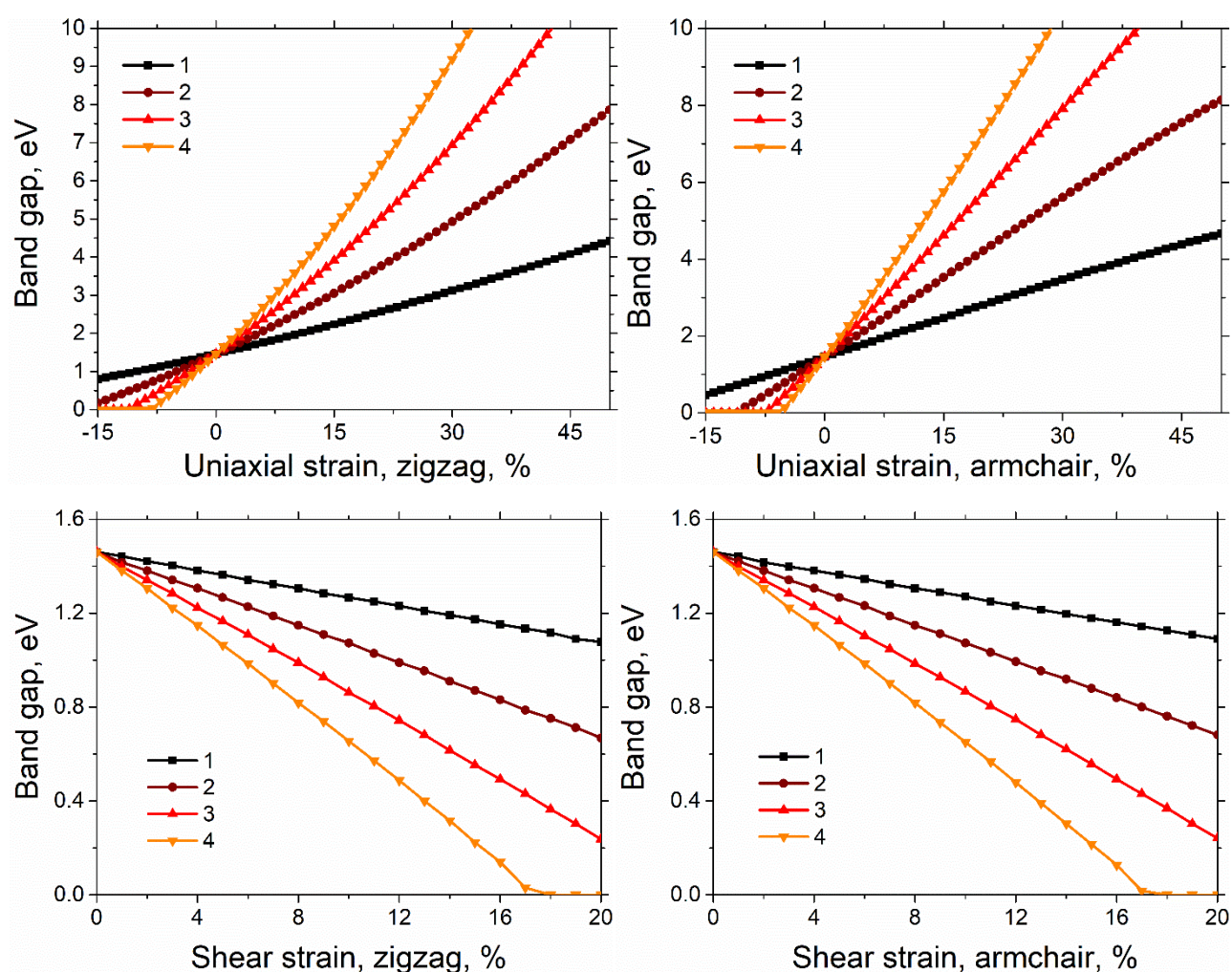


Рисунок 23 — Залежності величини забороненої зони (band gap) від величини одновісної деформації (strain) розтягу (вгорі) та зсуву (внизу) вздовж «зигзагового» (ліворуч) та «крісельного» (праворуч) напрямків за різних значень експоненційних факторів  $\beta = 1, 2, 3$  і  $4$  у формулі (16). Від'ємні значення розтягу відповідають стисканню



Параметризація інтегралів перескоку та вибір найбільш оптимального експоненційного фактору ( $\beta$  в останній формулі) потребували додаткові зусилля для пошуку такого  $\beta$ , яке б адекватно описувало інші (незалежні) дані, одержані іншими авторами в рамках інших методик і наближень.

Рисунок 23 демонструє як одновісна деформація розтягу та деформація зсуву вздовж «зигзагового» та «крісельного» напрямків впливають на величину щілини у фосфороновому енергетичному спектрі за різних значень експоненційних факторів  $\beta = 1, 2, 3$  і  $4$  у формулі (16). Незважаючи на те, що кількісно для заданого інтервалу значень  $1 \leq \beta \leq 4$  ширина забороненої зони змінюється, якісно тенденція зберігається для усіх чотирьох випадків значень експоненційного фактору  $\beta$ . Зберігається і монотонність кривих. Оскільки значення деформацій розтягу сягають нижчих за нуль величин (аж до 15%), то це стосується й стискання — «від'ємного» розтягу.

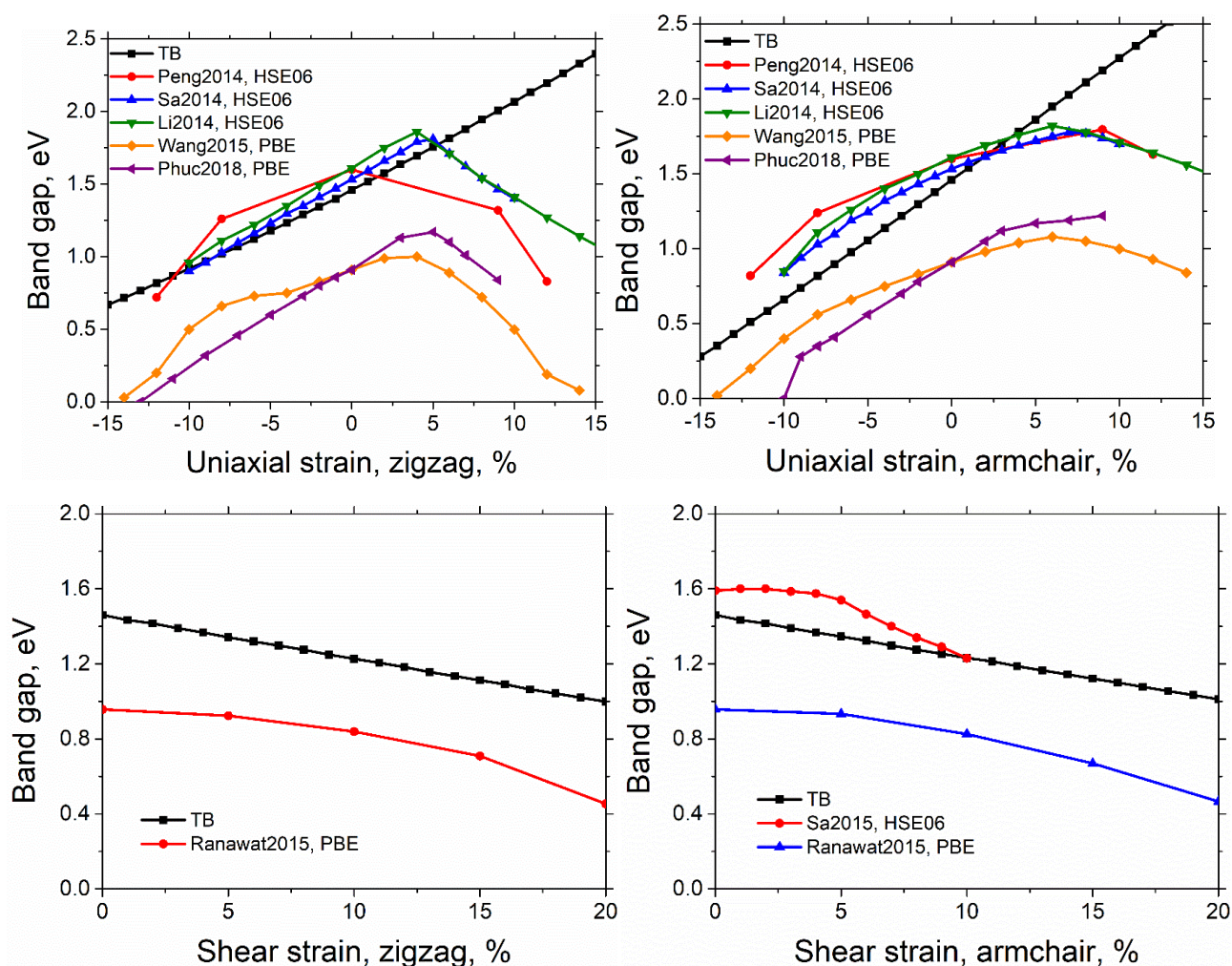


Рисунок 24 — Теж саме, що й на попередньому рисунку, але для  $\beta = 1, 2$  у формулі (16), проти результатів з інших робіт, де TB — результати виконавців проекту

Поклавши для визначеності  $\beta = 1,2$  у формулі (16), решта розрахунків виконувалась саме для такого експоненційного значення. Його вибір обумовлено намаганням апроксимувати (фітувати), тобто найкраще описати наявні в літературі дані про деформаційну залежність фосфоренової щілини. Саме вказане значення й відтворює їх найліпше.

На рис. 24 подано розраховані нами криві в моделі найближчої взаємодії (ТВ — tight-binding), порівнюючи з результатами інших авторів, одержаними іншими методами. Зокрема, Peng2014 відповідає посиланню [163]; Sa2014 відповідає посиланню [164]; Li2014 — посиланню [165]; Wang2015 відповідає посиланню [166]; Phuc2018 — посиланню [167]; Sa2015 відповідає посиланню [168]; Ranawat2015 — посиланню [169].

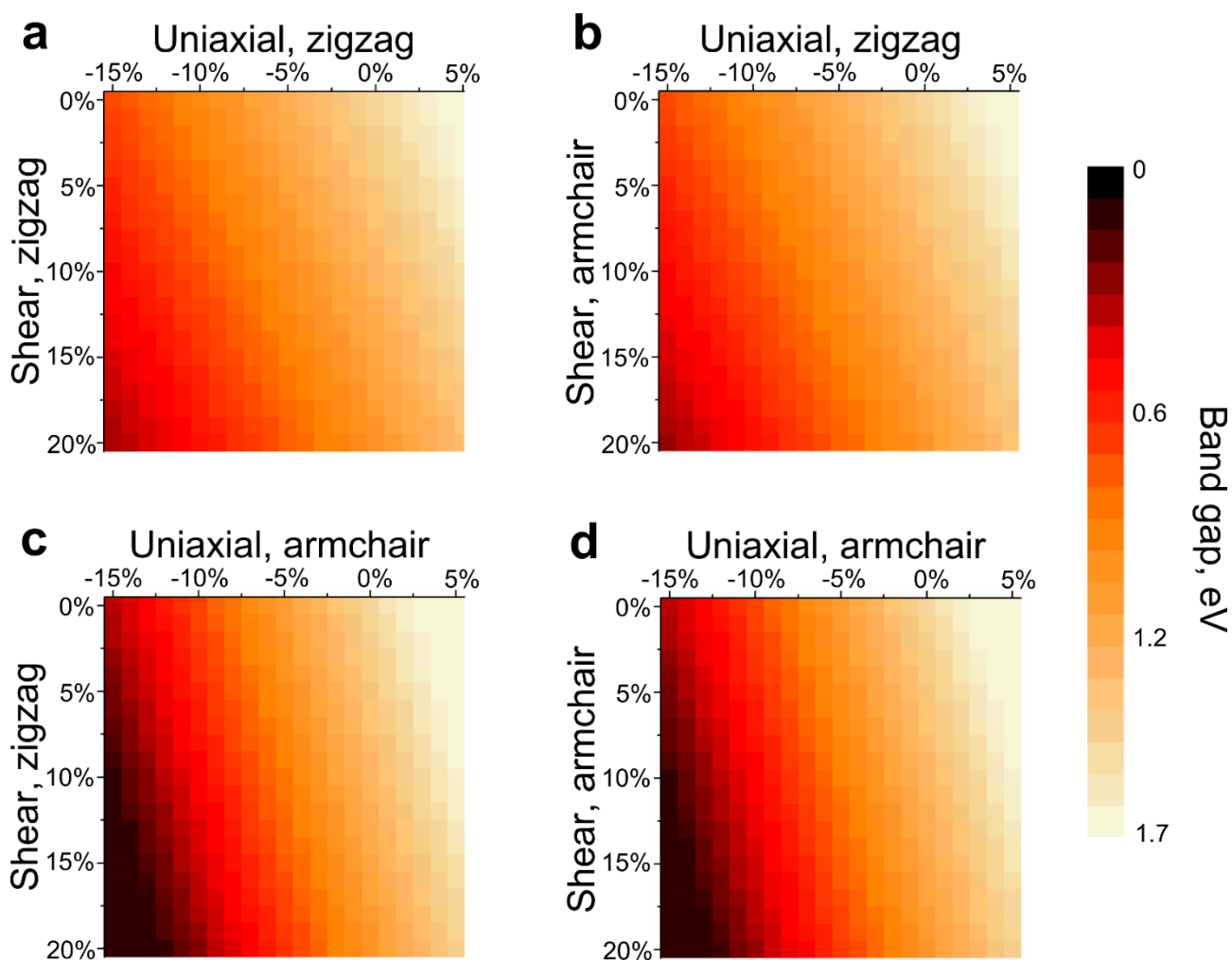


Рисунок 25 — Діаграми забороненої зони у фосфорені, що зазнає деформації зсувом (вертикальна вісь) та/або розтягом (горизонтальна вісь). Тут покладено, що  $\beta = 1,2$  у формулі (16)

Обчислені нами результати (на рис. 24, вгорі) свідчать, що при розтягання (стисканні) фосфоренового зразка (принаймні до  $\approx 15\%$ ) величина забороненої зони в ньому лінійно зростає (спадає). Така ж тенденція (зростання–спадання) спостерігається й для інших результатів на основі DFT-розрахунків, але до певного (фіксованого) значення розтягу:  $\approx 5\%$ . Подальший же розтяг призводить до заміни лінійності на сублінійність, насичення (максимального значення щілини), а потім на заміну лінійному росту приходиться лінійне спадання.

При деформації ж зсуву (від 0 до  $\approx 20\%$  на рис. 24, внизу) ширина щілини повільно лінійно зменшується за нашими розрахунками. Про зменшення щілини свідчать й результати інших авторів, однак це зменшення має сублінійний характер, а не лінійний. В усіх випадках на рис. 24, як і на наступному, максимальна ширина щілини не перевищує  $\approx 2$  еВ.

Шаленого різноманіття у регулюванні забороненої зони фосфору можна сягнути, комбінуванням двох видів деформацій, — розтягу (стискання) та зсуву, —

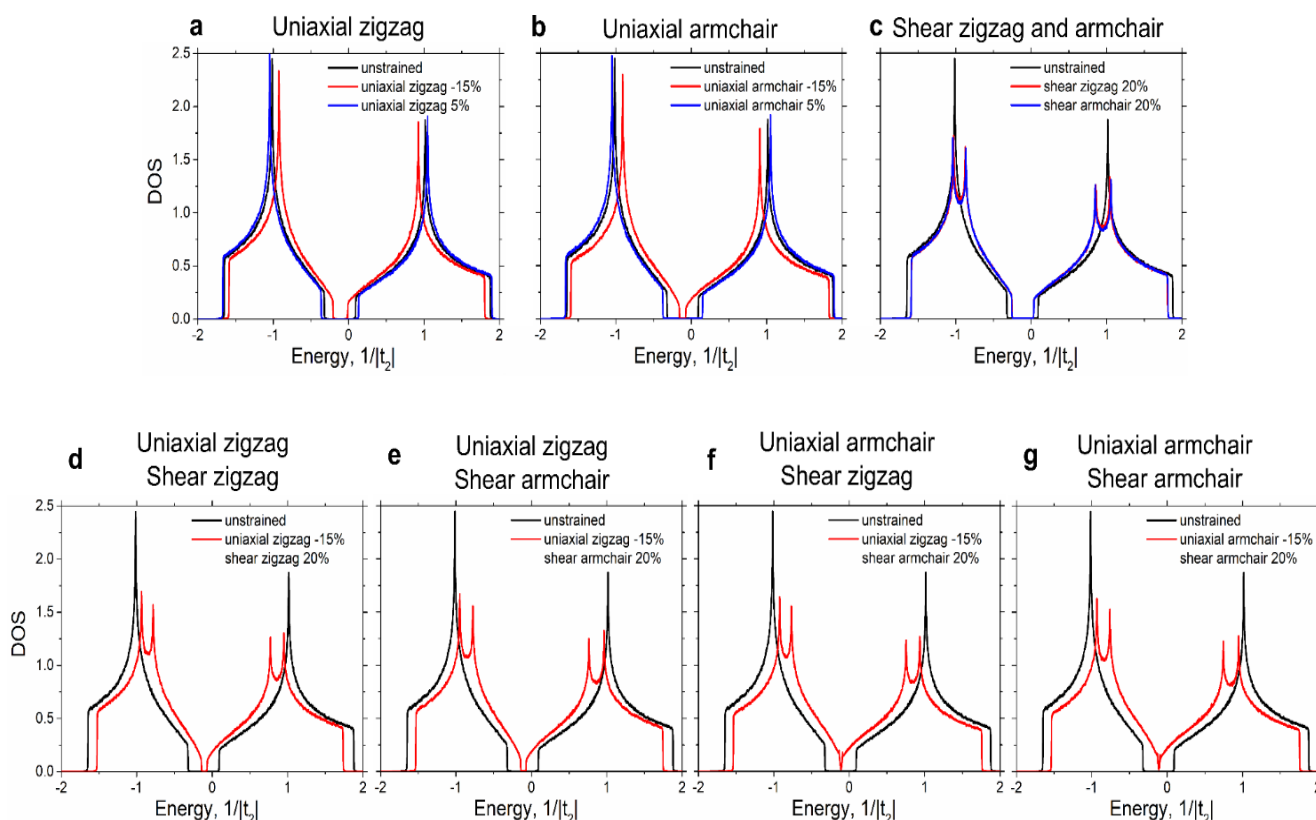


Рисунок 26 — Густина станів фосфору за різних видів, значень і напрямків деформацій одновісного розтягу, стискання, зсуву та їх комбінацій. Тут  $\beta = 1,2$  у формулі (16)

причому вздовж різних напрямків скінченної межі зразка, що яскраво демонструють діаграми на рис. 25. Цікаво, що комбінуванням деформацій ширшої за  $\approx 2$  eV щілини стягнути не вдається; натомість за потреби (зادля функціоналізації фосфоре-ну) напівпровідникові властивості фосфоре-ну можна перетворити у (напів)металічні, звуживши його заборонену зону до нуля (як у графену). Це уможлиблюється, зокрема, при прикладанні зсувної деформації до  $\approx 20\%$  вздовж будь-якого з двох («крісельного» чи «зигзагового») напрямків і «крісельного» стискання до  $\approx 15\%$ : рис. 25, внизу (с, d).

Можливості деформаційного регулювання фосфоре-нової забороненої зони яскраво демонструє рис. 26. графіки на верхніх рисунках показують, що заборонена зона деформованого фосфоре-ну може бути як більшою, так і меншою за щілину недеформованого зразка. Графіки ж на нижні ж рисунках демонструють, що комбінувати види деформацій можна звужувати щілину так, що вона сягне нуля, себто фосфорен як напівпровідниковий матеріал перетвориться у (напів)металічний матеріал. Така можливість перетворювати стан матеріалу з напівпровідникового у напівметалічний і навпаки має неабияку перспективу в плані подальшої функціоналізації фосфоре-ну й подібних йому (квази)двовимірних матеріалів для наноелектроніки (стрейтроніки) майбутнього.

## ВИСНОВКИ

З'ясовано, що локалізовані електронні стани графенової ґратниці є чутливими до її деформування. Зокрема, за деформації одновісним розтяганням густина електронних станів графенової ґратниці збільшується чи зменшується, залежно від осі, вздовж якої вона розтягується. Заборонена зона в енергетичному спектрі бездефектної графенової ґратниці не утворюється за будь-яких розтягань вздовж «крісельного» напрямку, а при розтяганні вздовж «зигзагового» напрямку щілина в спектрі утворюється лише за певного «порогового» значення відносної деформації, яке сягає 23%, що, втім, не перевищує розраховану границю неруйнівної деформації графенового шару у 25–27%.

Випадково розподілені у графеновій ґратниці точкові дефекти звужують заборонену зону, а впорядковані домішкові атоми сприяють її утворенню, причому, за впорядкованого розподілу атомів домішки залежність ширини щілини від відносної деформації є немонотонною через одночасний вплив двох чинників — атомового впорядкування, що порушує симетрію ідеальної графенової ґратниці, та її розтягання, що безпосередньо спричинює додаткове відносне зміщення двох її підґратниць: із розтяганням вздовж напрямку типу «крісло» заборонена щілина лише слабко та монотонно звужується, а при «зигзаговому» розтяганні щілина спочатку звужується до повного зникнення, а у подальшому, за певної порогової деформації, поновлюється, росте та при близьких до ще неруйнівальної межі деформаціях сягає тієї ж ширини, що й за відсутності дефектів.

Незважаючи на додатковий внесок впорядкування атомів домішки в утворення забороненої зони в енергетичному спектрі графенового шару, збільшення їх концентрації, хоч і сприяє утворенню щілини, з одного боку, але може перетворити її у квазищілину, з іншого. Функціоналізація графенового шару через ефективне регулювання його електронної структури із врахуванням такого неоднозначного впливу домішкових атомів на неї потребує оптимального (збалансованого за вмістом) легування домішкою.

Вперше встановлено, що неруйнівні деформації зсувом можуть спричинити заборонену зону до 3 eV, а комбіновані деформації (зсувом і розтяганням) — аж до 6



eВ. Такі феноменальні значення енергетичної щільності в графеновій електронній зонній структурі істотно перевищують відповідні значення як для кремнієвих матеріалів, так і для інших матеріалів мікро- та наноелектроніки.

Дослідженням чисельними методами впливу на графенову електронну структуру одночасної дії перпендикулярного зовнішнього магнітного поля, одновісної деформації розтяганням і невпорядкованих дефектів було виявлено особливості на кривій густини електронних станів в околі так званих енергетичних рівнів Ландау, що зазвичай утворюються внаслідок прикладеного магнітного поля, яке змушує електрони провідності рухатися з певними швидкостями по замкнутих орбітах із дискретним (і рівномірно розподіленим для двовимірного електронного газу, тобто звичайного провідника) набором значень енергій. Важливо, що для графенового шару ці рівні Ландау розподілені нерівномірно, оскільки електрони провідності поводяться в ньому як безмасові частинки — швидкість руху їх не залежить від їхньої енергії. При розтяганні графенового шару вздовж будь-якого напрямку такі (нееквідистантні) рівні Ландау зміщуються до нульового рівня Ландау (який, в свою чергу, є незміщеним, тобто лишається при нульовій енергії за будь-яких значень відносної деформації). Наявність як точкових, так і лінійних дефектів понижуює піки Ландау, розмиває їх і може навіть повністю пригнітити, залежно від вмісту дефектів, їхньої «потужності» й ефективного радіуса їхньої дії. За короткосяжності розсіювальної дії дефектів (наприклад, незаряджених атомів домішки) має місце розщеплення нульового рівня Ландау: за один підрівень «відповідає» прикладене магнітне поле, а інший підрівень утворюється завдяки резонансним розсіювальним центрам — короткодіючим точковим дефектам (зокрема, домішковим атомам). Одночасний вплив перпендикулярного магнітного поля та одновісного розтягання графенового шару вздовж напрямку типу «зигзаг» сприяє збереженню забороненої зони, утвореної в його енергетичному спектрі: щільність стає виразнішою та навіть ширшою, порівняно з тією, що виникає у випадку лише «зигзагового» розтягання.

На прикладі перспективних 2D матеріалів, — фосфорену та графену, — показано можливість перетворювати стан матеріалу з напівпровідникового у напівметалічний і навпаки, що становитиме основу наноелектроніки майбутнього.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Wang F., Wang Zh., Jiang Ch., Yin L., Cheng R., Zhan X., Xu K., Wang F., Zhang Y., He J. Progress on electronic and optoelectronic devices of 2D layered semiconducting materials. *Small*. 2017. Vol. 13. P. 1604298.  
<https://doi.org/10.1002/sml.201604298>
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. Vol. 306. P. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
3. Kroemer H., Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks. *Rev. Mod. Phys.* 2001. Vol. 73. P. 783–791. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.783>
4. Feynman R.P. There's plenty of room at the bottom. *Eng. Sci.* 1960. Vol. 23. P. 22–36.
5. Wallace P.R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 1947, Vol. 71. P. 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
6. Boehm H.P., Clauss A., Fischer G.O., Hofmann U. *Z. Naturforsch. B.* 1962. Vol. 17. P. 150–153.
7. Van Bommel A.J., Crombeen J.E., Van Tooren A. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surf. Sci.* 1975. Vol. 48. P. 463–472. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90419-7)
8. Lu X., Yu M., Huang H., Ruoff R.S. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*. 1999. Vol. 10. P. 269–272. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/3/308>
9. Fitzer E., Kochling K.H., Boehm H.P., Marsh H. Commission on high temperature and solid state chemistry, *Pure Appl. Chem.* 1995. Vol. 67. P. 473–506. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567030473>
10. Avouris P., Chen Z., Perebeinos V. Carbon-based electronics. *Nat. Nanotechnol.* 2007. Vol. 2. P. 605–615. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.300>
11. Jariwala D., Sangwan V.K., Lauhon L.J., Marks T.J., Hersam M.C. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chem. Soc.*

- Rev.* 2013. Vol. 42. P. 2824–2860. <https://doi.org/10.1039/C2CS35335K>
12. Li X.M., Lv Z., Zhu H.W. Solar cells: carbon/silicon heterojunction solar cells: state of the art and prospects. *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 6549. <https://doi.org/10.1002/adma.201570288>
  13. Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures, *Nature*. 2013. Vol. 499 P. 419–425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>
  14. Liu Y., Weiss N.O., Duan X., Cheng H., Huang Y., Duan X. Van der Waals heterostructures and devices. *Nat. Rev. Mater.* 2016. Vol. 1. P. 16042. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>
  15. Jariwala D, Marks T.J., Hersam M.C. Mixed-dimensional van der Waals heterostructures. *Nat. Mater.* 2017. Vol. 16. P. 170–181. <https://doi.org/10.1038/nmat4703>
  16. Novoselov K.S., Mishchenko A., Carvalho A., Castro Neto A.H. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*. 2016. Vol. 353. No. 6298. P. 9439. <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>
  17. Ajayan P., Kim P., Banerjee K. Two-dimensional van der Waals materials. *Phys. Today*. 2016. Vol. 69. P. 38–44. <https://doi.org/10.1063/PT.3.3297>
  18. Li X., Zhu H. The graphene-semiconductor Schottky junction. *Phys. Today*. 2016. Vol. 69. P. 46–54. <https://doi.org/10.1063/PT.3.3298>
  19. Li X., Tao L., Chen Z., Fang H., Li X., Wang X., Xu J.-B., Zhu H. Graphene and related two-dimensional materials: structure-property relationships for electronics and optoelectronics. *Appl. Phys. Rev.* 2017. Vol. 4. P. 021306. <https://doi.org/10.1063/1.4983646>
  20. Gogotsi Y., Presser V. *Carbon Nanomaterials*. Taylor & Francis. 2013. <https://doi.org/10.1201/b15591>
  21. Angelova P., Bianco A., Muellen K., Feng X. *Chemistry of Carbon Nanostructures*. Walter de Gruyter GmbH. 2017. <https://doi.org/10.1515/9783110284645>
  22. Nandanapalli K.R., Mudusu D., Lee S. Functionalization of graphene layers and advancements in device applications. *Carbon*. 2019. Vol. 152. P. 954–985. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.081>

23. Ren W.C., Cheng H.M. The global growth of graphene. *Nat. Nanotechnol.* 2014. Vol. 9. P. 726–730. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.229>
24. Ahn J.H., Hong B.H. Graphene for displays that bend. *Nat. Nanotechnol.* 2014. Vol. 9. P. 737–738. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.226>
25. Chen Y.C., Cao T., Chen C., Pedramrazi Z., Haberer D., de Oteyza D.G., Fischer F.R., Louie S.G., Crommie M.F. Molecular bandgap engineering of bottom-up synthesized graphene nanoribbon heterojunctions, *Nat. Nanotechnol.* 2015. Vol. 10. P. 156–160. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.307>
26. Rodrigo D., Limaj O., Janner D., Etezadi D., de Abajo F.J.G., Pruneri V., Altug H., Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene. *Science.* 2015. Vol. 349. P. 165–168. <https://doi.org/10.1126/science.aab2051>
27. Turcheniuk K., Boukherroub R., Szunerits S. Gold-graphene nanocomposites for sensing and biomedical applications. *J. Mater. Chem. B.* 2015. Vol. 3. P. 4301–4324. <https://doi.org/10.1039/C5TB00511F>
28. Raccichini R., Varzi A., Passerini S., Scrosati B. The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nat. Mater.* 2015. Vol. 14. P. 271–279. <https://doi.org/10.1038/nmat4170>
29. Deng D.H., Novoselov K.S., Fu Q., Zheng N.F., Tian Z.Q., Bao X.H. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nat. Nanotechnol.* 2016. Vol. 11. No. 3. P. 218–230. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.340>
30. Dontschuk N., Stacey A., Tadich A., Rietwyk K.J., Schenk A., Edmonds M.T., Shimoni O., Pakes C.I., Praver S., Cervenka J. A graphene field-effect transistor as a molecule-specific probe of DNA nucleobases. *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. P. 6563. <https://doi.org/10.1038/ncomms7563>
31. Perreault F., de Faria A.F., Elimelech M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. No. 16. P. 5861–5896. <https://doi.org/10.1039/C5CS00021A>
32. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V. Structural defects in graphene. *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. No. 1. P. 26–41. <https://doi.org/10.1021/nn102598m>

33. Stadler J., Schmid T., Zenobi R. Nanoscale chemical imaging of single-layer graphene, *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. No. 10. P. 8442–8448.  
<https://doi.org/10.1021/nn2035523>
34. Kim D.W., Kim Y.H., 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. Choi H.O., Kim D.W., Kim S.J., Yang S.B., Jung H.T. Role of 1D metallic nanowires in polydomain graphene for highly transparent conducting films. *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. No. 26. P. 4575–4581. <https://doi.org/10.1002/adma.201306234>
36. Huang P.Y., Ruiz-Vargas C.S., van der Zande A.M., Whitney W.S., Levendorf M.P., Kevek J.W., Garg S., Alden J.S., Hustedt C.J., Zhu Y., Park J., McEuen P.L., Muller D.A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*. 2011. Vol. 469. No. 7330. P. 389–392.  
<https://doi.org/10.1038/nature09718>
37. Yazyev O.V., Louie S.G. Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9. No. 10. P. 806–809. <https://doi.org/10.1038/nmat2830>
38. Yu Q.K., Jauregui L.A., Wu W., Colby R., Tian J.F., Su Z.H., Cao H.L., Liu Z.H., Pandey D., Wei D.G., Chung T.F., Peng P., Guisinger N.P., Stach E.A., Bao J.M., Pei S.S., Chen Y.P. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10. No. 6. P. 443–449. <https://doi.org/10.1038/nmat3010>
39. Gomez-Arias W.A., Naumis G.G. Analytical calculation of electron group velocity surfaces in uniform strained graphene. *Int. J. Mod. Phys. B*. 2016. Vol. 30. No. 3. P. 1550263. <https://doi.org/10.1142/S021797921550263X>
40. Gall D. Electron mean free path in elemental metals. *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119. No. 8. P. 0851011. <https://doi.org/10.1063/1.4942216>
41. Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M.R., Geim A.K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*. 2008. Vol. 320. No. 5881. P. 1308–1308.  
<https://doi.org/10.1126/science.1156965>

42. Yadav P., Srivastava P.K., Ray N., Ghosh S. Robustness of the universal optical transmittance in monolayer and multilayer graphene flakes under Coulomb interactions. *Phys. Rev. B*. 2016. Vol. 94. No. 12. P. 1406.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.121406>
43. Zhu S.E., Yuan S.J., Janssen G.C.A.M. Optical transmittance of multilayer graphene. *EPL*. 2014. Vol. 108. No. 1. P. 17007. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/108/17007>
44. Benitez J.L., Mendoza D. Modulation of the optical transmittance in multilayer graphene by an electrical signal. *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103. No. 8. P. 083116. <https://doi.org/10.1063/1.4819466>
45. Tuantranont A. *Applications of Nanomaterials in Sensors and Diagnostics*. Springer Berlin Heidelberg. 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36025-1>
46. Wang W.D., Shen C.L., Li S., Min J.J., Yi C.L. Mechanical properties of single layer graphene nanoribbons through bending experimental simulations. *AIP Adv.* 2014. Vol. 4. No. 3. P. 031333. <https://doi.org/10.1063/1.4868625>
47. Lee C., Wei X.D., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. 2008. Vol. 321. No. 5887. P. 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
48. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nat. Nanotechnol.* 2011. Vol. 6. P. 147–150.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
49. Chhowalla M., Shin H.S., Eda G., Li L.J., Loh K.P., Zhang H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* 2013. Vol. 5. P. 263–275. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>
50. Lin Y.C., Dumcenco D.O., Huang Y.S., Suenaga K. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS<sub>2</sub>. *Nat. Nanotechnol.* 2014. Vol. 9. P. 391–396. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.64>
51. Kappera R., Voiry D., Yalcin S.E., Branch B., Gupta G., Mohite A.D., Chhowalla M. Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS<sub>2</sub> transistors. *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13. P. 1128–1134. <https://doi.org/10.1038/nmat4080>

52. Cho S., Kim S., Kim J.H., Zhao J., Seok J., Keum D.H., Baik J., Choe D.H., Chang K.J., Suenaga K., Kim S.W., Lee Y.H., Yang H. Phase patterning for ohmic homo-junction contact in MoTe<sub>2</sub>. *Science*. 2015. Vol. 349. P. 625–628.  
<https://doi.org/10.1126/science.aab3175>
53. Angelo Villaos B., Crisostomo C., Huang Z.-Q., Huang S.-M., Padama A., Albao A.M., Lin H., Chuang F.-C. Thickness dependent electronic properties of Pt dichalcogenides. *npj 2D Mater. Appl.* 2019. Vol. 3. P. 2.  
<https://doi.org/10.1038/s41699-018-0085-z>
54. Mak K.F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T.F. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 105. P. 136805.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
55. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nat. Nanotechnol.* 2011. Vol. 6. P. 147–150.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
56. Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.Y., Galli G., Wang F. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* 2010. Vol. 10. P. 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>
57. Tran V., Soklaski R., Liang Y., Yang L. Layer controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 89. P. 235319.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.235319>
58. Yang J., Xu R., Pei J., Myint Y.W., Wang F., Wang Z., Zhang S., Yu Z., Lu Y. Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. *Light Sci. Appl.* 2015. Vol. 4. P. e312. <https://doi.org/10.1038/lsa.2015.85>
59. Castellanos-Gomez A. Black phosphorus: narrow gap, wide applications. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6. No. 21. P. 4280–4291.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01686>
60. Britnell L., Ribeiro R.M., Eckmann A., Jalil R., Belle B.D., Mishchenko A., Kim Y.-J., Gorbachev R.V., Georgiou T., Morozov S.V., Grigorenko A.N., Geim A.K., Casiraghi C., Castro Neto A.H., Novoselov K.S. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. *Science*. 2013. Vol. 340. P. 1311–1314.

- <https://doi.org/10.1126/science.1235547>
61. Mak K.F., He K., Lee C., Lee G.H., Hone J., Heinz T.F., Shan J. Tightly bound tri-ions in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nat. Mater.* 2013. Vol. 12. P. 207–211.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3505>
  62. Cheiwchanchamnangij T., Lambrecht W.R.L. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85. P. 205302.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205302>
  63. Ramasubramaniam A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 86. P. 115409.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115409>
  64. Mak K.F., McGill K.L., Park J., McEuen P.L. The valley Hall effect in MoS<sub>2</sub> transistors. 2014. *Science.* Vol. 344. P. 1489-1492. <https://doi.org/10.1126/science.1250140>
  65. Lee C.H., Lee G.H., van der Zande A.M., Chen W., Li Y., Han M., Cui X., Arefe G., Nuckolls C., Heinz T.F., Guo J., Hone J., Kim P. Atomically thin p–n junctions with van der Waals heterointerfaces. *Nat. Nanotechnol.* 2014. Vol. 9. P. 676–681.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.150>
  66. Withers F., Del Pozo-Zamudio O., Mishchenko A., Rooney A.P., Gholinia A., Watanabe K., Taniguchi T., Haigh S.J., Geim A.K., Tartakovskii A.I., Novoselov K.S. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. *Nat. Mater.* 2015. Vol. 14. P. 301–306.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4205>
  67. Yu X., Yu P., Wu D., Singh B., Zeng Q., Lin H., Zhou W., Lin J., Suenaga K., Zheng L., Wang Q.J. Atomically thin noble metal dichalcogenide: a broadband mid-infrared semiconductor. *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9. P. 1545.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03935-0>
  68. Kanazawa T., Amemiya T., Ishikawa A., Upadhyaya V., Tsuruta K., Tanaka T., Miyamoto Y. Few-layer HfS<sub>2</sub> transistors. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 22277.  
<https://doi.org/10.1038/srep22277>
  69. Batmunkh M., Bat-Erdene M., Shapter J.G. Phosphorene and phosphorene-based



- materials – prospects for future applications. *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. No. 39. P. 8586–8617. <https://doi.org/10.1002/adma.201602254>
70. Xia F., Wang H., Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 4458. <https://doi.org/10.1038/ncomms5458>
71. Ling X., Wang H., Huang S., Xia F., Dresselhaus M.S. The renaissance of black phosphorus. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2015. Vol. 112. P. 4523–4530. <https://doi.org/10.1073/pnas.1416581112>
72. Das S., Chen H.Y., Penumatcha A.V., Appenzeller J. High performance multilayer MoS<sub>2</sub> transistors with scandium contacts. *Nano. Lett.* 2013. Vol. 13. P. 100–105. <https://doi.org/10.1021/nl303583v>
73. Li L., Yu Y., Ye G.J., Ge Q., Ou X., Wu H., Feng D., Chen X.H., Zhang Y. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat. Nanotechnol.* 2014. Vol. 9. P. 372–377. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>
74. Liu H., Neal A.T., Zhu Z., Luo Z., Xu X., Tomanek D., Ye P.D. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. P. 4033–4041. <https://doi.org/10.1021/nn501226z>
75. Yang R., Wang Z., Feng P.X. Electrical breakdown of multilayer MoS<sub>2</sub> field-effect transistors with thickness-dependent mobility. *Nanoscale*, 2014. Vol. 6. P. 12383–12390. <https://doi.org/10.1039/C4NR03472D>
76. Bao W., Cai X., Kim D., Sridhara K., Fuhrer M.S. High mobility ambipolar MoS<sub>2</sub> field-effect transistors: substrate and dielectric effects. *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 042104. <https://doi.org/10.1063/1.4789365>
77. Huang Z., Zhang W., Zhang W. Computational search for two-dimensional MX<sub>2</sub> semiconductors with possible high electron mobility at room temperature. *Materials (Basel)*. 2016. Vol. 9. P. 716. <https://doi.org/10.3390/ma9090716>
78. Kwon J., Lee J.-Y., Yu Y.-J., Lee C.-H., Cui X., Hone J., Lee G.-H. Thickness-dependent Schottky barrier height of MoS<sub>2</sub> field-effect transistors. *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 6151–6157. <https://doi.org/10.1039/C7NR01501A>
79. Allain A., Kang J., Banerjee K., Kis A. Electrical contacts to two-dimensional

- semiconductors. *Nat. Mater.* 2015. Vol. 14. P. 1195–1205.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4452>
80. Guo Y., Han Y., Li J., Xiang A., Wei X., Gao S., Chen Q. Study on the Resistance Distribution at the Contact between Molybdenum Disulfide and Metals. *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. P. 7771–7779. <https://doi.org/10.1021/nn503152r>
81. Xue J., Sanchez-Yamagishi J., Bulmash D., Jacquod P., Deshpande A., Watanabe K., Taniguchi T., Jarillo-Herrero P., LeRoy B.J. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10. P. 282–285. <https://doi.org/10.1038/nmat2968>
82. Tian X., Liu L., Du Y., Gu J., Xu J.-B., Yakobson B. I. Variable electronic properties of lateral phosphorene–graphene heterostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 31685.
83. Pei Q., Zhang X., Ding Z., Zhang Y., Zhang Y. Thermal stability and thermal conductivity of phosphorene in phosphorene/graphene van der Waals heterostructures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 17180.
84. Amorim B, Cortijo A., De Juan F., Grushin A.G., Guinea F., Gutierrez-Rubio A., Ochoa H., Parente V., Roldan R., San-Jose P., Schiefele J., Sturla M., Vozmediano M.A.H. Novel effects of strains in graphene and other two dimensional materials. *Physics Reports*. 2016. Vol. 617. P. 1–54.
85. Si C., Sun Z., Liu F. Strain engineering of graphene: a review. *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. P. 3207–3217.
86. Gui G., Li J., Zhong J. Band structure engineering of graphene by strain: first-principles calculations. *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 075435-1–6.
87. Ni Z.H., Yu T., Lu Y.H., Wang Y.Y., Feng Y.P., Shen Z.X. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano*. 2008. Vol. 2. P. 2301–2305.
88. Pereira V.M., Castro Neto A.H., Peres N.M.R. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80. P. 045401-1–8.
89. Ni Z.H., Yu T., Lu Y.H., Wang Y.Y., Feng Y.P., Shen Z.X. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening (correction). *ACS Nano*.

2009. Vol. 3. P. 483–483.
90. He X., Gao L., Tang N., Duan J., Xu F., Wang X., Yang X., Ge W., Shen B. Shear strain induced modulation to the transport properties of graphene. *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. P. 083108-1–4.
  91. Cocco G., Cadelano E., Colombo L. Gap opening in graphene by shear strain. *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. P. 241412(R)-1–4.
  92. Naumov I.I., Bratkovsky A.M. Gap opening in graphene by simple periodic inhomogeneous strain. *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 84. P. 245444-1–6.
  93. Guinea F., Katsnelson M.I., Geim A.K. Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering. *Nature Phys.* 2010. Vol. 6. P. 30–33.
  94. Low T., Guinea F., Katsnelson M.I. Gaps tunable by electrostatic gates in strained graphene. *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 83. P. 195436-1–7.
  95. He X., Gao L., Tang N., Duan J., Mei F., Meng H., Lu F., Xu F., Wang X., Yang X., Ge W., Shen B. Electronic properties of polycrystalline graphene under large local strain. *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104. P. 243108-1–4..
  96. Gui G., Morgan D., Booske J., Zhong J., Ma Z. Local strain effect on the band gap engineering of graphene by a first-principles study. *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. P. 053113-1–5.
  97. Abergel D.S.L., Apalkov V., Berashevich J., Ziegler K., Chakraborty T., Properties of graphene: a theoretical perspective, *Adv. Phys.* 2010. Vol. 59. P. 261–482.
  98. Orlita M., Escoffier W., Plochocka P., Raquet B., Zeitler U. Graphene in high magnetic fields. *C. R. Physique.* 2013. Vol. 14. P. 78–93.
  99. Chiappini F., Wiedmann S., Titov M., Geim A.K., Gorbachev R.V., Khestanova E., Mishchenko A., Novoselov K.S., Maan J.C., Zeitler U. Magnetotransport in single-layer graphene in a large parallel magnetic field. *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 94. P. 085302-1–5.
  100. Miller D.L., Kubista K.D., Rutter G.M., Ruan M., De Heer W.A., First Ph.N., Stroscio J.A. Observing the quantization of zero mass carriers in graphene. *Science.* 2009. Vol. 324. P. 924–927.
  101. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva

- I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005. Vol. 438. P. 197–200.
102. Zhang Y., Tan Y.-W., Stormer H.L., Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*. 2005. Vol. 438. P. 201–204.
103. Zhao P.-L., Yuan S., Katsnelson M.I., De Raedt H. Fingerprints of disorder source in graphene. *Phys. Rev. B*. 2015. Vol. 92. P. 045437-1–8.
104. Betancur-Ocampo Y., Cifuentes-Quintal M.E., Cordourier-Maruri G., De Coss R. Landau levels in uniaxially strained graphene: a geometrical approach. *Annals of Physics*. 2015. Vol. 359. P. 243–251.
105. Madelung O. *Introduction to Solid-State Theory*. Springer Science & Business Media, 2012. 491 p.
106. Roche S., Leconte N., Ortmann F., Lherbier A., Soriano D., Charlier J.-Ch. Quantum transport in disordered graphene: a theoretical perspective. *Solid State Com.* 2012. Vol. 153. P. 1404–1410.
107. Botello-Méndez A.R., Lherbier A., Charlier J.-C. Modeling electronic properties and quantum transport in doped and defective graphene. *Solid State Com.* 2013. Vol. 175–176. P. 90–100.
108. Yuan S., De Raedt H., Katsnelson M.I. Modeling electronic structure and transport properties of graphene with resonant scattering centers. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. P. 115448-1–16.
109. Yuan S., De Raedt H., Katsnelson M.I. Electronic transport in disordered bilayer and trilayer graphene. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. P. 235409-1–13.
110. Sagalianov I.Yu., Radchenko T.M., Prylutsky Yu.I., Tatarenko V.A., Szroeder P. Mutual influence of uniaxial tensile strain and point defect pattern on electronic states in graphene. *Eur. Phys. J. B*. 2017. Vol. 90. P. 112-1–9.
111. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81. P. 109–162.
112. Yuan S., De Raedt H., Katsnelson M.I. Electronic transport in disordered bilayer and trilayer graphene. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. P. 235409-1–13.

113. McClure J.W. Band structure of graphite and de Haas–van Alphen effect. *Phys. Rev.* 1957. Vol. 108. P. 612–618.
114. Slonczewski J.C., Weiss P.R. Band structure of graphite. *Phys. Rev.* 1958. Vol. 109. P. 272–279.
115. Leconte N., Lherbier A. Varchon F., Ordejon P., Roche S., Charlier J.-C. Quantum transport in chemically modified two-dimensional graphene: from minimal conductivity to Anderson localization. *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 84. P. 235420-1–12.
116. Lherbier A., Dubois S.M.-M., Declerck X., Niquet Y.-M., Roche S., Charlier J.-C. Transport properties of graphene containing structural defects. *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 86. P. 075402-1–18.
117. Radchenko T.M., Shylau A.A., Zozoulenko I.V. Influence of correlated impurities on conductivity of graphene sheets: time-dependent real-space Kubo approach. *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 86. P. 035418-1–13.
118. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Sagalianov I.Yu., Prylutsky Yu.I. Effects of nitrogen-doping configurations with vacancies on conductivity in graphene, *Physical Letters A.* 2014. Vol. 378. Nos. 30–31. P. 2270–2274.
119. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Sagalianov I.Yu., Prylutsky Yu.I. Configurations of structural defects in graphene and their effects on its transport properties, *Graphene: Mechanical Properties, Potential Applications and Electrochemical Performance* (Ed. Bruce T. Edwards) (New York, U.S.A., Nova Science Publishers, Inc., 2014). Ch. 7. P. 219–259.
120. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Sagalianov I.Yu., Prylutsky Yu.I., Szroeder P., Biniak S. On adatomic-configuration-mediated correlation between electrotransport and electrochemical properties of graphene, *Carbon.* 2016. Vol. 101. P. 37–48.
121. Radchenko T.M., Sagalianov I.Yu., Tatarenko V.A., Prylutsky Yu.I., Szroeder P., Kempniński M., Kempniński W. Strain- and adsorption-dependent electronic states and transport or localization in graphene, *Springer Proceedings in Physics, Volume 210: Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham, Switzerland, Springer, 2018). Ch. 3. P. 25–41.

122. Radchenko T.M., Sahalianov I.Yu., Tatarenko V.A., Prylutsky Yu.I., Szroeder P., Kempniński M., Kempniński W. The impact of uniaxial strain and defect pattern on magnetoelectronic and transport properties of graphene, *Handbook of Graphene, Volume 1: Growth, Synthesis, and Functionalization* (Eds. Edvige Celasco and Alexander Chaika) (Beverly, MA, U.S.A., Scrivener Publishing LLC, 2019). Ch. 14. P. 451–502.
123. Ribeiro R.M., Pereira V.M., Peres N.M.R., Briddon P.R., Castro Neto A.H. Strained graphene: tight-binding and density functional calculations. *New J. Phys.* 2009. Vol. 11. P. 115002-1–10.
124. Pereira V.M., Castro Neto A.H. Strain engineering of graphene's electronic structure. *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103. P. 046801-1–4.
125. Burgos B., Warnes J., Leandro Lima L.R.F., Lewenkopf C. Effects of a random gauge field on the conductivity of graphene sheets with disordered ripples. *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 91. P. 115403-1–10.
126. Leconte N., Ferreira A., Jung J. Efficient multiscale lattice simulations of strained and disordered graphene, *Semiconduct. Semimet.* 2015. Vol. 95. P. 35–99.
127. Castro Neto A.H., Guinea F. Electron–phonon coupling and Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 045404-1–8.
128. Blakslee L., Proctor D.G., Seldin E.J., Stence G.B., Wen T. Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite. *J. Appl. Phys.* 1970. Vol. 41. P. 3373–3382.
129. Farjam M., Rafii-Tabar H. Comment on “Band structure engineering of graphene by strain: first-principles calculations”. *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. P. 167401-1–3.
130. Nakada K., Ishii A. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation. *Solid State Com.* 2010. Vol. 151. P. 13–16.
131. Fan X.F., Zheng W.T., Chihai V., Shen Z.X., Kuo J.-L. Interaction between graphene and the surface of SiO<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 24. P. 305004-1–10.
132. Kuramochi H., Odaka S., Morita K., Tanaka S., Miyazaki H., Lee M.V., Li S.-L.,

- Hiura H., Tsukagoshi K., Role of atomic terraces and steps in the electron transport properties of epitaxial graphene grown on SiC. *AIP Adv.* 2012. Vol. 2. P. 012115-1–10.
133. Günther S., Dänhardt S., Wang B., Bocquet M.-L., Schmitt S., Wintterlin J. Single terrace growth of graphene on a metal surface. *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 1895–1900.
134. Gargiulo F., Yazyev O.V. Topological aspects of charge-carrier transmission across grain boundaries in graphene. *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. P. 250–254.
135. Zhang H., Lee G., Gong C., Colombo L., Cho K. Grain boundary effect on electrical transport properties of graphene. *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 2338–2343.
136. Yazyev O.V., Louie S.G. Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9. P. 806–809.
137. Ni G.-X., Zheng Y., Bae S., Kim H.R., Pachoud A., Kim Y.S., Tan Ch.-L., Im D., Ahn J.-H., Hong B.H., Özyilmaz B., Quasi-periodic nanoripples in graphene grown by chemical vapor deposition and its impact on charge transport. *ACS Nano.* 2012. Vol. 6. P. 1158–1164.
138. Zhang D., Jin Z., Shi J., Ma P., Peng S., Liu X., Ye T. The anisotropy of field effect mobility of CVD graphene grown on copper foil. *Small.* 2014. Vol. 10. P. 1761–1764.
139. Ferreira A., Xu X., Tan C.-L., Bae S.-K., Peres N.M.R., Hong B.-H., Özyilmaz B., Castro Neto A.H. Transport properties of graphene with one-dimensional charge defects. *Europhys. Lett.* 2011. Vol. 94. P. 28003-1–6.
140. Radchenko T.M., Shylau A.A., Zozoulenko I.V., Ferreira A. Effect of charged line defects on conductivity in graphene: numerical Kubo and analytical Boltzmann approaches. *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87. P. 195448-1–14.
141. Radchenko T.M., Shylau A.A., Zozoulenko I.V. Conductivity of epitaxial and CVD graphene with correlated line defects. *Solid State Commun.* 2014. Vol. 195. P. 88–94.

142. Held Ch., Seyller T., Bennewitz R. Quantitative multichannel NC-AFM data analysis of graphene growth on SiC(0001). *Beilstein J. Nanotechnol.* 2012. Vol. 3. P. 179–185.
143. Ji S.-H., Hannon J.B., Tromp R.M., Perebeinos V., Tersoff J., Ross F.M. Atomic-scale transport in epitaxial graphene. *Nature Mater.* 2012. Vol. 11. P. 114–119.
144. Wang W., Munakata K., Rozler M., Beasley M.R. Local transport measurements at mesoscopic length scales using scanning tunneling potentiometry. *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110. P. 236802-1–5.
145. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Lizunov V.V., Molodkin V.B., Golentus I.E., Sahalianov I.Yu., Prylutsky Yu.I. Defect-pattern-induced fingerprints in the electron density of states of strained graphene layers: diffraction and simulation methods, *Physica Status Solidi B.* 2019. Vol. 256. No. 5. P. 1800406-1–8.
146. Sagalianov I.Yu., Prylutsky Yu.I., Radchenko T.M., Tatarenko V.A. Effect of weak impurities on conductivity of uniaxially strained graphene. *2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF)*. 2017. P. 151–154.
147. Vonsovsky S.V., Katsnelson M.I. *Quantum Solid State Physics* (Berlin, Springer, 1989).
148. Goerbig M.O. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Rev. Mod. Phys.* 2011. Vol. 83. P. 1193–1243.
149. Sahalianov I.Yu., Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Prylutsky Yu.I. Magnetic field-, strain-, and disorder-induced responses in an energy spectrum of graphene, *Annals of Physics.* 2018. Vol. 398. P. 80–93.
150. Gusynin V.P., Sharapov S.G. Magnetic oscillations in planar systems with the Dirac-like spectrum of quasiparticle excitations. II. Transport properties. *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 125124-1–8.
151. Katsnelson M.I. Graphene: carbon in two dimensions. *Mater. Today.* 2007. Vol. 10. P. 20–27.
152. Leconte N., Ortmann F., Cresti A., Charlier J.-Ch., Roche S. Quantum transport in chemically functionalized graphene at high magnetic field: defect-induced critical



- states and breakdown of electron-hole symmetry. *2D Materials*. 2014. Vol. 1. P. 021001-1–12.
153. Yin L.-J., Bai K.-K., Wang W.-X., Zhang Y., He L. Landau quantization of Dirac fermions in graphene and its multilayers. *Front. Phys.* 2017. Vol. 12. P. 127208-1–37.
154. McClure J.W. Diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.* 1956. Vol. 104. P. 666–671.
155. McClure J.W. Theory of diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.* 1960. Vol. 119. P. 606–613.
156. Miller D.L., Kubista K.D., Rutter G.M., Ruan M., De Heer W.A., First Ph.N., Strosio J.A. Observing the quantization of zero mass carriers in graphene. *Science*. 2009. Vol. 324. P. 924–927.
157. Landau L.D., Lifschitz E.M. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. Course of Theoretical Physics*. Vol. 3, 3rd edition. London, Pergamon Press, 1977.
158. Pereira A.L.C., Schulz P.A. Additional levels between Landau bands due to vacancies in graphene: Towards defect engineering. *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 125402-1–5.
159. Schweitzer L., Markos P. Disorder-driven splitting of the conductance peak at the Dirac point in graphene. *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 205419-1–8.
160. Sahalianov I.Yu., Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Cuniberti G., Prylutsky Yu.I. Straintronics in graphene: extra large electronic band gap induced by tensile and shear strains. *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126. No. 5. P. 054302-1-9.
161. Sahalianov I.Yu., Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Cuniberti G. Sensitivity to strains and defects for manipulating the conductivity of graphene, *EPL (Europhysics Letters)*. 2020. Vol. 132. P. 48002-1–7.
162. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Cuniberti G. Effects of external mechanical or magnetic fields and defects on electronic and transport properties of graphene. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 35. Pt. 4. P. 523–529.
163. Peng X., Wei Q., Copple A. *Phys. Rev. B*. 2014. Vol. **90**. P. 085402-1–10.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085402>
164. Sa B., Li Y.-L., Qi J., Ahuja R., Sun Z.. *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118. No. 46.

- P. 26560–265568. <https://doi.org/10.1021/jp508618t>
165. Li Y., Yang S., Li J. Modulation of the Electronic Properties of Ultrathin Black Phosphorus by Strain and Electrical Field. *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118. No. 41. P. 23970–23976. <https://doi.org/10.1021/jp506881v>
166. Wang C., Xiaa Q., Nie Y., Gu G. Strain-induced gap transition and anisotropic Dirac-like cones in monolayer and bilayer phosphorene. *J. Appl. Phys.* 2015., Vol. 117. P. 124302. <https://doi.org/10.1063/1.4916254>
167. Phuc H.V., Hieu N.N., Ilyasov V.V., Le Phuong T.T., Nguyen C.V. First principles study of the electronic properties and band gap modulation of two-dimensional phosphorene monolayer: Effect of strain engineering. *Superlattices and Microstructures*. 2018, Vol. 118. P. 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.04.018>
168. Sa B., Li Y.-L., Sun Z., Qi J., Wen C., Wu B. The electronic origin of shear-induced direct to indirect gap transition and anisotropy diminution in phosphorene. *Nanotechnology*. 2015. Vol. 26. P. 215205. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/21/215205>
169. Ranawat Y.S., Jain R. Effect of shear strain on band structure and electronic properties of phosphorene. Arxiv: 1512.05392. <https://arxiv.org/abs/1512.05392>

## ДОДАТОК А

### МЕТОДИКА ЧИСЕЛЬНИХ РОЗРАХУНКІВ

#### А.1 Густина електронних станів і коефіцієнт дифузійності

Методологія чисельного розрахунку електронних та електротранспортних властивостей, зокрема й електропровідності  $\sigma$ , включає в себе розрахунок густини електронних станів (DOS)

$$\rho(E) = \text{Tr}[\delta(E - \bar{H})]$$

і залежного від часу коефіцієнта дифузійності електронів  $D(E, t)$ . Розпочнімо з алгоритму розрахунку DOS.

Виразимо густина електронних станів  $\rho(E)$  як суму густин локальних станів

$$\rho(E) = \sum_i^N \rho_i(E),$$

де сумування проводиться по усіх  $N$  вузлах  $2D$  ґратниці. В свою чергу локальна густина станів виражається через уявну частину діагональних елементів Грінової функції:

$$\rho_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ii} [(E + i\varepsilon)], \quad (\text{A.1})$$

де мале  $\varepsilon \rightarrow 0$  вводиться задля згладжування дельта-піків, розділених за енергією інтервалами шириною  $\gamma$

$$\Delta E \propto 1/N.$$

Існує ефективний чисельний алгоритм розрахунку діагональних елементів  $G_{ii}$ . Спочатку здійснюється процедура тридіагоналізації матриці Гамільтоніана (див. наступний пункт), за якої вона набуває тридіагонального вигляду з незмінним шуканим елементом, наприклад,  $G_{11}$ . Потім розраховується перший діагональний елемент Грінової функції  $G_{11}$  за методом неперервних (ланцюгових) дробів, поданою нижче. Тривалість обох процесів (тридіагоналізації і розрахунку  $G_{11}$ ) прямо пропорційна кількості вузлів ґратниці  $N$ , а процедура тридіагоналізації є найбільш довготривалою за часом. В принципі, маючи розраховану локальну густина станів у першому вузлі  $\rho_1(E)$ , можна повторити розрахунки й для лишку вузлів  $N - 1$  і одержати

повний DOS, але тривалість такої процедури пропорційна  $N^2$ . Тому доцільніше вибрати такий спосіб розрахунку  $\rho(E)$  за якого зберігається лінійна залежність об'єму комп'ютерних розрахунків від розмірів системи ( $\propto N$ ). Ідея такого способу ґрунтується на тому, що істотно велика підсистема повної системи має таку ж густину станів, як і вихідна (повна) система. Тоді обчислення  $\rho(E)$  здійснюється наступним чином.

Виберемо підсистему із  $\Delta N$  вузлів  $2D$  ґратниці. Побудуємо хвильову функцію  $|\psi_{\text{rnd}}\rangle$  із випадковим станом на  $\Delta N$  вузлах:

$$|\psi_{\text{rnd}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Delta N}} \sum_i e^{2i\alpha_i} |i\rangle, \quad (\text{A.2})$$

де  $\alpha_i$  — випадкова фаза в інтервалі  $[0, 1]$ ,  $|i\rangle = c_i^\dagger |0\rangle$ , а сумування проводиться по всіх вузлах вибраної підсистеми. Прикладом такого випадкового стану слугує хвильовий пакет на двовимірній структурі. Перетворимо вихідний Гамільтоніан визначений у базисі  $\{x_i\}$ , переходом до нового базису  $\{y_i\}$ . В останній формулі  $t_i$  — інтеграли перескоку для сусідніх атомів у вузлах  $i$  та  $i'$  на віддалі параметра фосфоренової ґратниці  $a_0$ ,  $c_i^\dagger$  ( $c_i$ ) є оператор народження (знищення), що діє на (квази)частинку-носій заряду у вузлі  $i$  (сумування відбувається по всіх вузлах  $i$  та по сусідніх з ними  $i'$ ),  $V_i$  є (on-site) потенціал розсіяння на вузлі  $i$ , що описує розсіяння на ній через наявність там точкового дефекту — розсіювального центру. Виберемо перший вектор нового базису  $|y_1\rangle = |\psi_{\text{rnd}}\rangle$ , де хвильова функція  $|\psi_{\text{rnd}}\rangle$  подається виразом (A.2). Тридіагоналізуємо Гамільтоніан (як описано в наступному пункті) та розрахуємо

$$\rho_1(E) = -\pi^{-1} \text{Im} G_{11}[(E + i\varepsilon)]$$

за методом ланцюгових дробів. Повторимо цю процедуру за необхідності для різних розподілів дефектів і усереднимо за їхніми реалізаціями. Розрахована величина  $\rho_1(E)$  відповідає густині станів на один атом розглядуваної системи. Розрахунок для лишку  $(N - 1)$  матричних елементів  $G_{ii}$  не є необхідним, і тому повний об'єм (тривалість) комп'ютерних розрахунків лінійно залежить від розмірів системи  $N$ .

У подібний спосіб розраховуємо і слід матриці

$$\text{Tr}\{[\bar{X}(t) - \bar{X}(0)]^2 \delta(E - \bar{H})\}$$

для коефіцієнта дифузії  $D(E, t)$

$$D_{xx}(E, t) \propto \frac{\langle \Delta \bar{X}^2(E, t) \rangle}{t} = \frac{1}{t} \frac{\text{Tr}\{[\bar{X}(t) - \bar{X}(0)]^2 \delta(E - \bar{H})\}}{\text{Tr}[\delta(E - \bar{H})]},$$

де середній квадрат розширення хвильового пакета (розташованого в початковий момент часу  $t$  в центрі  $2D$  площини) вздовж вісі  $x$  з енергією  $E$ :

$$\langle \Delta \bar{X}^2(E, t) \rangle = \langle (\bar{X}(t) - \bar{X}(0))^2 \rangle,$$

$$\bar{X}(t) = \bar{U}^\dagger(t) \bar{X} \bar{U}(t)$$

— оператор положення в Гейзенберговому представленні, а

$$\bar{U}(t) = e^{-i\bar{H}t/\hbar}$$

— оператор часової еволюції.

Можна показати, що слід  $\text{Tr}\{[\bar{X}(t) - \bar{X}(0)]^2 \delta(E - \bar{H})\}$  можна представити як суму локальних густин станів,

$$\text{Tr}\{[\bar{X}(t) - \bar{X}(0)]^2 \delta(E - \bar{H})\} = \sum_i^N \rho_i(E, t),$$

для функцій  $\Psi_i(t)$ , які задовольняють умовам:

$$\rho_i(E, t) = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i(t) | \delta(E - \bar{H}) | \Psi_i(t) \rangle, \quad (\text{A.3})$$

$$|\Psi_i(t)\rangle = \bar{X} \bar{U} |\psi_i\rangle - \bar{U} (\bar{X} |\psi_i\rangle), \quad (\text{A.4})$$

де  $\bar{X}$  — оператор положення,  $\bar{U}$  — оператор часової еволюції, а  $\{\psi_i\}$  — множина ортогональних базисів (що відповідає, наприклад, власним значенням матриці Гамільтоніану  $\bar{H}$ ). Далі переходимо до нового базису, покладаючи його першим елементом  $|y_1\rangle = |\Psi_i(t)\rangle$ , де  $|\Psi_i(t)\rangle$  подається виразом (A.4), в якому  $|\psi_i(t)\rangle = |\psi_{\text{rnd}}(t)\rangle$  вибирається у вигляді випадкового стану (A.2). Часова еволюція випадкового початкового стану в (A.4) обчислюється методом Чебишових поліномів, яку описано нижче. Потім Гамільтоніан приводиться до тридіагоналізованого вигляду та використовується метод ланцюгових дробів для розрахунку локальної густини станів  $\rho_1(E, t)$  у новому базисі. Як зазначалося вище, для достатньо великої вибраної підсистеми  $\Delta N$  з випадковим станом обрахована таким чином локальна густина станів

приблизно дорівнює повній густині електронних станів цілої системи.

За формулою Кубо–Грінвуда для електропровідності

$$\sigma = (2\hbar e^2 \pi / \Omega) \text{Tr} \left[ v_x^2 \delta(E - \hat{H}) v_x \delta(E - \hat{H}) \right], \quad (5.5)$$

де  $v_x$  є  $x$ -компонента оператора швидкості,  $E$  — енергія (Фермі) електрона,  $-e < 0$  — його заряд,  $\Omega$  є площа графенового зразка, а  $2$  враховує спінове виродження. Введемо середній квадрат розширення хвильового пакета (розташованого в початковий момент часу  $t$  в центрі площини графену) вздовж вісі  $x$  з енергією  $E$ :  $\langle \Delta X^2(E, t) \rangle = \langle (X(t) - X(0))^2 \rangle$ , де  $X(t) = U^\dagger(t) X U(t)$  є оператор положення в Гейзенберговому представленні, а  $U(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$  є оператор часової еволюції. З математичних перетворень випливає вираз (Ейнштейнове співвідношення) для компоненти  $x$  тензора питомої електропровідності

$$\sigma_{xx}(E) = e^2 \tilde{\rho}(E) \lim_{t \rightarrow \infty} D_{xx}(E, t) \quad (5.6)$$

де

$$\tilde{\rho}(E) = \rho / \Omega = \text{Tr}[\delta(E - \hat{H})] / \Omega$$

— густина (електронних) станів (DOS) на одиницю площі (й на один спін), а (дифузійність)  $D_{xx}(E, t)$  визначається через  $\Delta X^2(E, t)$ :

$$D_{xx}(E, t) \propto \frac{\langle \Delta X^2(E, t) \rangle}{t} = \frac{1}{t} \frac{\text{Tr}\{[X(t) - X(0)]^2 \delta(E - \hat{H})\}}{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]}. \quad (5.7)$$

Електронний транспортний коефіцієнт  $D_{xx}(E, t)$  має розмірність дифузійного і тому в літературі часто позначається як коефіцієнт дифузії електронів, яким він і є в дифузійному режимі, але не є в бездифузійному (балістичному) режимі за відсутності будь-яких розсіянь.

## А.2 Тридіагоналізація матриці Гамільтоніану

У загальному алгоритмі розрахунку електропровідності процедура тридіагоналізації Гамільтоніана передуює застосуванню метода неперервних дробів. Тридіагоналізація проводиться шляхом побудови із вихідного  $\{x_i\}$  нового ортогонального базису  $\{y_i\}$ , що задовольняє умові  $|y_1\rangle = |x_1\rangle$ , в якому матриця  $\hat{H}$  має вигляд

$$\bar{H}_{\text{tri}} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_1 & a_2 & b_2 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 & \cdots & \cdots \\ \vdots & 0 & b_3 & \ddots & \ddots & \ddots & \cdots \\ \vdots & \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & b_{N-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & b_{N-1} & a_N \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Побудова базису і визначення елементів  $a_i$  і  $b_i$  матриці  $\bar{H}_{\text{tri}}$  проводяться рекурентним чином.

Перший базисний вектор задано. Переважно його визначають через хвильову функцію випадкового стану на  $\Delta N$  вузлах (A.2) —  $|y_1\rangle = |\psi_{\text{rnd}}(t)\rangle$ . Діючи на перший базисний вектор матричним оператором  $\bar{H}$ , маємо  $\bar{H}|y_1\rangle = a_1|y_1\rangle + b_1|y_2\rangle$ , звідки можна визначити  $a_1 = \langle y_1|\bar{H}|y_1\rangle$ . Далі обчислюється  $b_1|y_2\rangle = \bar{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle$  і з урахуванням умови нормування базису  $\{y_i\}$  знаходяться елемент  $b_1 = \|\bar{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle\| = \sqrt{(\bar{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle) \cdot (\bar{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle)}$  і другий базисний вектор  $|y_2\rangle = (\bar{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle)/b_1$ .

Діючи оператором  $\bar{H}$  на другий базисний вектор, маємо  $\bar{H}|y_2\rangle = b_1|y_1\rangle + a_2|y_2\rangle + b_2|y_3\rangle$ . Звідси знаходимо  $a_2 = \langle y_2|\bar{H}|y_2\rangle$ ,  $b_2 = \|\bar{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle\| = \sqrt{(\bar{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle) \cdot (\bar{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle)}$  і  $|y_3\rangle = (\bar{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle)/b_2$ .

На  $N$ -у кроці, коли вже розраховано матричні елементи  $a_1, a_2, \dots, a_{N-1}, b_1, b_2, \dots, b_{N-1}$ , із співвідношення  $\bar{H}|y_N\rangle = b_{N-1}|y_{N-1}\rangle + a_N|y_N\rangle + b_N|y_{N+1}\rangle$  аналогічним чином одержуємо елементи  $a_N = \langle y_N|\bar{H}|y_N\rangle$  і  $b_N = \|\bar{H}|y_N\rangle - b_{N-1}|y_{N-1}\rangle - a_N|y_N\rangle\| = \sqrt{(\bar{H}|y_N\rangle - b_{N-1}|y_{N-1}\rangle - a_N|y_N\rangle) \cdot (\bar{H}|y_N\rangle - b_{N-1}|y_{N-1}\rangle - a_N|y_N\rangle)}$ , а також базисний вектор  $|y_{N+1}\rangle = (\bar{H}|y_N\rangle - b_{N-1}|y_{N-1}\rangle - a_N|y_N\rangle)/b_N$ .

### A.3 Метод неперервних (ланцюгових) дробів

У цьому пункті додатку коротко описується рекурентний метод неперервних

(ланцюгових) дробів, яка слугує ефективним способом розрахунку першого діагонального елемента  $G_{11}$  Грінової функції

$$\bar{G} = (E\bar{I} - \bar{H}_{\text{tr}})^{-1}$$

без необхідності розрахунку всієї Грінової функції та усіх Гамільтоніанових власних значень і/або власних функцій. Застосування такого методу у фізиці твердого тіла й інших галузях науки застосовувалось і раніше (для тривимірних систем), втім для двовимірної системи такий алгоритм розвинуто вперше.

Розглянемо Гамільтоніанову матрицю тридіагональної форми (A.5). Позначимо через  $\lambda_i$  матричні елементи

$$\langle y_1 | \bar{G} | y_i \rangle: \lambda_i = G_{1i}.$$

З означення Грінової функції одержуємо

$$(E - a_i)\lambda_i - b_{i-1}\lambda_{i-1} - b_i\lambda_{i+1} = 0 \quad (2 \leq i \leq N-1). \quad (\text{A.6})$$

У випадку матриць скінченного розміру  $N \times N$  (A.5) остання рівність ( $i = N$ ) буде мати вигляд  $(E - a_N)\lambda_N - b_{N-1}\lambda_{N-1} - b_N\lambda_{N+1} = 0$ , а перша ( $i = 1$ ) —  $(E - a_1)\lambda_1 - b_1\lambda_2 = 1$ .

Виражаючи із рекурентного співвідношення (A.6) послідовно  $\lambda_N$  через  $\lambda_{N-1}$ ,  $\lambda_{N-1}$  через  $\lambda_{N-2}$  і так далі, одержуємо для матричного елемента Грінової функції вираз у вигляді ланцюгового дробу:

$$G_{11} = \frac{1}{E - a_1 - \frac{b_1^2}{E - a_2 - \frac{b_2^2}{\ddots \frac{b_M^2}{E - a_M - b_M^2 \Sigma(E)}}}}, \quad (\text{A.7})$$

де власна енергія  $\Sigma(E)$  підсумовує всі  $(N - M)$  невиключені (обірвані) члени ланцюгового дробу:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{E - a_M - \frac{b_M^2}{E - a_M - \frac{b_M^2}{\ddots}}} = \frac{1}{E - a_M - b_M^2 \Sigma(E)} \quad (\text{A.8})$$

та визначається розв'язуванням рівняння (A.8):



$$\Sigma(E) = \frac{E - a_M - i\sqrt{4b_M^2 - (E - a_M)^2}}{2b_M^2}, \quad (\text{A.9})$$

причому  $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$ , де  $E_{\min}$  і  $E_{\max}$  визначають спектр Гамільтоніана.

Число членів  $M$ , включених у ланцюговий дріб (A.7), залежить від конкретної задачі та визначається умовою збіжності дробу  $G_{11}$  (перевіркою на збіжність величин  $a_N$  і  $b_N$ ). Наприклад, в більшості дисертаційних розрахунків для Гамільтоніанової матриці розміром  $N \times N$  з  $N = 1,7 \cdot 10^6$  або  $6,8 \cdot 10^6$  достатньо вибирати  $M \approx 2000$  і 4000 відповідно.

#### A.4 Високоточний чисельний розв'язок рівняння Шредингера

У цьому пункті додатку представляється ефективний метод розв'язування рівняння Шредингера для еволюції у часі, що ґрунтується на розвиненні операторів часової еволюції в ряд за ортогональними Чебишовими поліномами.

Розглянемо Шредингерові рівняння з початковими умовами:

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t=0)\rangle = |\psi_0\rangle, \quad (\text{A.10})$$

де оператор Гамільтоніана  $\hat{H}$  не залежить від часу. Його формальний розв'язок виражається через оператор часової еволюції  $\bar{U}(t)$ :

$$|\psi(t)\rangle = \bar{U}(t)|\psi_0\rangle, \quad \bar{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\psi_0\rangle. \quad (\text{A.11})$$

Щоб розвинути  $\bar{U}(t)$  в ряд за Чебишовими поліномами  $T_n(x)$ , визначеними в інтервалі  $x \in [-1; 1]$ , перенормується Гамільтоніан  $\hat{H}$  таким чином, щоб його спектр лежав у вказаному вище інтервалі:

$$\hat{H}_{\text{norm}} = \frac{2\hat{H} - (E_{\max} + E_{\min})\bar{F}}{E_{\max} - E_{\min}}, \quad (\text{A.12})$$

де  $E_{\min}$  і  $E_{\max}$  — найбільше й найменше власні значення вихідного Гамільтоніана  $\hat{H}$ . ( $E_{\min}$  і  $E_{\max}$  оцінюються додатковими розрахунками без потреби визначення усіх власних значень оператора.)

Розкладаючи  $\overline{U}(t)$  в ряд за Чебишовими поліномами  $T_n(\overline{H}_{\text{norm}})$  з використанням їхніх основних властивостей, з (A.11) одержуємо:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t) |\Phi_n\rangle, \quad |\Phi_n\rangle \equiv T_n(\overline{H}_{\text{norm}}) |\psi_0\rangle, \quad (\text{A.13})$$

де функції (Чебишові стани)  $|\Phi_n\rangle$  визначаються із рекурентного співвідношення для Чебишових поліномів:

$$|\Phi_{n+1}\rangle \equiv T_{n+1}(\overline{H}_{\text{norm}}) |\psi_0\rangle = 2\overline{H}_{\text{norm}} |\Phi_n\rangle - |\Phi_{n-1}\rangle, \quad (\text{A.14})$$

причому перший Чебишовів стан визначається як  $|\Phi_0\rangle \equiv T_0(\overline{H}_{\text{norm}}) |\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle$ , а (Чебишові) коефіцієнти  $c_n(t)$ , які впливають на швидкість збіжності розвинення в ряд, визначаються через Бесселеві функції  $n$ -го роду  $J_n$  із використанням співвідношення ортогональності для Чебишових поліномів:

$$c_n(t) = 2e^{-i\frac{(E_{\text{max}}+E_{\text{min}})t}{2\hbar}} (-i)^n J_n\left(\frac{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}}{2\hbar} t\right). \quad (\text{A.15})$$

З плином часу  $t$  коефіцієнти розвинення  $c_n(t)$  експоненційно спадають. Це приводить до швидкої збіжності ряду (A.13) і, тим самим, робить Чебишовий метод розв'язання Шредингерового рівняння дуже ефектною для моделювання часової динаміки хвильового пакета. Число ітерацій  $n$  у розвиненні має лишати функцію  $|\psi(t)\rangle$  нормованою ( $\sum_i |\psi_i(t)|^2 = 1$ ) на всьому інтервалі розглядуваного часу. Зокрема, в дисертаційних розрахунках  $n = 10^4$  для  $3 \cdot 10^{-13}$  с = 300 фс.

## **A.5 Розмір початкового хвильового пакета та усереднення за реалізаціями конфігурацій дефектів**

За фіксованої концентрації дефектів (домішок) електропровідність є чутливою до реалізованої конфігурації їхнього (зокрема, випадкового) розподілу і може змінюватися при переході від одної (випадкової) реалізації розподілу домішок до іншої. Саме тому електропровідність слід усереднювати, виконуючи багато розрахунків для різних реалізацій фіксованого числа (вмісту) дефектів. В рамках формалізму Кубо–Грінвуда таке усереднення провідності можна здійснювати більш ефек-

тивним чином, збільшуючи розмір початкового випадкового стану хвильового електронного пакета без потреби багатьох розрахунків для різних реалізацій розподілу дефектів (причому як точкових, так і лінійних). В цьому пункті додатку демонструється, як можна ефективно й чутливо усереднювати електропровідність, змінюючи початковий розмір хвильового пакета.

Рисунок А.1 демонструє часову еволюцію двох хвильових пакетів, які в початковий момент часу (коли  $t \approx 0$ ) характеризуються станом  $|\psi_{\text{rnd}}\rangle$  (А.2) і мають різні розміри:  $m \times n = 170 \times 100$  (рис. А.1, а) і  $1020 \times 600$  (рис. А.1, з).

Поширенню хвильових пакетів на рис. А.1 відповідають часові еволюції коефіцієнтів дифузійності  $D(t)$ , яких розраховано для різних значень енергії електронів і подано на рис. А.2. Для хвильового пакета меншого розміру на часових залежностях  $D(t)$  спостерігаються флуктуації, спричинені інтерференцією в пакеті. Натомість для хвильового пакета більшого розміру ці флуктуації усереднюються, що приводить до гладких монотонних залежностей  $D(t)$  для всіх розглянутих енергій.

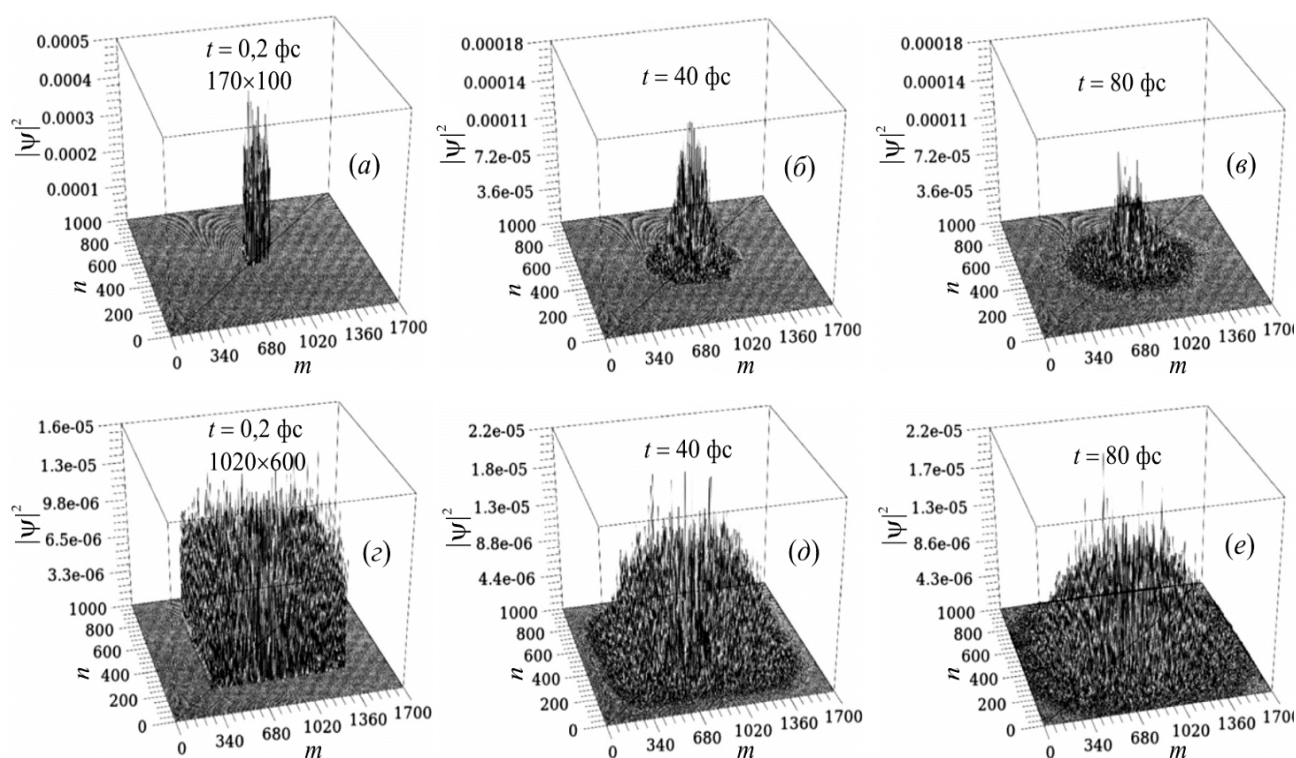


Рисунок А.1 — Візуалізація хвильового пакета в різні моменти часу під час його поширення по графену з 1% домішок. Початкові розміри хвильового пакета:  $170 \times 100$  (а–в) і  $1020 \times 600$  (з–е)

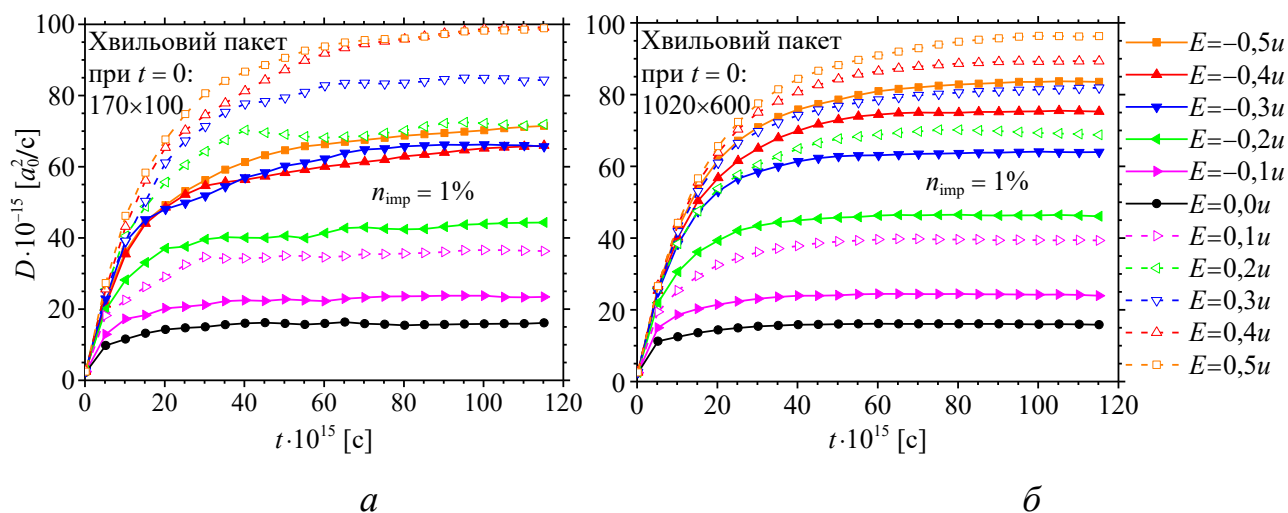


Рисунок А.2 — Часова еволюція коефіцієнта дифузійності  $D(t)$  в енергетичному інтервалі  $-0,5 \leq E/u \leq 0,5$  для хвильових пакетів на рис. А.1.

Властивості самоусереднення у часовій динаміці хвильових пакетів проявляються і в енергетичних (а тому й електронно-концентраційних) залежностях провідності  $\sigma = \sigma(E)$  ( $\sigma = \sigma(n_e)$ ). На рисунках А.3, а і б показано такі залежності для десятих різних випадкових розподілів точкових дефектів (концентрація яких однакова в усіх випадках). У випадку меншого хвильового пакета на кривих електропровідності спостерігаються істотні флуктуації (особливо для більших енергій),

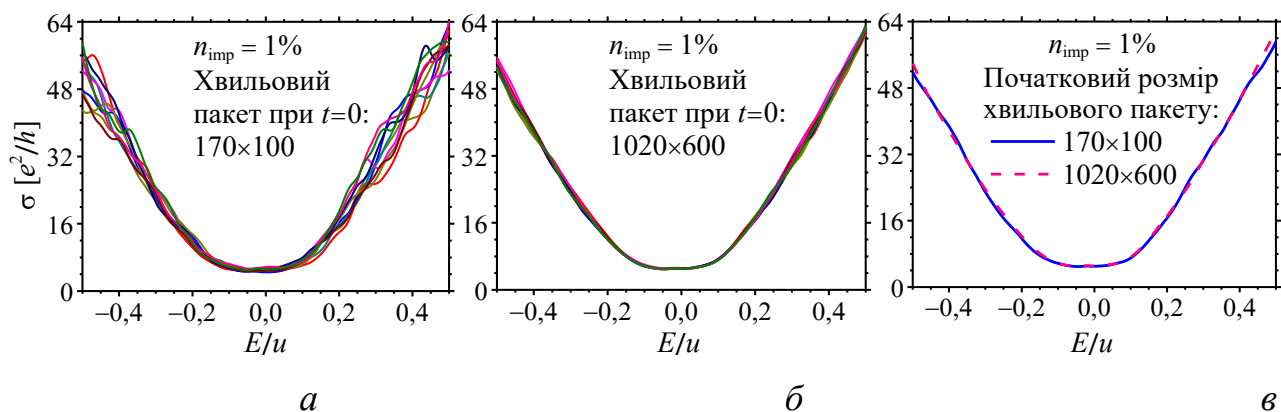


Рисунок А.3 — Енергетична залежність електропровідності графену з 1% домішок при поширенні у ньому хвильового пакета, зображеного на рис. А.1, протягом  $t = 80$  фс. Початкові розміри хвильового пакета:  $170 \times 100$  (а, в) і  $1020 \times 600$  (б, в). Криві на (в) усереднюють відповідні криві на (а) і (б), які відповідають десятих різним випадковим розподілам дефектів (домішок)

проте у випадку більшого хвильового пакета криві електропровідності практично збігаються. Важливо зазначити, що усереднені електропровідності є однаковими в обох випадках (рис. А.3, *в*).

Таким чином, в лівій частці дисертаційних розрахунків початковий розмір хвильового пакета вибирався достатньо великим (переважно  $1020 \times 600$ ) щоб позбутися потреби додаткового усереднення по реалізаціях дефектів. Однак в такому випадку важливо звернути увагу на очевидний факт. Хвильовий пакет більшого розміру звісно раніше досягне меж графенового зразка, аніж менший хвильовий пакет, що легко бачити з рис. А. 1, *д* і *е*. Тому розмір вибраного для комп'ютерних розрахунків графенового шару має бути достатньо великим, щоб коефіцієнт дифузійності  $D(t)$  (5.7) досягав свого максимального значення раніше, аніж хвильовий пакет сягав меж вибраного графенового зразка. В дисертаційних розрахунках такими зразками слугували графенові шари розміром від  $1700 \times 1000$  до  $4000 \times 2500$  вузлів (атомів), що відповідає площам у  $210 \times 210$  і  $500 \times 500$  нм<sup>2</sup> відповідно.