

## Бічні планарні діодні переходи на листі графену з різними областями функціоналізації

Р.М. Балабай, А.Г. Лубенець\*

Криворізький державний педагогічний університет, пр. Гагаріна, 54, 50086 Кривий Ріг, Україна

(Одержано 14.08.2017, опубліковано online 16.10.2017)

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини валентних та заборонених зон, заряди на атомних остовах, кулонівські потенціали вздовж обраних напрямків у бічних планарних переходах графен/графан, графен/флюорографан та графен/хлорографан. Зафіксовані області з різними величинами просторового заряду в бічних планарних переходах графен/графан, графен/флюорографан та графен/хлорографан, що є причиною виникнення на переходах потенціальних бар'єрів. Функціоналізація графену різними адсорбатами змінює рельєф розподілу кулонівського потенціалу з ізотропного на анізотропний. Найбільший скачок в рельєфі потенціалу зафіксований в планарному переході графен/графан. Визначені ширини заборонених зон бічних планарних переходів графен/графан, графен/флюорографан, графен/хлорографан, найбільше значення серед яких належить переходу графен/графан.

**Ключові слова:** Бічні планарні переходи, Графен, Графан, Флюорографан, Хлорографан, Розрахунки із перших принципів, Просторовий заряд, Густина електронних станів, Кулонівські потенціали.

DOI: [10.21272/jnep.9\(5\).05017](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05017)

PACS numbers: 73.40.Lq, 82.45.Mr

### 1. ВСТУП

Двовимірні (2D) матеріали є перспективними в якості нових базових блоків для приладів наноелектроніки. Для того, щоб використати їх унікальні властивості в реальних пристроях, вони повинні сполучатися з іншими атомними системами – з електродами або один з одним. Вертикальні гетероструктури із 2D-матеріалів традиційно привертають значну увагу, але недавні експериментальні успіхи викликали інтерес до бічних планарних 2D-переходів. Так, створені майже ідеальний бічний контакт графен/*h*-BN, бічні з'єднання 2D-діхалькогенідів перехідних металів, у яких відсутні проблеми механічно перенесених вертикальних гетеропереходів (обірвані зв'язки та адсорбати на межі розділу) [1]. У роботах [2-4] повідомлялося про епітаксіальне вирощування в два етапи бокового WSe<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> гетеропереходу, де край WSe<sub>2</sub> ініціює епітаксіальний ріст MoS<sub>2</sub>, незважаючи на велику невідповідність решіток. Процес епітаксіального зростання дає контрольований метод для отримання бічних гетеропереходів і кількісне розуміння їх електронних, електростатичних властивостей, можливостей легування та масштабування стають необхідними.

На відміну від традиційних об'ємних 3D-переходів, де врівноваженість носіїв досягається за рахунок локального перерозподілу заряду, в бічних 2D-переходах – вважають автори [1] – присутнє досить нелокалізоване перенесення заряду, що значно збільшує розмір переходу. При цьому для розгляду найпростіших моделей гетеропереходів двох металів з різними роботами виходу, металу з напівпровідником авторами [1] використовувався напівкласичний підхід з параметризованими модельними розподілами заряду, що дозволили аналітичне рішення рівняння Пуассона. Ними були визначені деякі тенденції в перерозподілі заряду і поведінці потенціалу

через бічні 2D-переходи та вказані відмінності від об'ємного випадку. Але для матеріалів з помірною концентрацією носіїв (напівпровідники, напівметали), напівкласичного підходу не достатньо для отримання потенціалу і густини заряду, що вимагає врахування конкретної атомістичної будови матеріалу. У роботі [5] з використанням теорії функціоналу електронної густини та функцій Гріна було виконане атомістичне моделювання переходів між нанотрубками із MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) та вуглецевими нанотрубками з метою вивчення особливостей таких переходів. Були визначені густини розподілів носіїв, ефективний потенціал, різниця електронної густини, функції локалізації електронів, електростатична різниця потенціалів, з яких встановлювалися діодні характеристики переходів. Підвищення якості та доступності експериментальних тестів спонукає теоретичні дослідження властивостей бічних переходів взагалі і конкретних гетероструктур, що утворені з відомих 2D матеріалів.

Нові 2D діодні структури повинні задовольняти конкретним вимогам практичного застосування. Для цього повинні бути наперед досліджені підходи до створення 2D планарних *p-n* переходів. У поточній роботі досліджувалися на атомарному рівні бічні переходи на основі графену з різними областями функціоналізації методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів на власному програмному коді [15-18]. Були обчислені просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини валентних та заборонених зон, кулонівські потенціали вздовж обраних напрямків досліджуваних структур, заряди на атомних остовах.

### 2. ОПИС МЕТОДІВ ТА ОБ'ЄКТІВ ОБЧИСЛЕНЬ

Результати були одержані за допомогою авторсько-

\* [krivoroganochka@gmail.com](mailto:krivoroganochka@gmail.com)

го програмного коду [15], що реалізує алгоритм квантової динаміки, якщо одночасно оптимізуються змінні електронної та ядерних підсистем багатоатомної структури, або алгоритм самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона-Шема в локальному наближенні, якщо визначаються тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Слідуючи Кону і Шему, електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормо-

ваних одночастинкових хвильових функцій:

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2. \quad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна-Оппенгеймера визначалася мінімумом енергетичного функціоналу по відношенню до хвильових функцій:

$$E[\{\psi_i\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(r) + U[\{n(r)\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}], \quad (2)$$

де  $R_j$  – координати атомних остовів,  $\alpha_v$  – всі можливі зовнішні впливи на систему.

У загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(r)} \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (3)$$

Розподіл електронів по енергіям отримувался шляхом числового обчислення похідної  $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N / \Delta E$ , де  $\Delta N$  – кількість дозволених станів,

що припадають на проміжок енергії  $\Delta E$ , із отриманого під час діагоналізації матриці Кона-Шема одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології функціонала електронної густини кількість зайнятих станів при  $T = 0$  К визначалися половиною кількістю електронів у атомному базисі (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

У розрахунках використовувався прийом побудови штучної суперрешітки, що надає можливість переходу в простір Фур'є. Тому в досліджувані атомні системи вводилася штучна трансляційна симетрія шляхом побудови суперрешітки з примітивною коміркою тетрагонального типу, атомний базис якої містить повну інформацію про систему.

Кулонівський потенціал в обраному напрямку розраховувався за формулою:

$$V_h(G) = \frac{4\pi e^2 \rho(G)}{G^2}, \quad (4)$$

де  $\rho(G)$  – Фур'є-компоненти електронної густини:

$$\rho(G) = \frac{2}{N_T} \sum_k \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{G'} b_j^*(k + G' + \alpha G) b_j(k + G'), \quad (5)$$

де  $j$  означає додавання по всім зайнятим станам,  $N_T$  – число операторів  $\alpha$  в точковій групі  $T$  і множник 2 враховує виродження по спіну. Розроблені атомні бази для всіх об'єктів обчислення мали симетрію, що містила в своїй точковій групі всього дві операції: тотожне та інверсне перетворення, яке забезпечує дійсність усіх отриманих величин.

Результатом розрахунків електронної структури

багатоатомної системи в межах теорії функціонала електронної густини є електронна густина (1), котра є неперервною величиною, нормованою на повну кількість електронів в системі – у нашому випадку на повну кількість електронів в одиничній комірці суперрешітки. Для оцінки перерозподілу електронного заряду між атомами розраховувався вираз в околі атома  $\alpha$  об'ємом  $V$ :

$$q_\alpha = Z_\alpha - \int_{V_\alpha} n(r) d^3. \quad (6)$$

Зміна електронних характеристик напівметалу графена досягається функціоналізацією, котра може бути виконана різними способами [6], один з яких полягає в адсорбції атомів або молекул. Залежно від міцності хімічного зв'язку розрізняють фізичну та хімічну адсорбцію. Фізична залишає структуру графена в практично незмінному вигляді, проте може викликати деякі тонкі електронні зміни. Хімічна, навпаки, супроводжується сильними ковалентними зв'язками між атомами карбону та адсорбата. Ці ковалентні зв'язки руйнують хімічну структуру в графені та спричиняють сильні структурні зміни.

До функціоналізованих графенових структур належать графан [6-9], флорографен [9-12], хлорографен [9, 13, 14], які мають подібну структуру. Графан – клас гідрогінезованих графенових структур, в якому кожен атом карбону графенового шару ковалентно пов'язаний з атомом гідрогену зв'язком типу  $sp^3$ . Графан може існувати в різних конфігураціях, серед найбільш відомих – «крісло», «човен», «стремено». Автори [6] стверджують, що найбільш стабільною є конфігурація «крісло», при якій атоми гідрогену поперемінно адсорбуються вище і нижче площини графена таким чином, що всі атоми карбону з однієї підгратки переміщуються вгору, в той час як атоми з іншої підгратки переміщуються вниз (рис. 1).

Флорографен і хлорографен мають аналогічну структуру та тип гібридизації [9]. Атомні структури графану, флорографену та хлорографену наводяться на рис. 1.

У табл. 1 наведені структурні параметри вуглецевих систем, де  $a_{cc}$  – довжина зв'язку між атомами  $C$ ,  $a_{cx}$  – довжина зв'язку між атомом  $C$  та адсорбатом,  $\alpha_c$  – кут між лініями зв'язку атомів  $C$ ,  $\delta$  – просідання відносно площини графену атомів  $C$  під впливом адсорбата [12, 13].

Для чисельного дослідження електронних властивостей бічних переходів на графені з різними областями функціоналізації розроблялись такі модельні об'єкти. Для відтворення нескінченних в площині

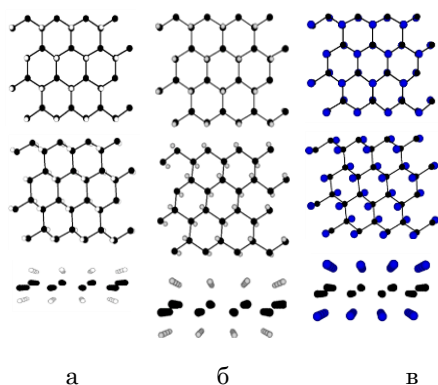


Рис. 1 – Атомні структури (а) графену, (б) флюорографену, (в) хлорографену (види з різних ракурсів)

Таблиця 1 – Структурні параметри вуглецевих систем

№	система (умовне позначення)	$a_{cc}$ , Å	$a_{ch}$ , Å	$\alpha_c$ , °	$\delta$ , Å
1	графен (С)	1,42	–	120	–
2	графан (СН)	1,52	1,12	112	0,45
3	флюорографен (СF)	1,55	1,37	111	0,49
4	хлорографен (СCl)	1,72	1,73	112	0,49

ХУ листів графену, графану, флюорографену, хлорографену були змодельовані примітивні комірки суперрешітки з такими параметрами та кількістю атомів у базисі: графен –  $a = 2,46$  Å,  $b = 4,26$  Å (4 атоми С у базисі); графан –  $a = 2,52$  Å,  $b = 4,56$  Å (4 атоми С та 4 атоми Н); флюорографен –  $a = 2,55$  Å,  $b = 4,65$  Å (4 атоми С та 4 атоми F); хлорографен –  $a = 2,85$  Å,  $b = 5,16$  Å (4 атоми С та 4 атоми Cl) (Рис. 3). Розміри примітивних комірок у напрямку  $Z$  вибиралися так, щоб уникнути взаємодії атомних площин, що транслюються в цьому напрямку. Моделі бічних контактів графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен представляли собою кінцеві об'єкти розмірами  $7,6 \times 10,1 \times 2,7$  (Å<sup>3</sup>),  $7,8 \times 10,2 \times 3,2$  (Å<sup>3</sup>),  $8,6 \times 11,4 \times 4,0$  (Å<sup>3</sup>) відповідно (рис. 4).

Обчислення проводилося тільки для Г-точки зони Бриллюена суперрешітки. У розрахунках розрізнялися такі об'єкти:

об'єкт 1: лист графену, умовне позначення (С), розмір комірки в напрямку  $Z$  складав  $c = 2,65$  Å;

об'єкт 2: лист графану, умовне позначення (СН), розмір комірки в напрямку  $Z$  складав  $c = 3,18$  Å;

об'єкт 3: лист флюорографену, умовне позначення (СF), розмір комірки в напрямку  $Z$  складав  $c = 3,70$  Å;

об'єкт 4: лист хлорографену, умовне позначення (СCl), розмір комірки в напрямку  $Z$  складав  $c = 4,76$  Å;

об'єкт 5: бічний планарний перехід графену та графану; умовне позначення (С/СН); розмір комірки  $a = 13,23$  Å;  $b = 10,58$  Å;  $c = 5,29$  Å; базис містив 48 атомів, з яких 32 атоми С та 16 атомів Н;

об'єкт 6: бічний планарний перехід графену та флюорографену; умовне позначення (С/СF); розмір комірки  $a = 13,76$  Å;  $b = 11,11$  Å;  $c = 6,88$  Å; базис мі-

тив 48 атомів, з яких 32 атоми С та 16 атомів F;

об'єкт 7: бічний планарний перехід графену та хлорографену; умовне позначення (С/СCl); розмір комірки  $a = 15,35$  Å;  $b = 12,70$  Å;  $c = 7,41$  Å; базис містив 48 атомів, з яких 32 атоми С та 16 атомів Cl.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Зміна гібридизації від  $sp^2$  до  $sp^3$  при функціоналізації графену була підтверджена отриманими просторовими розподілами густини валентних електронів, що зображені на рис. 2. Так, на рис. 2а розподіл густини – плоский, а на рис. 2б-г розподіл набуває тривимірних форм тетраедричної симетрії.

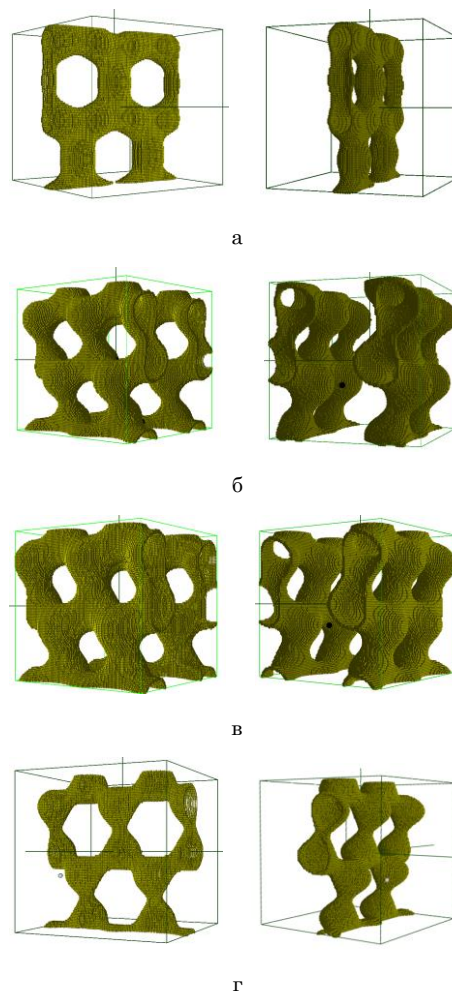


Рис. 2 – Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,5-0,6 від максимального у структурі: (а) графену з  $sp^2$ -гібридизацією атомів карбону; (б) графану, (в) флюорографену, (г) хлорографену з  $sp^3$ -гібридизацією атомів карбону

У бічних планарних переходах на основі графену оцінювалися перерозподіли заряду валентних електронів між атомними остовами вуглецю. У табл. 2 наведені числові значення електричних зарядів на атомних остовах С об'єктів 1-4, які оцінені за формулою (6) в сферичному об'ємі радіусом  $r = 0,79$  Å, що складає половину відстані  $a_{cc}$  (рис. 3), (довжини зв'язків С-С, С-Н, С-F, С-Cl див. в табл. 1). Заряди в таблицях наводяться згідно атомної системи оди-

ниць, що використовувалась в розрахунках, в якій заряд електрона дорівнює одиниці.

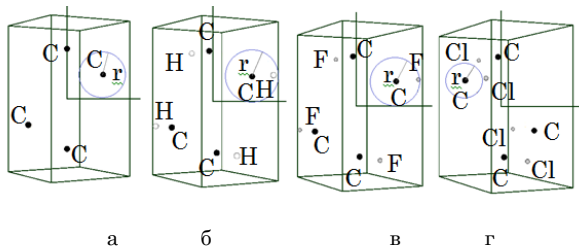


Рис. 3 – Комірки з атомним базисом: (а) графен, (б) графан, (в) флюорографен, (г) хлорографен

Таблиця 2 – Значення електричних зарядів на вуглецевих остовах об'єктів 1-4

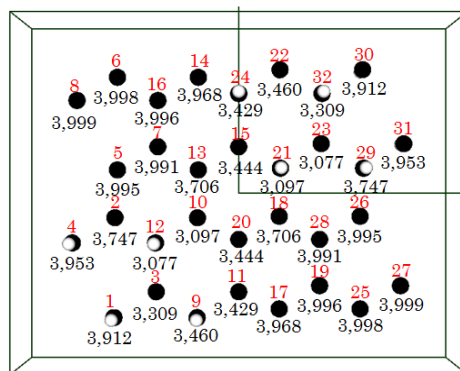
атом (C)	(C)	(CH)	(CF)	(CCl)
1	3,373	3,853	3,742	3,162
2	3,373	3,853	3,742	3,162
3	3,373	3,853	3,742	3,162
4	3,373	3,853	3,742	3,162

З рис. 3 та табл. 2 видно, що числові значення електричних зарядів об'єктів 1-4 однакові на всіх атомних остовах вуглецю нескінченних площин графену, графану, флюорографену та хлорографену. Просторові розподіли густини валентних електронів для об'єктів 1-4, що зображені на рис. 5, підтверджують цю однорідність.

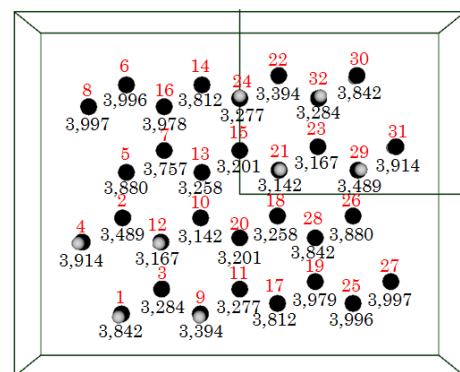
Інша ситуація з розподілами зарядів у моделях бічних переходів кінцевого розміру. Так, рис. 4 демонструє перерозподіл електричного заряду в об'єктах 5-7, що містять бічний планарний перехід між графеном та графаном, флюорографеном, хлорографеном відповідно. Цілими числами на рисунку вказані номери атомів С в межах базису, дійсними – заряди. Числові значення електричних зарядів для цих об'єктів наводяться в табл. 3.

З рис. 4 видно, що на стиках, тобто на границі розділу між областями графену та графану, графену та флюорографену, графену та хлорографену спостерігається різка зміна електричного заряду. Так, розглядаючи об'єкт 5 (див. рис. 4а), бачимо, що найбільше відрізняються значення електричного заряду між атомними остовами 7 і 12 (різниця зарядів на остовах 0,914), 23 і 28 (0,914), 10 і 13 (0,609), 18 і 21 (0,609), 2 і 5 (0,248), 26 і 29 (0,248), які розташовані обабіч границі розділу, що співпадає з віссю ОХ, та між атомами 13 і 21 (0,609), 10 і 18 (0,609), 14 і 22 (0,508), 9 і 17 (0,508), які розміщені обабіч границі розділу, яка співпадає з віссю ОУ. Заряди на атомних остовах 1, 4, 6, 8, 25, 27, 30, які обмежують систему загалом (є крайніми), не аналізувалися, так як дослідження були направлені на пошук перерозподілу заряду на контактних областях.

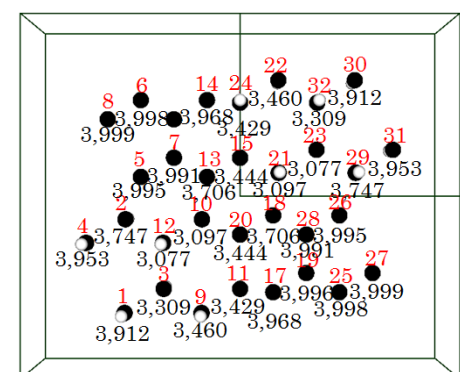
Помітні різниці електричного заряду на границі розділу були зафіксовані між атомними остовами об'єкту 6 (див. рис. 4б) в тих же позиціях, що й об'єкта 5: атомні остови 7 і 12 (різниця зарядів на остовах 0,590), 23 і 28 (0,590), 2 і 5 (0,391), 26 і 29 (0,391), 10 і 13 (0,116), 18 і 21 (0,116), які розташовані обабіч осі ОХ, та між атомними остовами 14 і 22 (0,418), 9 і 17 (0,418), 13 і 21 (0,116), 10 і 18 (0,116),



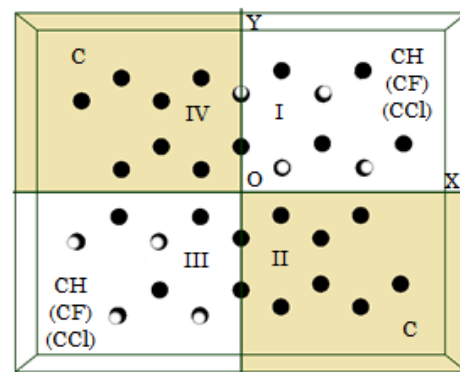
а



б



в



г

Рис. 4 – Комірки з атомним базисом та електричними зарядами: (а) графен/графан, (б) графен/флюорографен, (в) графен/хлорографен, (г) схема бічного планарного переходу



Таблиця 3 – Значення електричних зарядів на вуглецевих остовах об'єктів 5-7

атом	C/CH	C/CF	C/CCl
1	3,912	3,842	3,952
2	3,747	3,489	3,598
3	3,309	3,284	3,519
4	3,953	3,914	3,977
5	3,995	3,880	3,572
6	3,998	3,996	3,893
7	3,991	3,757	3,411
8	3,999	3,997	3,991
9	3,460	3,394	3,599
10	3,097	3,142	3,376
11	3,429	3,277	3,428
12	3,077	3,167	3,404
13	3,706	3,258	3,372
14	3,968	3,812	3,535
15	3,444	3,201	3,374
16	3,996	3,979	3,519
17	3,968	3,812	3,535
18	3,706	3,258	3,372
19	3,996	3,979	3,519
20	3,444	3,201	3,374
21	3,097	3,142	3,376
22	3,460	3,394	3,599
23	3,077	3,167	3,404
24	3,429	3,277	3,428
25	3,998	3,996	3,893
26	3,995	3,880	3,572
27	3,999	3,997	3,991
28	3,991	3,757	3,411
29	3,747	3,489	3,598
30	3,912	3,842	3,952
31	3,953	3,914	3,977
32	3,309	3,284	3,519

які розміщені обабіч осі ОУ. Так, різниця заряду між атомними остовами 7 і 12 та 23 і 28 в об'єкті 6 становить 65% від тієї ж різниці в об'єкті 5, для атомних остовів 2 і 5 та 26 і 29 – 158%, 10 і 13 та 18 і 21 – 19%, 14 і 22 та 9 і 17 – 82%, 13 і 21 та 10 і 18 – 19%. Функціоналізація ділянок графену воднем призводить до більшого перерозподілу заряду порівняно з їх функціоналізацією фтором, що спричиняє виникнення між ними потенціальних бар'єрів. Наявність таких бар'єрів підтверджується графіками розподілу кулонівських потенціалів, побудованих в різних напрямках бічного контакту (рис. 7, 8). Числові значення максимальних скачків наведені в табл. 4, 5.

На відміну від бічних контактів графен/графан та графен/флюорографен у контакті графен/хлорографен (об'єкт 7) не спостерігається значних перерозподілів електричного заряду на атомних остовах через границі розділу (див. рис. 4в), що свідчить про недоцільність такої функціоналізації ділянок графену для створення бічних планарних р-п переходів.

Що стосується просторових розподілів густини валентних електронів для бічних контактів графен/графан, графен/флюорографен та графен/хлорографен, що зображені на рис. 6, то вони демонструють області заряду більшої густини, що

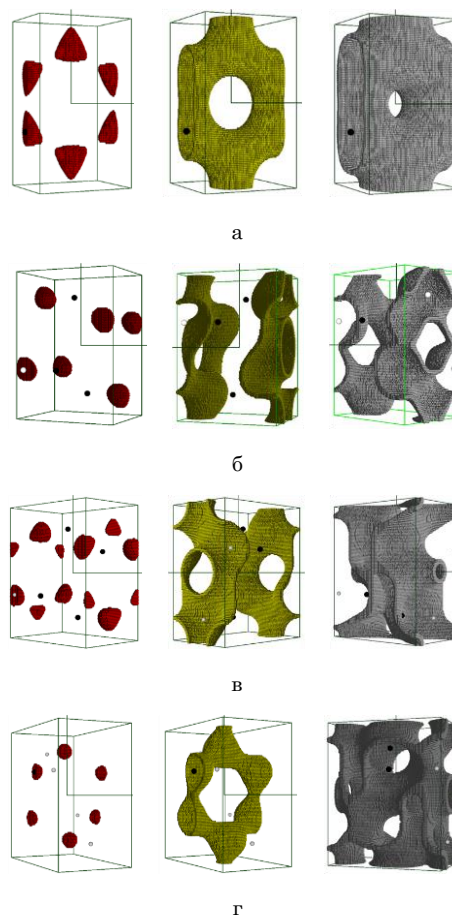


Рис. 5 – Просторові розподіли густини валентних електронів для ізоляційних 0,9-1,0; 0,5-0,6; 0,1-0,2 від максимального (зліва направо): (а) у плоскій структурі графену з  $sp^2$ -гібридизацією атомів карбону; (б) у структурі графану, (в) флюорографену, (г) хлорографену з  $sp^3$ -гібридизацією атомів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

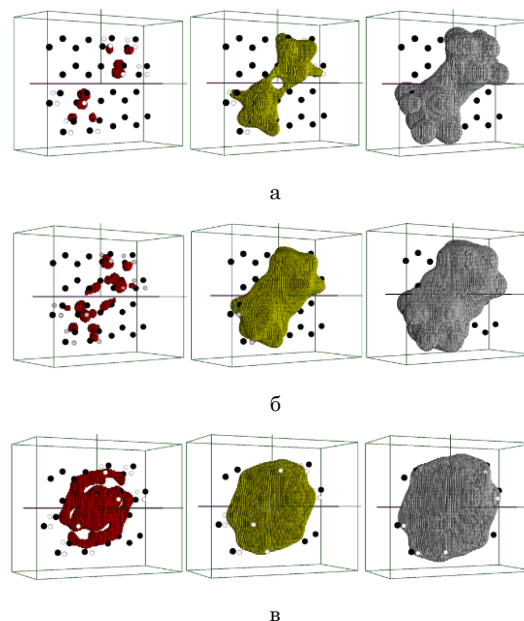


Рис. 6 – Просторові розподіли густини валентних електронів для ізоляційних 0,9-1,0; 0,5-0,6; 0,1-0,2 від максимального (зліва направо) у структурі бічних планарних переходів з  $sp^3$ -гібридизацією атомів карбону: (а) графен/графан; (б) графен/флюорографен; (в) графен/хлорографен

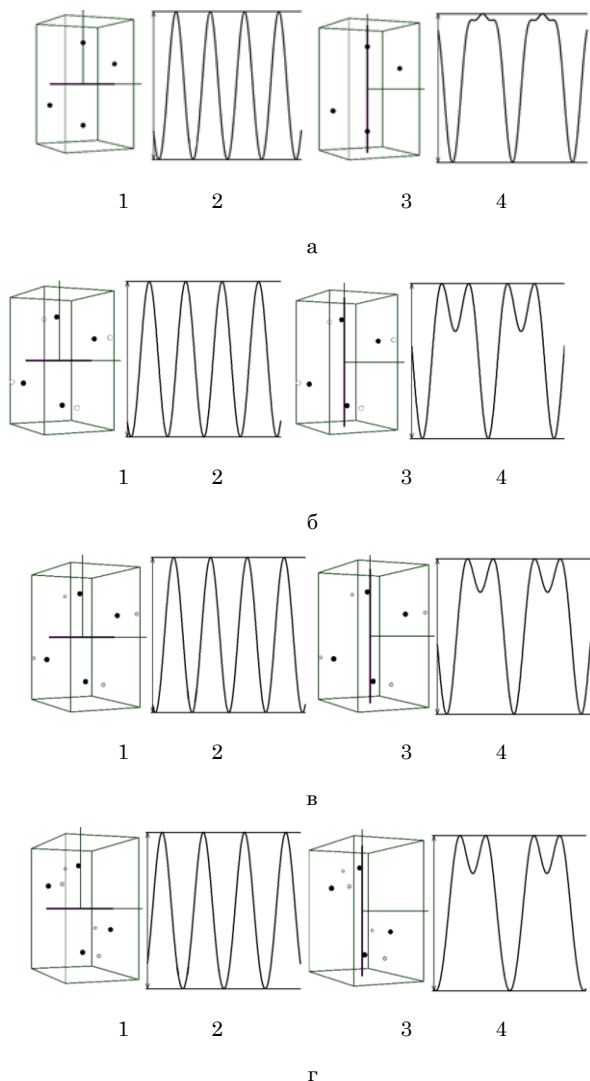


Рис. 7 – Напрямок розрахунку кулонівського потенціалу в межах фрагменту (1, 3) та його значення (2, 4) для (а) графену; (б) графтану; (в) флюорографену; (г) хлорографену

формуються на ділянках графтану і флюорографену в порівнянні з ділянками графену.

У табл. 4 приведені максимальні скачки в розподілі кулонівських потенціалів в обраних напрямках у межах об'єктів 1-4.

Таблиця 4 – Максимальні скачки в розподілі кулонівських потенціалів в обраних напрямках у межах об'єктів 1-4

напрямок	(C)	(CH)	(CF)	(CCl)
OX	0,1228	0,0054	0,0097	0,0479
OY	0,1228	0,0078	0,0128	0,0634

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

напрямок	(C/CH)	(C/CF)	(C/CCl)
OX	0,1235	0,1126	0,1168
OY	0,0652	0,0696	0,0827
діагональ (II і IV)	0,1339	0,1234	0,1294
діагональ (I і III)	0,1516	0,1234	0,1294

З табл. 4 видно, що рельєф розподілу кулонівського потенціалу в листі графену однаковий в обох

напрямокках (OX і OY) – ізотропний. Після функціоналізації графену різними адсорбатами рельєф розподілу стає нерівномірним – анізотропним.

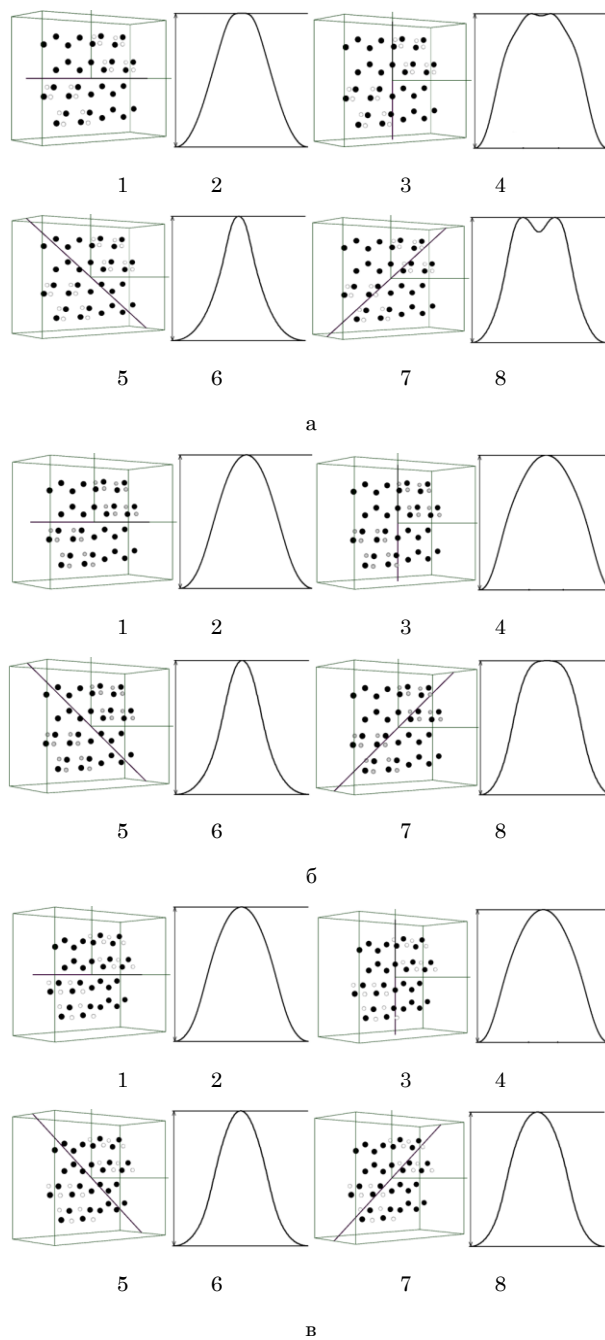


Рис. 8 – Напрямок розрахунку кулонівського потенціалу в межах бічних планарних переходів: (а) графен/графтан, (б) графен/флюорографен, (в) графен/хлорографен (1, 3, 5, 7) та їх значення (2, 4, 6, 8) відповідно

В табл. 5 приведені максимальні скачки в розподілі кулонівських потенціалів в обраних напрямках для об'єктів 5-7.

Ці дані свідчать, що найбільший скачок потенціалу на границі розділу має планарний перехід графен/графтан у напрямку діагоналі, яка проходить крізь ділянки I і III (див. рис. 4г), і складає 0,1516 а.о./електрон. (рис. 8а (7, 8)). Також значні скачки потенціалів має перехід гра-

фен/флюорографен у напрямках діагоналей – 0,1234 а.о./ел. (рис. 8б (5-8)). Слід зауважити, що скачки в рельєфі розподілу потенціалів бічних планарних переходів значно більші від скачків в рельєфі нескінченних листів графану, флюорографену, хлорографену (див. табл. 4).

У табл. 6 приведені дані щодо ширини валентних та заборонених зон названих об'єктів, які подані в а.о./комірку та а.о./електрон.

**Таблиця 6** – Ширина валентних і заборонених зон об'єктів 1-7

№	Об'єкт	Ширина валентної зони		Ширина забороненої зони	
		а.о./ком.	а.о./ел.	а.о./ком.	а.о./ел.
1	(C)	1,580	0,099	0,000	0,0000
2	(CH)	11,650	0,583	0,140	0,0070
3	(CF)	9,890	0,225	0,010	0,0002
4	(CCl)	4,040	0,092	0,050	0,0011
5	(C/CH)	44,190	0,307	0,370	0,0026
6	(C/CF)	56,380	0,235	0,090	0,0004
7	(C/CCl)	58,710	0,245	0,380	0,0016

З табл. 6 видно, що графен має нульову ширину забороненої зони. Після його функціоналізації атомами водню, фтору та хлору ширина забороненої зони збільшується. Аналізуючи об'єкти 1-4 (нескінченні листи) бачимо, що ширина забороненої зони графану є максимальною і дорівнює 0,007 а.о./ел., для листа хлорографену вона складає 0,0011 а.о./ел., для листа флюорографену – 0,0002 а.о./ел. Серед об'єктів 5-7 (бічні планарні переходи) найбільшу ширину забороненої зони має перехід графен/графан – 0,0026 а.о./ел., перехід графен/хлорографен – 0,0016 а.о./ел., перехід графен/флюорографен має найменшу ширину забороненої зони – 0,0004 а.о./ел.

Що стосується ширини валентної зони, найбільше із отриманих значень належить графану в порівнянні з флюорографеном та хлорографеном. Хоча при цьому валентна зона графану містить стани всього для 20-ти електронів на комірку, тоді як у флюорографені та хлорографені – для 44-х.

#### 4. ВИСНОВКИ

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів були отримані просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини заборонених зон, заряди на атомних остовах. кулонівські потенціали вздовж обраних напрямків у бічних планарних переходах графен/графан, графен/флюорографен та графен/хлорографен.

Із аналізу карт просторових розподілів густини валентних електронів та зарядів на атомних остовах в бічних планарних переходах графен/графан та графен/флюорографен зафіксована значна зміна електричного заряду на границі розділу.

У площині бічного планарного переходу формуються області з різною концентрацією електронної густини, що спричиняє виникнення між ними потенціальних бар'єрів.

У бічному планарному переході графен/хлорографен не спостерігалася значна зміна електричного заряду, що свідчить про недоцільність такого поєднання структури при створенні бічних планарних *p-n* переходів.

Встановлено, що рельєф розподілу кулонівського потенціалу листа графену ізотропний в напрямках *OX* і *OY*. Після функціоналізації графену різними адсорбатами розподіл стає анізотропним. Найбільший скачок потенціалу має планарний перехід графен/графан у напрямку діагоналі, яка проходить крізь I і III чверть. Значні скачки потенціалів мають переходи графен/флюорографен, графен/хлорографен в діагональних напрямках та графен/графан в напрямку вісі *OX*. Зауважено, що скачки потенціалу бічних планарних переходів значно більші від скачків потенціалу нескінченних листів графану, флюорографену, хлорографену.

Показано, що при функціоналізації графену атомами водню, фтору та хлору ширина забороненої зони збільшується. Серед об'єктів 1-4 (графен, графан, флюорографен, хлорографен) ширина забороненої зони графану є максимальною. Поміж об'єктів 5-7 (бічні планарні переходи графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен) найбільшу ширину забороненої зони має перехід графен/графан.

### Боковые планарные диодные переходы на листе графена с различными областями функционализации

Р.М. Балабай, А.Г. Лубенец

Криворожский государственный педагогический университет, пр. Гагарина, 54, 50086 Кривой Рог, Украина

Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов получены пространственные распределения плотности валентных электронов, плотности электронных состояний, ширины валентных и запрещенных зон, заряды на атомных остовах, кулоновские потенциалы вдоль выбранных направлений в боковых планарных переходах графен/графан, графен/флюорографен и графен/хлорографен. Зафиксированы области с различными величинами пространственного заряда в боковых планарных переходах графен/графан, графен/флюорографен и графен/хлорографен, что является причиной возникновения на переходах потенциальных барьеров. Функционализация графена различными адсорбатами меняет рельеф распределения кулоновского потенциала с изотропного на анизотропный. Наибольший скачок в рельефе потенциала зафиксирован в планарном переходе графен/графан. Определены ширины запрещенных зон боковых планарных переходов графен/графан, графен/флюорографен, графен/хлорографен, наибольшее значение среди которых принадлежит переходу графен/графан.

**Ключевые слова:** Боковые планарные переходы, Графен, Графан, Флюорографен, Хлорографен, Расчеты из первых принципов, Пространственный заряд, Плотности электронных состояний, Кулоновские потенциалы.

## Lateral Junctions Based on Graphene with Different Doping Regions

R.M. Balabai, A.G. Lubenets

*Kryvyi Rih State Pedagogical University, 54, Gagarin Ave., 50086 Kryvyi Rih, Ukraine*

The valence electron density spatial distribution, the densities of electron states, the widths of valence and gap bands, the charges on core regions, the Coulomb potentials along the chosen directions of the lateral junctions of graphene/graphane, graphene/fluorographene and graphene/chlorographene, have been calculated in the framework of the density functional and ab initio pseudopotential theories. The considerable change of the electric charge has been fixed on the boundary of division in the planes of lateral junctions of graphene/graphane and graphene/fluorographene, which causes the appearance of the potential barriers on the boundary. After graphene being functionalized with different adsorbates, the relief of the Coulomb potential distribution turns from isotropic into anisotropic. The planar junction of graphene/graphane has the biggest leap in the potential relief. The biggest width of gaps of lateral planar junctions of graphene/graphane, graphene/fluorographene, graphene/chlorographene is that of graphene/graphane lateral junction.

**Keywords:** Lateral planar junctions, Graphene, Graphane, Fluorographene, Chlorographene, Calculations from the first principles, Spatial charge, Density of electronic states, Coulomb potentials.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Yu, A. Katana, B.I. Yakobson, *Nano Lett.* **16** No 8, 5032 (2016).
2. X. Zhou, Q. Zhang, L. Gan., H. Li., T. Zhai, *Adv. Sci.* **3**, 1600177 (2016).
3. Y. He, S. Lei, Z. Zhang, Z. Jin, W. Zhou, Y. Yang, X. Wang, R. Vajtai, N.J. Halas, B. Li, E. Xie, P. Ajayan, *Adv. Mater.* **28**, 5426 (2016).
4. C. Xie, C.H. Mak, F. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1603886 (2016).
5. A. Sengupta, *Appl. Phys. A.* **123**, 227 (2017).
6. H. Sahin, O. Leenaerts, S.K. Singh, F.M. Peeters, [arxiv.org/abs/1502.05804v1](http://arxiv.org/abs/1502.05804v1).
7. C. Zhou, J. Lou, J. Wang, Q. Yang, C. Liu, D. Huang, T. Zhu, *Nanos. Res. Lett.* **9**, 26 (2014).
8. J.J. Hernandez Rosas, R.E. Escobedo-Morales, Ernesto Chigo Anotá, *J. Mol. Model.* **17**, 1133 (2011).
9. F. Karlicky, M. Otyepka, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4155 (2013).
10. D.K. Samarakoon, Z. Chen, C. Nicolas, X.Q. Wang, *Small.* **7** No 7, 965 (2011).
11. O. Leenaerts, H. Peelaers, A.D. Hernandez-Nieves, B. Partoens, F.M. Peeters, *Phys. Rev. B* **82**, 195436 (2010).
12. H. Sahin, M. Topsakal, S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **83**, 115432 (2011).
13. H. Sahin, S. Ciraci, *J. Phys. Chem.* **116**, 24075 (2012).
14. B. Li, L. Zhou, D. Wu, H. Peng, K. Yan, Y. Zhou, Z. Liu, *ACS NANO* **5** No 7, 5957 (2011).
15. Ab initio calculation [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.
16. R.M. Balabai, H.N. Chernikova, *Appl. Phys. A.* **116** No 2, 649 (2014).
17. R.M. Balabai, D.Yu. Gritsulia, V.G. Litovchenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **8** No 2, 02007 (2016).
18. R.M. Balabai, A.V. Zdeschyts, A.G. Lubenets, *Molec. Cryst. Liquid Cryst.* **639**, 39 (2016).