

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,
ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Աղամայյան Միշա Արթուրի

ՆՈՐ ԵՐԿՉԱՓ ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂԻ ՔԱԼԿՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ
ՀԱՇՎԱՐԿԱՅԻՆ ՈՐՈՆՈՒՄԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ՍԱՐՔԵՐՈՒՄ
ԿԻՐԱՌՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա.04.10 – «Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա» մասնագիտությամբ
ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական
աստիճանի հայցման համար

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ - 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА РА

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Миша Агамалян Артурович

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОИСК НОВЫХ ДВУМЕРНЫХ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
СВОЙСТВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
УСТРОЙСТВАХ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.10 – “Физика
полупроводников”

ЕРЕВАН – 2022

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երեւանի Պետական Համալսարանում (ԵՊՀ):

Գիտական ղեկավար՝ **Ֆ.Վ.գ դ., պրոֆեսոր Վլադիմիր Միքայելի Հարությունյան**

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ **Ֆ.Վ.գ դ., պրոֆեսոր Ստեփան Գրիգորի Պետրոսյան**
Ֆ.Վ.գ թ., դոցենտ Դավիթ Բորիսի Հայրապետյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ **Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան**

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2022թ. հուլիսի 13-ին՝ ժամը 12:00-ին, Երևանի պետական համալսարանի ֆիզիկայի 049 մասնագիտական խորհրդի նիստում (հասցե՝ 0025, ք. Երևան, Ա. Մանուկյան փ. 1):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2022թ.-ի հունիսի 3-ին:

049 մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար՝  **Ֆ.Վ.գ թ., դոցենտ Վիտալի Պետրոսի Քալանթարյան**

Тема диссертации утверждена в Ереванском государственном университете (ЕГУ).

Научный руководитель: **д.ф.-м. н., профессор Владимир Михайлович Арутюнян**

Официальные оппоненты: **д.ф.-м. н., профессор Степан Григорьевич Петросян**
к.ф.-м. н., доцент Давид Борисович Айрапетян

Ведущая организация: **Национальный Политехнический Университет Армении**

Защита диссертации состоится 13-го июля 2022 г. в 12:00 часов на заседании специализированного совета 049 по физике при Ереванском государственном университете (адрес: 0025, г. Ереван, ул. А. Манукяна, 1).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЕГУ.

Автореферат разослан 3-го июня 2022 г.

Ученый секретарь специализированного совета,  **к.ф.-м. н., доцент Виталий Петросович Калантарян**

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՆՎԱՐԱԳԻՐ

Թեմայի արդիականությունը

Գրաֆենի սինթեզումից և փորձարարական մեթոդներով դրա հատկությունների ուսումնասիրությունից հետո, ցածր չափային նյութերի նկատմամբ հետաքրքրությունը սկսեց մեծ տեմպերով աճել: Գրաֆենի հայտնաբերումից հետո հետո մեծ քանակի տարբեր երկչափ նյութեր փորձնականորեն սինթեզվել և ուսումնասիրվել են: Երկչափ նյութերից ամենաշատ ուսումնասիրվածներից են VI խմբի անցումային մետաղի քալկոգենիդները (ԱՄՔ): Դրանց քիմիական և կառուցվածքային բազմազանությունը և արտասովոր ֆիզիկական հատկությունները, մեծ հետաքրքրություն են առաջացնում գիտության և տեխնոլոգիայի համար: ԱՄՔ-ները հարմար են գիտության մեջ հիմնարար հետազոտությունների, ինչպես նաև բարձրակարգ էլեկտրոնիկայի, սպինտրոնիկայի, օպտոէլեկտրոնիկայի, էներգիայի հավաքման, ճկուն էլեկտրոնիկայի, ԴՆԹ-ի սեկվանավորման և անհատականացված բժշկության մեջ կիրառությունների համար՝ շնորհիվ դրանց նանոմետրական հաստության, ուժեղ սպին-օրբիտալային փոխազդեցության, բարենպաստ էլեկտրոնային և մեխանիկական հատկությունների:

ԱՄՔ-ները կարող են հաղես գալ բազմաթիվ տարբեր հատկություններով օժտված պոլիմորֆների տեսքով՝ ինչպես օրինակ, H, T', T'', T''' և մի շարք նոր բացահայտված կառուցվածքներով: Քանի որ ԱՄՔ-ների այս բազմազան պոլիմորֆները, բացի կառուցվածքից, տարբերվում են նաև ֆիզիկական հատկություններով, արդիական է դրանց բոլոր հնարավոր կայուն կառուցվածքների որոնումը և հատկությունների ուսումնասիրումը, ինչպես հիմնանար գիտության այնպես էլ տեխնոլոգիապես կարևոր կիրառությունների համար նոր նյութեր առաջարկելու տեսանկյունից: Բացի այդ, գրականության մեջ հաղորդվում են նոր ստեխիոմետրիաներ և կառուցվածքներ, որոնք դեռևս բավարար չափով ուսումնասիրված չեն: Այդ կառուցվածքների հատկությունների ուսումնասիրումը նույն պես արդիական խնդիր է, քանի որ ունենալով բոլոր հայտնի կառուցվածքների հատկությունները, կարող ենք ավելի ընդհանուր եզրահանգումներ անել, ինչպես նաև առաջարկել նոր նյութեր տեխնոլոգիայի կարևոր ոլորտների համար:

Ի տարբերություն փորձնական եղանակներով նոր նյութերի հայտնաբերման մեթոդների, ժամանակակից հաշվողական մեթոդները թույլ են տալիս էֆեկտիվորեն և արագ ուսումնասիրել և գտնել բոլոր կայուն նյութերը տվյալ համակարգում: Տեսականորեն կանխագուշակված կառուցվածքները, հետագայում կարող են սինթեզվել և ուսումնասիրվել փորձի միջոցով:

Այսպիսով աշխատանքում էվոլյուցիոն USPEX ալգորիթմի միջոցով կատարվել է կայուն բյուրեղական կառուցվածքների որոնում Mo-S, W-S, W-Se, W-Te, V-S երկչափ անցումային մետաղ քալկոգենիդների համակարգներում: Ստացված կայուն նյութերի, ինչպես նաև նախկինում հայտնաբերված նոր ԱՄՔ-ների համար ուսումնասիրվել են դրանց գոտիական կառուցվածքը, թերմոէլեկտրիկ և օպտիկական հատկությունները, ինչպես նաև գնահատվել է դրանց կիրառության հնարավորությունը կիսահաղորդչային գազային և ազոտական հիմքերի տվիչներում:

Ատենախոսության նպատակը

Ատենախոսության հիմնական նպատակները հետևյալն են .

- Էվոլյուցիոն բյուրեղական կառուցվածքի կանխագուշակման մեթոդով որոնել նոր կայուն Mo, W և V-երի քալկոգենիդների երկչափ միացություններ :
- Ֆոնոնների դիսպերսիոն կորերի միջոցով ուսումնասիրել նոր կանխագուշակված M_4X_4 և M_5X_2 ($M=Mo, W, X=S, Se$) ստեխիոմետրիաներիայով նյութերի դինամիկ կայունությունը:
- Հաշվարկել հայտնի M_4X_4 , M_5X_2 , և M_2X_3 ԱՄՔ-ների ($M=Mo, W, X=S, Se$), ինչպես նաև էվոլյուցիոն ալգորիթմով կանխագուշակված նոր նյութերի էլեկտրական և օպտիկական հատկությունները:
- Ուսումնասիրել հայտնի և նոր նյութերի կիրառելիությունը որպես ակտիվ կոմպոնենտ կիսահաղորդչային գազային սենսորներում և բիոսենսորներում:

Գիտական նորույթը

- Mo-S, W-S, W-Te և V-S քիմիական համակարգերում հայտնաբերվել են նոր երկչափ ԱՄՔ-ներ՝ օգտագործելով էվոլյուցիոն բյուրեղային կառուցվածքի կանխատեսման USPEX մեթոդը: Ֆոնոնների դիսպերսիոն կորերը վերլուծելով ուսումնասիրվել է նոր կանխատեսված նյութերի դինամիկ կայունությունը: Ab-initio մոլեկուլային դինամիկայի հաշվարկները օգտագործվել են նոր V_3S_4 միացության կայունությունը 300Կ, 500Կ և 700Կ ջերմաստիճաններում ուսումնասիրելու համար:
- M_4X_4 և M_5X_2 ստեխիոմետրիաներով ($M=Mo, W, X=S, Se$) նյութերի դինամիկ կայունությունը որոշելու համար վերլուծվել են ֆոնոնների դիսպերսիոն կորերը: Այս նյութերը հայտնի էին գրականությունից, սակայն դրանցից միայն մի ենթախումբ է հետազոտվել ֆոնոնների հաշվարկի միջոցով:

- Նոր երկչափ ԱՄՔ-ների համար հաշվարկվել են գոտիական կառուցվածքները, Ձեռքբեկի գործակիցները, ջերմաէլեկտրական հզորության գործակիցը, հաճությունից կախված դիէլեկտրական թենզորը և լույսի կլանման սպեկտրը:
- Խտության ֆունկցիոնալի տեսության հաշվարկների միջոցով ուսումնասիրվել է հայտնի գազերի մոլեկուլների և նոր երկչափ ԱՄՔ-ների փոխազդեցությունը: Ուսումնասիրված նյութերի կիրառությունը գազային սենսորներում գնահատելու համար վերլուծվել են ադսորբցիայի էներգիաները, էլեկտրական հաղորդականությունը, էլեկտրոնային վիճակների խտությունները և լիցքի փոխանակումը մոլեկուլի և նյութի միջև:
- Հետազոտվել է ԴՆԹ-ի և ՌՆԹ-ի ազոտային հիմքերի ադսորբցիաները նոր երկչափ ԱՄՔ-ների մակերևույթների՝ զգայուն և ընտրողունակ սենսորներում կիրառության հնարավորությունը գնահատելու համար:

Կիրառական նշանակությունը

Ինչպես ցույց է տրվել նախորդ հետազոտություններում, նոր երկչափ ԱՄՔ-ների ուսումնասիրությունը կարող է նորարարական և խոստումնալից նյութեր առաջարկել տարբեր տեխնիկական ոլորտներում կիրառության համար: Այս աշխատանքում, մասնավորապես, ցույց է տրվել, որ W_3S_5 -ը նոր կիսահաղորդչային նյութ է՝ զգալիորեն մեծ Ձեռքբեկի գործակիցի արժեքով, որը կարևոր է ջերմաէլեկտրական սարքերում կիրառության համար: Նոր կանխագուշակված V_3S_4 նյութը, կարող է օգտագործվել սպինտրոնիկայում և կիսահաղորդչային գազային տվիչներում՝ NO և NO_2 գազերը հայտնաբերելու համար: Mo_5S_4 -ը նոր մետաղական երկչափ նյութ է, որի նմանությունը $H-MoS_2$ -ի բյուրեղական ցանցին հնարավորություն է ստեղծում այդ հետերոկառուցվածները կիրառել նանոէլեկտրոնիկայի սարքերում: NO -ի ադսորբցիայի ժամանակ նոր W_5Te_2 միաշերտը ցուցադրում է հաղորդականության ընտրողական փոփոխություն, ինչի շնորհիվ այն կարող է կիրառվել կիսահաղորդչային գազային սենսորներում: Ուսումնասիրվել է նաև երկչափ ԱՄՔ-ների, որպես ազոտական հիմքերի ընտրողական դետեկտորներ կիրառման հնարավորությունները: Հետազոտված նյութերի մեծ քանակությունը և ուսումնասիրված հատկությունների բազմազանությունը հնարավորություն են տալիս հեշտությամբ համեմատել տարբեր ԱՄՔ-ները էլեկտրոնիկայում, օպտոէլեկտրոնիկայում և քիմիական տվիչներում կիրառությունների համար:

Գիտական դրույթները

- Հետազոտված M_4X_4 և M_5X_2 ($M=Mo, W, X=S, Se$) ստիქսիոմետրիայով բոլոր նյութերը դինամիկորեն կայուն են և իրենց ֆոնոնների դիսպերսիոն կորերում չունեն կեղծ հաճախականություններ:
- Mo_5S_4 -ը, Mo_3S_4 -ը, W_3S_5 -ը, W_5Te_2 -ը, և V_3S_4 -ը հայտնաբերված նոր երկչափ կայուն նյութերն են $Mo-S$, $W-S$, $W-Se$, $W-Te$, և $V-S$ քիմիական համակարգերում:
- Mo_5S_4 -ը և Mo_3S_4 -ը մետաղներ են, իսկ W_3S_5 -ը, W_5Te_2 -ը և V_3S_4 -ը՝ նեղ արգելված գոտու լայնությամբ կիսահաղորդիչներ: V_3S_4 -ը նաև մագնիսական է: W_3S_5 -ը ունի Ջեյքոբսի գործակցի համեմատաբար բարձր արժեք:
- Ադսորբացված գազի մոլեկուլների հետ ուսումնասիրված կիսահաղորդչային երկչափ անցումային մետաղ քալկոգենիդների փոխազդեցությունները հիմնականում ունեն Վան դեր Վաալսյան բնույթ:
- Ադսորբված NO -ի առկայության դեպքում $H-WS_2$ -ի և W_5Te_2 -ի արգելված գոտում առաջանում են նոր վիճակներ: O_2 մոլեկուլի առկայության դեպքում նոր վիճակներ են առաջանում Mo_2Se_3 -ի արգելված գոտում, իսկ NO_2 -ի առկայության դեպքում՝ V_3S_4 -ի արգելված գոտում:
- $H-MoS_2$ -ը և $H-WS_2$ -ը ունեն բարձր զգայնություն գուանիլի և ցիտոզիլի, իսկ V_3S_4 -ը՝ դիտարկված բոլոր ազոտական հիմքերի նկատմամբ: $H-MoS_2$ -ի և $H-WS_2$ -ի դեպքերում զգայնությունը ընտրողական է, իսկ V_3S_4 -ի դեպքում միատեսակ է բոլոր ազոտական հիմքերի համար:

Տպագրություններ

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրված են 5 գիտական հոդվածներում՝

1. Sukhanova, E. V., A. G., Kvashnin, L. A., Bereznikova, H. A., Zakaryan, M. A., Aghamalyan, D. G., Kvashnin, and Z. I., Popov. "2D-Mo3S4 phase as promising contact for MoS2". Applied Surface Science 589 (2022): 152971.
2. Chepkasov, Ilya V., Ekaterina V., Sukhanova, Alexander G., Kvashnin, Hayk A., Zakaryan, Misha A., Aghamalyan, Yevgeni Sh., Mamasakhlisov, Anton M., Manakhov, Zakhar I., Popov, and Dmitry G., Kvashnin. "Computational Design of Gas Sensors Based on V3S4 Monolayer". Nanomaterials 12, no.5 (2022): 774.
3. Aghamalyan, M A, V M, Aroutiounian, E V, Sukhanova, A G, Kvashnin, Z I, Popov, and A A, Zakaryan. "Adsorption of Hydrogen Peroxide on Two-Dimensional Transition Metal Chalcogenides". Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) 57, no.2 (2022): 170–173.

4. Sukhanova, E V, A G, Kvashnin, M A, Agamalyan, H A, Zakaryan, and Z I, Popov. "Map of Two-Dimensional Tungsten Chalcogenide Compounds (W-S, W-Se, W-Te) Based on USPEX Evolutionary Search". JETP Letters 115, no.5 (2022): 292-296
5. Aghamalyan, M.A. "Investigation of Carbon Dioxide Interaction with Transition Metal Dichalcogenides by First Principles". Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) 57, no.2 (2022): 166-169.

Արենախոսության կառուցվածքը

Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 5 գլուխներից, եզրահանգումից, 310 հղում պարունակող գրականության ցանկից: Աշխատանքը ներառում է 37 նկար և 3 աղյուսակ: Աշխատանքի ընդհանուր ծավալը 140 էջ է:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ներածությունում նկարագրված են ատենախոսության արդիականությունը, նպատակները, ստացված արդյունքների գիտական նորույթը և դրանց գործնական արժեքը: Բերված են նաև պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները:

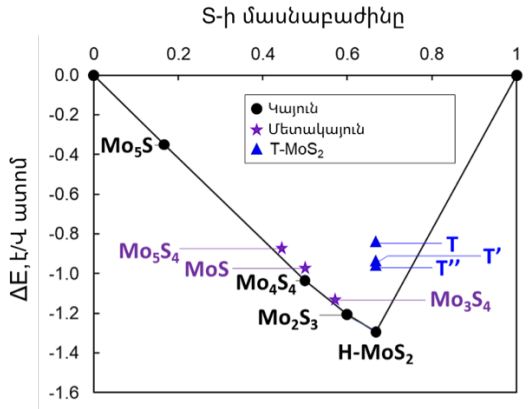
Առաջին գլխում տրվել է գիտական գրականության ակնարկը: Համառոտ ներկայացվել են երկչափ անցումային մետաղի քալկոգենիդների կառուցվածքները, հատկությունները և կարևոր կիրառությունների ոլորտները: Ներկայացվել է վերջերս հայտնաբերված ԱՄՔ-ների նոր ստեխիոմետրիաները, դրանց կառուցվածքները, ստացման հիմնական մեթոդներն ու հատկությունները: Այս գլխում, համառոտ ներկայացվում է նաև օգտագործված հիմնական տեսական մեթոդները և ծրագրային փաթեթները: Հիմնավորվել է նաև աշխատանքի արդիականությունը և բերված են առաջադրված գիտական խնդիրները:

Երկրորդ գլխում ներկայացված է նոր նյութերի որոնումը և դրանց կայունության ուսումնասիրումը:

Գլխի առաջին մասում (2.1) բերված է M_4X_4 և M_5X_2 ստեխիոմետրիայով վոլֆրամի և մոլիբդենի երկչափ քալկոգենիդների ֆոնոնների սպեկտրը՝ դրանց դինամիկ կայունությունը գնահատելու համար:

Գլխի հաջորդ մասերում ներկայացվում է USPEX մեթոդի միջոցով բյուրեղական կառուցվածքների էվոլյուցիոն որոնմամբ հայտնաբերված նոր երկչափ ԱՄՔ-ները:

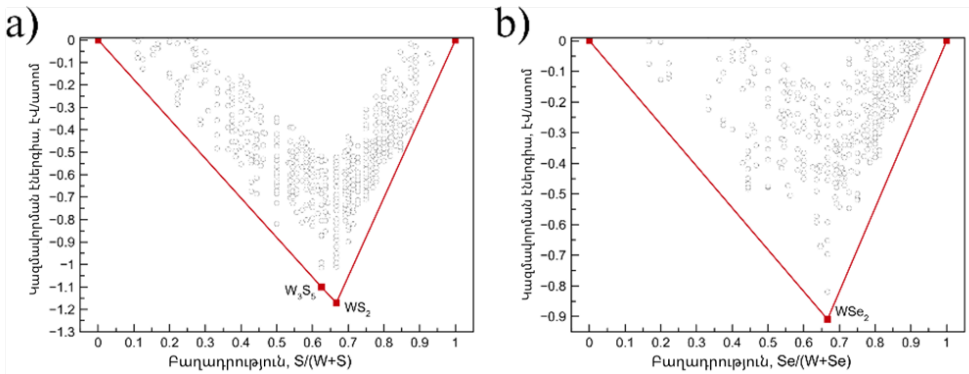
2.1-ում նկարագրված է նոր երկչափ նյութերի որոնումը Mo-S քիմիական համակագում: Այս համակարգում կանխագուշակվել են երկու նոր մետակայուն միացություններ՝ Mo_5S_4 -ը և Mo_3S_4 -ը (Նկար 1):

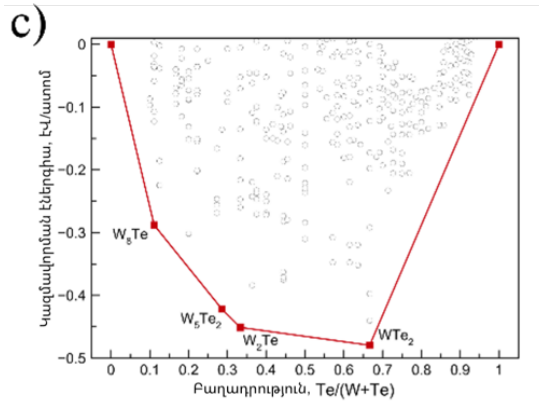


Նկար 1 Mo-S համակարգի կայունության ուռուցիկ կորը: Սև, մանուշակագույն և կապույտ գույները համապատասխանաբար վերաբերում են կանխադրված կայուն, նոր մեդակայուն կառուցվածքներին ($\leq 0,1$ էՎ/ատոմ ուռուցիկ կորպուսից վեր) և MoS₂-ի մեդակայուն T-փուլերին:

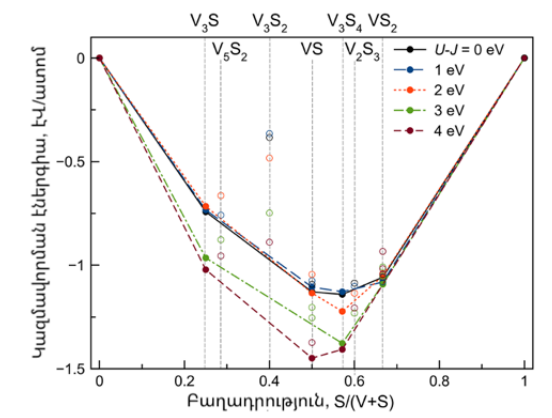
2.2-ում նկարագրված է նոր երկչափ նյութերի որոնումը W-S, W-Se և W-Te քիմիական համակազմում: Այս համակարգում կանխագուշակվել են երկու նոր միացություններ՝ W₃S₅-ը և W₅Te₂-ը (Նկար 2):

2.3-ում բերվում է նոր երկչափ նյութերի որոնման արդյունքները V-S քիմիական համակազմում: Կանխագուշակվել է թերմոդինամիկ կայուն նոր V₃S₄-ը (Նկար 3): Նոր վանադիումի սուլֆիդի կայունությունը ուսումնասիրվել է նաև AIMD սիմուլացիայի միջոցով 300 Կ, 500 Կ և 700 Կ ջերմաստիճաններում: Ցույց է տրվել, որ V₃S₄-ը կայուն է 300 Կ և 500 Կ ջերմաստիճաններում:



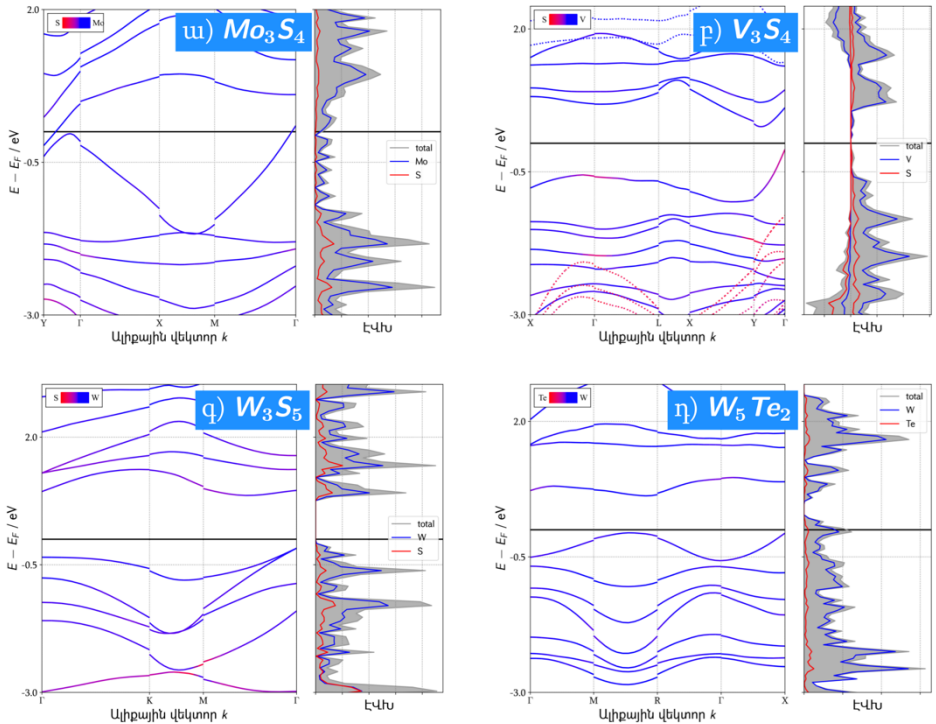


Նկար 2 Բաղադրության-կազմավորման էներգիայի կորորդինատներում հաշվարկված փուլային դիագրամներ (ա) W-S, (b) W-Se և (c) W-Te համակարգերի համար:



Նկար 3 V-S համակարգի կայունության ուռուցիկ կորը, հաշվված U_{eff} -ի փոփոխությունների համար:

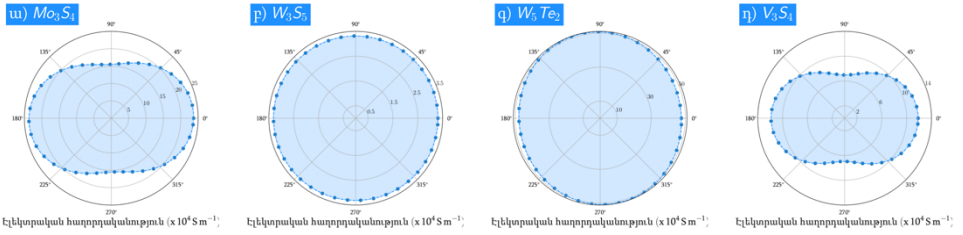
Երրորդ գլխում ներկայացված է M_2X_3 , M_4X_4 , և M_5X_2 ($M=Mo, W, X=S, Se$) ստեխիոմետրիայով, ինչպես նաև նոր կանխագուշակված Mo_5S_4 , Mo_3S_4 , W_3S_5 , W_5Te_2 , և V_3S_4 ԱՄՔ-ների գոտիական կառուցվածքը, էլեկտրական հաղորդականությունը, ջերմաէլեկտրական և օպտիկական հատկությունները:



Նկար 4 Նոր նյութերի գոտիական կառուցվածքն ու էլեկտրոնների վիճակների խտությունը հաշված հիբրիդային HSE06 ֆունկցիոնալով:

3.1-ում ներկայացված են ուսումնասիրված նյութերի գոտիական կառուցվածքներն ու էլեկտրոնային վիճակների խտությունները: Նոր նյութերից Mo_5S_4 -ը և Mo_3S_4 -ը մետաղներ են, իսկ W_3S_5 -ը, W_5Te_2 -ը և V_3S_4 -ը՝ նեղ արգելված գոտով կիսահաղորդիչներ (Նկար 4):

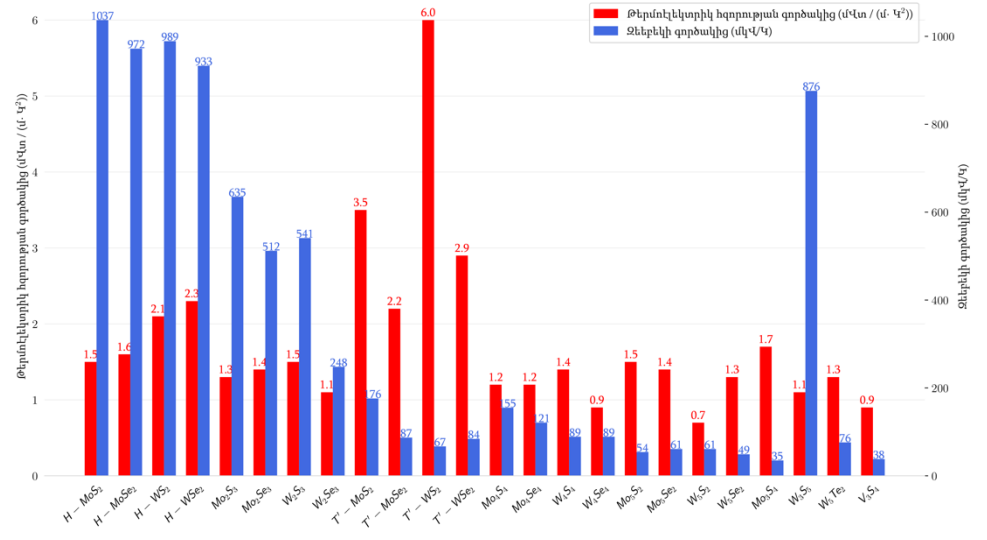
3.2-ում ներկայացված են էլեկտրոնային տեղափոխման հասկությունները, հաշվված Բոլցմանի կինետիկական հավասարման միջոցով: Ներկայացված է էլեկտրական հաղորդականությունը, հաշվված միաշերտ նյութի հարթության մեջ տարբեր ուղղություններով և ցույց է տրված դրա անիզոտրոպիան Նկար 5:



Նկար 5 Էլեկտրական հարդրականությունները նոր նյութերի հարթության մեջ:

3.3-ում բերված է Ջեբեկի գործակցի և թերմոէլեկտրիկ հզորության գործակցի արժեքները 300-ից 700 Կ ջերմաստիճանների և $10^{16} - 10^{22}$ կոնցենտրացիաներով լեգիրացման դեպքում: Նկար 6-ում բերված է դրանց մաքսիմալ արժեքների համեմատությունը: Բարձր Ջեբեկի գործակցի արժեքներ ունեն H-MX₂ տիպի նյութերը և W₃S₅-ը, իսկ թերմոէլեկտրիկ հզորության գործակցի առավել բարձր արժեքներ ցուցաբերում են T'-MX₂ տիպի նյութերը:

3.4-ում ներկայացված է հաճախությունից կախված դիէլեկտրիկ թափանցելիության կեղծ և իրական մասի, և դրանից ստացվող կլանման և անդրադարձման գործակիցների հաշվարկները:



Նկար 6 Ջերմաէլեկտրական հզորության և Ջեբեկի գործակցի համեմատությունը դիփարկված նյութերի համար:

Չորրորդ գլուխը ընդգրկում է գազի ադսորբցիայի տեսական հաշվարկների արդյունքները:

4.1-ում ներկայացվում է գազային տվիչների կարևորությունը և համառոտ ներկայացվում է ԱՄՔ-ների համար գազերի ադսորբցիաների մինչ այս կատարված ուսումնասիրությունները:

4.2-ում նկարագրվում են գազային տվիչների հիմնական պարամետրերը և ab-initio հիմնական հաշվարկային մեթոդները, որոնք կիրառվում են գազերի ադսորբցիան ուսումնասիրելու համար:

Գազային տվիչների կարևոր պարամետրերից է տվիչի զգայնությունը, որը հիմնականում սահմանվում է, որպես տվիչի էլեկտրական որևէ պարամետրի (սովորաբար դիմադրություն կամ լարում) չափվող գազի կոնցենտրացիայից կախվածության կորի թեքությունը: Տվիչի զգայնությունը կարելի է չափել նաև մեկ այլ՝ տվիչի ազդանշան կամ ազդանշանների հարաբերություն կոչվող մեծության միջոցով, որը սահմանվում է, որպես $S = R_o/R_q$ վերականգնող գազերի համար և $S = R_g/R_a$ օքսիդացնող գազերի համար, որտեղ R_o -ը սովորական պայմաններում տվիչի դիմադրությունն է, չափվող գազի բացակայության դեպքում, իսկ R_q -ն՝ դիմադրությունն է չափվող գազի առկայության դեպքում: Գազերի նկատմամբ տարբեր նյութերի զգայնությունը համեմատելու համար, ներմուծենք հետևյալ մեծությունը, որը կանվանենք նյութի գազի զգայնություն՝

$$S_{m,g} = \begin{cases} \sigma_g/\sigma_0, & \text{երբ } g \text{ գազը վերականգնող է,} \\ \sigma_0/\sigma_g, & \text{երբ } g \text{ գազը օքսիդացնող է} \end{cases} \quad (1)$$

Այստեղ $S_{m,g}$ -ը m նյութի զգայնությունն է g գազի նկատմամբ, σ_g -ն և σ_0 -ն նյութի էլեկտրական հաղորդականություններն են 300 Կ ջերմաստիճանում՝ հաշվված Բոլցմանի կինետիկական հավասարման միջոցով, համապատասխանաբար ադսորբցված գազի առկայության և բացակայության դեպքում: Պետք է նշել, որ $S_{m,g}$ -ի թվային արժեքները չենք կարող ուղիղ համեմատել փորձի արդյունքում ստացված գազային տվիչների զգայնությունների հետ, քանի որ այստեղ հաշվված արժեքները ստացվել են պարզեցված մոդելային համակարգի համար: Այնուամենայնիվ, քանի որ հաշվարկները բոլոր նյութերի համար արվել են միանման պայմաններում, միանման չափի գերբիջների սիմուլացիայի միջոցով, դրանց համար տեսականորեն $S_{m,g}$ -ի ստացված արժեքները կարելի է համեմատել, ամենահեռանկարային նյութերը առանձնացնելու համար:

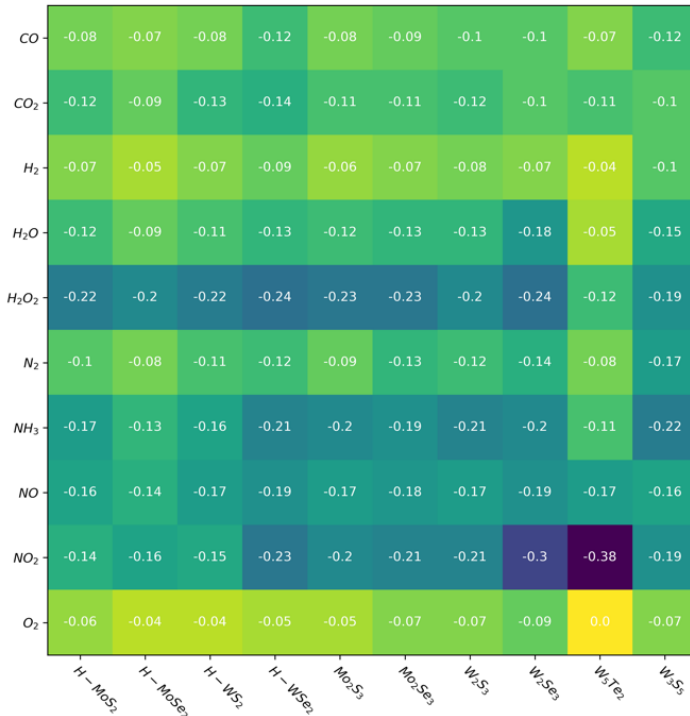
Ամենահավանական փոխազդեցության փոխազսավորությունները գտնելու համար հաշվվել են ադսորբցիայի էներգիաները դիտարկված բոլոր կառուցվածքների համար՝

$$E_{աղ} = E_{մոլեկուլ+նյութ} - E_{մոլեկուլ} - n \times E_{նյութ} \quad (2)$$

Այստեղ $E_{աղ}$ -ն աղտորեցիայի էներգիան է, $E_{մոլեկուլ+նյութ}$ -ն, $E_{մոլեկուլ}$ -ը և $E_{նյութ}$ -ը, համապատասխանաբար, աղտորեցված համակարգի, առանձին մոլեկուլի ու առանձին նյութի լրիվ էներգիաներն են, իսկ n -ը նյութի տարական բջջի կրկնությունների քանակն է գերբջջում:

Լիցքերի փոխանակումը նյութի և մոլեկուլի միջև ուսումնասիրելու համար օգտագործվել է Բադերի մոլեկուլներում ատոմների քվանտային տեսությունը:

4.3-ում ներկայացված է կատարված աղտորեցիոն հաշվարկները և դրանց արդյունքները: Հաշվարկները կատարվել են H-MX₂, T'-MX₂, M₂X₃, M₄X₄, M₅X₂ (M = Mo, W, X = S, Se), W₅Te₂, W₃S₅ նյութերի և CO, CO₂, H₂, H₂O, H₂O₂, N₂, NH₃, NO, NO₂, O₂ գազերի համար: Ստացված աղտորեցիայի էներգիաները և (3) բանաձևով որոշվող զգայնությունները բերված են Նկար 7-ում և Նկար 8-ում:



Նկար 7 Աղտորեցիայի էներգիաները ուսումնասիրված գազերի և կիսահաղորդչային երկչափ ԱՄՔ զույգերի համար էլեկտրոն-Վոլտերով:

CO	1.87	2.31	3.99	3.14	2.68	1.07	2.17	1.12	3.11	1.64
CO ₂	2.17	2.21	4.34	3.09	2.7	1.12	2.24	1.27	3.12	1.79
H ₂	2.1	2.2	4.47	3.14	2.52	1.11	2.14	1.22	3.09	1.79
H ₂ O	2.21	2.3	4.21	3.11	2.57	1.06	2.2	1.08	3.07	1.79
H ₂ O ₂	3.02	2.3	4.48	3.1	2.72	1.13	2.3	1.21	3.09	1.75
N ₂	2.26	2.59	4.29	3.1	2.61	1.05	2.21	1.12	3.2	1.75
NH ₃	6.07	2.17	6.09	3.35	2.65	1.14	2.24	1.23	3.1	1.87
NO	3316.18	1504.0	6094.68	4725.64	1.78	1.23	1.15	1.17	3.95	541.38
NO ₂	5.57	43.53	40.82	34.38	16.98	2.11	1.76	6.2	5.54	1.75
O ₂	2.42	2.27	4.36	3.49	1.1	75.33	2.42	2.87	5.67	4.1
	H-MoS ₂	H-MoSe ₂	H-WS ₂	H-WSe ₂	Mo ₂ S ₃	Mo ₂ Se ₃	W ₂ S ₃	W ₂ Se ₃	W ₃ Te ₄	W ₃ S ₅

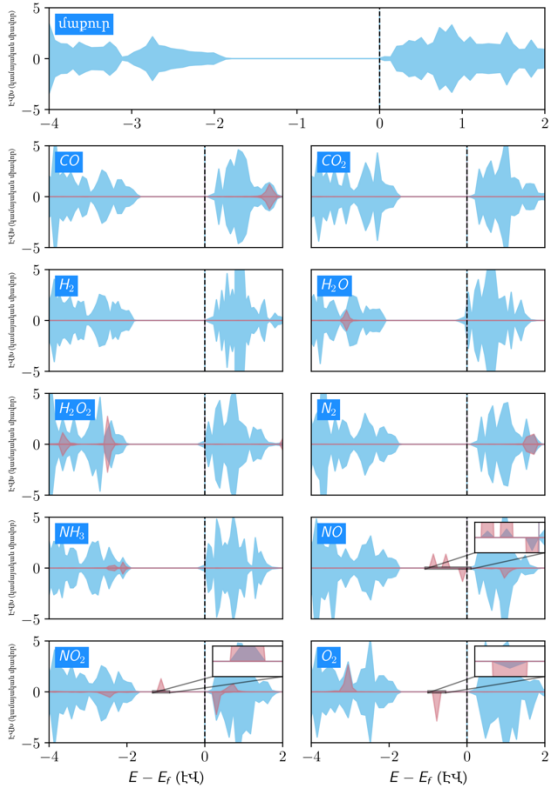
Նկար 8 Դիտարկված կիսահաղորդչային երկչափ ԱՄՔ-ների զգայնությունները գազերի համար:

Դիտարկված կիսահաղորդչային երկչափ ԱՄՔ-ների դեպքում բոլոր ադսորբցիայի էներգիաները փոքր են 0.8 էՎ-ից, որը վկայում է քիմիական կապի բացակայության մասին: Այս պնդումը հաստատվում է նաև էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիայի հաշվարկների արդյունքներով, ինչպես նաև փոքր լիցքերի փոխանակման արժեքներով:

Ինչպես կարելի է տեսնել Նկար 8-ում NO գազի համար զգայնության բարձր արժեքներ ունեն H-MX₂ տիպի նյութերը և W₃S₅-ը: NO₂-ի համար բարձր ընտողականություն և զգայնություն ունի Mo₂S₃-ը, իսկ O₂-ի համար՝ Mo₂Se₃-ը: Այս նյութերի մոտ հաղորդականության փոփոխության պատճառը դրանց արգելված գոտում նոր էլեկտրոնային վիճակների առաջացումն է, ինչպես օրինակ H-WS₂-ի դեպքում ցույց է տրված Նկար 9-ում:

4.4-ում ներկայացված է ադսորբցիոն հաշվարկները և դրանց արդյունքները V₃S₄-ի համար: Ուսումնասիրվել են ադսորբցիայի էներգիաները, լիցքերի փոխանակումը,

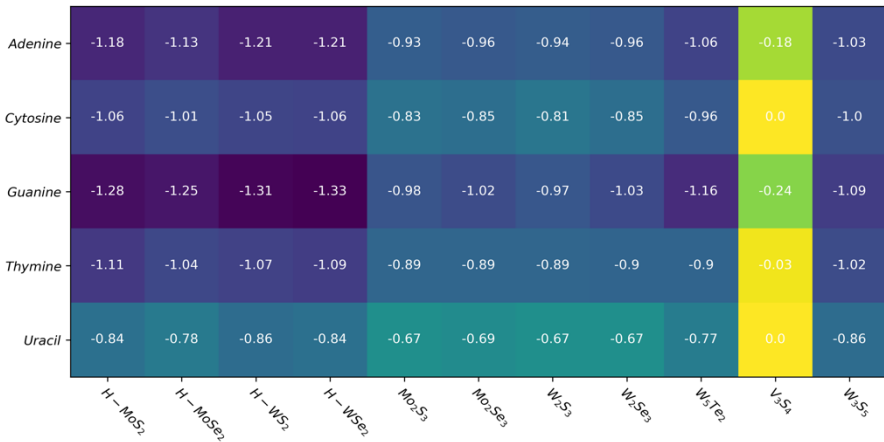
Էլեկտրոնների վիճակների խտությունը և դրա փոփոխությունները ադսորբցիայի ժամանակ, ինչպես նաև ադսորբցիայից հետո ստացված կառուցվածքները: Նշված ուսումնասիրությունների արդյունքները թույլ են տվել եզրակացնել, որ V_3S_4 -ը կարող է օգտագործվել որպես զգայուն նյութ NO և NO_2 գազերի կիսահաղորդչային տվիչներում:



Նկար 9 H-WS₂-ի էլեկտրոնների վիճակների խտությունը ադսորբցված մոլեկուլների առկայության և բացակայության դեպքում: Կապույտով և կարմիրով ցույց են տրված, համապատասխանաբար, նյութի և մոլեկուլի վիճակները: Ֆերմիի մակարդակը ընդունված է, որպես զրոյական: NO-ի, NO₂-ի և O₂-ի դեպքերում, առաջացող նոր վիճակները առանձին ցույց են տրված նաև աջ վերևի անկյունում:

Հինգերորդ գլուխը ներկայացնում է նոր կանխագուշակված և հայտնի երկչափ ԱՄՔ-ների ԴՆԹ-ի և ՌՆԹ-ի ազոտական հիմքերի տվիչներում կիրառության հնարավորության ուսումնասիրության արդյունքները:

Գլուխը սկսվում է ազոտական հիմքերի դետեկտման, ԴՆԹ սեկվանավորման, և ԱՄՔ-ներով պատրաստված բիոսենսորների գրականության ակնարկով, ապա ներկայացվում է սույն աշխատանքում ստացված արդյունքները: Ադսորբցիան ուսումնասիրվել է նույն հետազոտության մեթոդներով ինչպես գազերի դեպքում:



Նկար 10 Ադսորբցիայի էներգիաները ազոտական հիմքերի համար էլեկտրոն-Վոլտերով:



Նկար 11 Նյութերի զգայնությունը ազոտական հիմքերի նկատմամբ հաշված (4) բանձնով:

Նկար 10-ում և Նկար 11-ում բերված են, համապատասխանաբար, ստացված ադսորբցիայի էներգիաների և զգայնության արժեքները: V₃S₄-ը ցուցաբերում է

զգայնություն բոլոր ազոտական հիմքերի համար, սակայն դրանք ունեն միանման արժեքներ, այսինքն չկա ընտրողականություն: H-MoS₂-ը և H-WS₂-ը ունեն բարձր զգայնություն գուանինի և ցիտոզինի նկատմամբ, ընդ որում H-MoS₂-ի զգայնությունները նշանակալիորեն ավել են H-WS₂-ի համապատասխան արժեքներից: Բացի դա H-MoS₂-ը ցուցաբերում է բարձր զգայնություն ադենինի նկատմամբ նույն պես, որը սկայան զգալիորեն փոքր է ցիտոզինի և գուանինի նկատմամբ ստացված արժեքներից: Այսպիսով, H-MoS₂-ի, H-WS₂-ի և V₃S₄-ի համակցությունը կարող է կիրառվել հուսալի և ընտրողունակ ազոտական հիմքերի նանոչափական դետեկտորներ պատրաստելու համար:

Եզրակացությունում ամփոփված են ատենախոսության հիմնական արդյունքները՝

- M₄X₄ և M₅X₂ (M = Mo, W, X = S, Se) ստեխիոմետրիայի բոլոր ուսումնասիրված նյութերը դինամիկորեն կայուն են:
- USPEX մեթոդով որոնման արդյունքում Mo-S համակարգում կանխատեսվել է երկու նոր մետաստաբիլ կառուցվածք՝ Mo₅S₄-ը և Mo₃S₄-ը: Իսկ W-S, W-Se և W-Te համակարգերում հայտնաբերվել են W₃S₅ և W₅Te₂ նոր նյութերը:
- V-S քիմիական համակարգում հայտնաբերվել է նոր երկչափ V₃S₄-ն: Ֆոնոնային սպեկտրը և AIMD-ի հաշվարկները հաստատում են կանխատեսված նյութի կայունությունը:
- Էվոլյուցիոն որոնման արդյունքում կանխատեսված նոր նյութերի շարքում Mo₃S₄-ը մետաղ է, մինչդեռ W₃S₅-ը, W₅Te₂-ը և V₃S₄-ը նեղ արգելված գոտու լայնությամբ կիսահաղորդիչներ են: Բացի այդ, V₃S₄-ը մագնիսական է:
- Mo₃S₄, W₅Te₂ և V₃S₄ նոր նյութերի էլեկտրական հաղորդունակությունը անիզոտրոպ է, թեև W₅Te₂-ի դեպքում անիզոտրոպիան փոքր է: Իսկ, W₃S₅ նոր նյութը ունի Չեբեկի գործակցի համեմատաբար բարձր արժեք:
- W₃S₅-ի և V₃S₄-ի անդրադարձման սպեկտրները ցույց են տալիս աճող միտում դեպի ինֆրակարմիր տիրույթ, մինչդեռ հակադիր օրինաչափությունը նկատվում է կլանման գործակիցի համար. դրա ամենաբարձր արժեքները դիտվում են լույսի ուլտրամանուշակագույն ալիքի երկարությունների տիրույթում:
- Կիսահաղորդչային երկչափ նյութերի գազի ադսորբցիայի էներգիաները բոլոր դեպքերում, բացառությամբ V₃S₄-ի, 0,8 էՎ-ից ցածր են: Լիցքի փոխանակման, ադսորբցիայի էներգիաների արժեքների և էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիայի արդյունքների վերլուծությունից կարելի է եզրակացնել, որ փոխազդեցությունը ադսորբցված կառուցվածքներում հիմնականում Վան-դեր-Վալսյան բնույթի է:

- Էլեկտրոնային վիճակների խտության հաշվարկները ցույց են տալիս, որ NO գազի մոլեկուլները ստեղծում են էլեկտրոնային վիճակներ $H-MX_2$ կառուցվածքների արգելված գոտում, ինչը հանգեցնում է հաղորդունակության զգալի փոփոխության:
- Դիտարկված նյութերից $H-WS_2$ -ը ցուցադրում է հաղորդունակության ամենամեծ փոփոխությունը և հանդիսանում է NO-ի դետեկման հեռանկարային նյութ:
- Կլանված O_2 մոլեկուլի առկայության դեպքում Mo_2Se_3 -ը դրսևորում է էլեկտրական հաղորդունակության փոփոխություն, որը և՛ ընտրողական է, և՛ նշանակալի: Արդյունքում, այն հեռանկարային նյութ է O_2 գազը զգալու համար:
- Նոր կանխատեսված W_5Te_2 -ը նույնպես ցուցադրում է հաղորդունակության մեծ և ընտրողական փոփոխություն NO-ի ադսորբցիայի ժամանակ:
- Mo_5S_2 -ի վրա ադսորբցված NO_2 -ն ունի ամենացածր ադսորբցիայի էներգիան դիտարկված ուսումնասիրության ընթացքում: Ինչպես ցույց է տալիս լիցքի փոխանակումը՝ նյութի և մոլեկուլի միջև և մոլեկուլում դիտվող կապի երկարության մեծացումը, ամենացածր էներգիա ունեցող փոխդասավորության դեպքում NO_2 -ը քիմիապես կապվում է Mo_5S_2 -ի հետ: Այս արդյունքները մեզ թույլ են տալիս եզրակացնել, որ Mo_5S_2 -ը կարող է օգտագործվել որպես NO_2 -ի կատալիզատոր:
- V_3S_4 -ը արդյունավետ նյութ է NO_2 և NO գազի մոլեկուլներ զգալու համար: V_3S_4 -ը կարող է կիրառվել նաև O_2 -ի տարանջատման էներգիան նվազեցնելու համար:
- V_3S_4 -ը զգալիորեն փոփոխում է իր հաղորդունակությունը ադսորբցված ազոտական հիմքերի առկայության դեպքում, ինչը հնարավոր է դարձնում դրա կիրառությունը ազոտական հիմքերի տվիչներում:
- $H-MoS_2$ -ը և $H-WS_2$ -ն ցուցաբերում են զգալի զգայունություն գուանինի նկատմամբ: Բացի այդ, $H-MoS_2$ -ը ցույց է տալիս հաղորդունակության փոփոխություն ցիտոզինի ադսորբցիայի դեպքում ևս, որը էականորեն ավելի մեծ է քան $H-WS_2$ -ի դեպքում, ինչը թույլ է տալիս այս երկու նյութերը միավորել սարքերում, որոնք ընտրողաբար և հուսալիորեն հայտնաբերում են գուանինը և ցիտոսինը: V_3S_4 -ը կարող է նաև համակցվել՝ լրացուցիչ ազոտանշան ապահովելու համար՝ հուսալի և ընտրովի ազոտական հիմքերի հայտնաբերման համար:

АННОТАЦИЯ

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОИСК НОВЫХ ДВУМЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ УСТРОЙСТВАХ

Миша Агамалян Артурович

Ниже приведены основные выводы из результатов исследований.

- Все исследованные материалы стехиометрии M_4X_4 и M_5X_2 оказались динамически стабильными.
- Поиском USPEX были предсказаны две новые метастабильные фазы в системе Mo-S: Mo_5S_4 и Mo_3S_4 . Новые фазы W_3S_5 и W_5Te_2 были обнаружены в ходе эволюционных поисков кристаллической структуры в системах W-S, W-Se и W-Te.
- V_3S_4 был предложен в качестве нового двумерного материала в химической системе V-S. Фононные спектры и расчеты AIMD подтверждают стабильность предсказанного нового материала.
- Mo_3S_4 — металл среди новых материалов, предсказанных эволюционным поиском, а W_3S_5 , W_5Te_2 и V_3S_4 — полупроводники с узкой запрещенной зоной. Кроме того, V_3S_4 проявляет магнитные свойства.
- Электропроводность новых материалов Mo_3S_4 , W_5Te_2 и V_3S_4 анизотропна, хотя в случае W_5Te_2 анизотропия незначительна. Новый материал W_3S_5 также имеет относительно высокое значение коэффициента Зеебека.
- Примечательно, что спектры отражения W_3S_5 и V_3S_4 демонстрируют возрастающую тенденцию к инфракрасной области, в то время как для коэффициента поглощения наблюдается противоположная картина: он имеет самые высокие значения в ультрафиолетовых длинах волн.
- Все энергии адсорбции для всех рассмотренных газов на полупроводниковые двумерные материалы, кроме V_3S_4 , меньше 0,8 эВ. В сочетании с анализом функции переноса заряда и локализации электронов можно заключить, что взаимодействие в адсорбированных конфигурациях носит в основном Ван-дер-Валсовский характер.
- Расчеты плотности состояний электронов показывают, что молекулы газа NO генерируют электронные состояния в запрещенной зоне структур $H-MX_2$, что приводит к значительному изменению проводимости.

- Из рассматриваемых материалов H-WS₂ демонстрируют наибольшее изменение проводимости и являются перспективным материалом для обнаружения NO.
- В присутствии адсорбированной молекулы O₂, Mo₂Se₃ проявляет изменение электропроводности, которое является одновременно селективным и значительным. В результате это перспективный материал для обнаружения газа O₂.
- Предсказанный монослой W₅Te₂ также демонстрирует значительное и селективное изменение проводимости во время адсорбции NO.
- Энергия адсорбции NO₂ на Mo₅S₂, имеет самое низкое значение из рассмотренных. В конфигурации с наименьшей энергией NO₂ химически связывается с Mo₅S₂, о чем свидетельствует перераспределение заряда между наноматериалом и молекулой и удлинение связи в молекуле. Эти результаты позволяют сделать вывод, что Mo₅S₂ можно использовать в качестве катализатора превращения NO₂.
- Подробное изучение электрических характеристик V₃S₄ в присутствии адсорбированных газов выявило его потенциал в качестве материала для эффективного обнаружения молекул газов NO₂ и NO, а также в качестве материала для каталитических применений, где необходимо уменьшить энергию диссоциации O₂.
- V₃S₄ значительно изменяет свою проводимость в присутствии адсорбированных азотистых оснований, что делает его подходящим для обнаружения азотистых оснований без категоризации, поскольку ему не хватает значительной селективности.
- H-MoS₂ и H-WS₂ обладают высокой чувствительностью к гуанину. Кроме того, H-MoS₂ демонстрирует изменение проводимости при адсорбции цитозина, которое значительно больше, чем у H-WS₂, что позволяет комбинировать эти два материала в устройствах, селективно и надежно обнаруживающих гуанин и цитозин. V₃S₄ также можно комбинировать, чтобы обеспечить дополнительный сигнал для надежного и селективного обнаружения азотистых оснований.

SUMMARY

COMPUTATIONAL SEARCH FOR NOVEL 2D TRANSITIONAL METAL CHALCOGENIDES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES FOR APPLICATIONS IN SEMICONDUCTOR DEVICES

Aghamalyan Misha Arthur

The following are the most important conclusions drawn from the current work:

- All studied materials of M_4X_4 and M_5X_2 stoichiometry were found to be dynamically stable.
- Two novel metastable phases were predicted in the Mo-S system by the USPEX search: Mo_5S_4 and Mo_3S_4 . While W_3S_5 and W_5Te_2 new phases were found during evolutionary crystal structure searches in systems of W-S, W-Se, and W-Te.
- V_3S_4 was suggested as a novel 2D material in the V-S chemical system. Phonon spectra and AIMD calculations confirm the stability of the predicted novel material.
- Mo_3S_4 is a metal among the novel materials predicted by the evolutionary search, while W_3S_5 , W_5Te_2 , and V_3S_4 are narrow band gap semiconductors. Additionally, V_3S_4 is magnetic.
- The electrical conductivity of the new materials Mo_3S_4 , W_5Te_2 , and V_3S_4 is anisotropic, although the anisotropy in the case of W_5Te_2 is minor. The novel W_3S_5 material also has a relatively high Seebeck coefficient value.
- It is notable that the reflection spectra of W_3S_5 and V_3S_4 display a growing trend toward the infrared region, whereas opposing the pattern is observed for absorption coefficient: it has its highest values in the ultraviolet wavelengths.
- All gas adsorption energies for semiconducting 2D materials, except for V_3S_4 , are less than 0.8 eV. Combined with charge transfer and electron localization function analysis one can conclude that the interaction in adsorbed configurations is of mainly Van-der-Walls character.
- Electronic DOS calculations demonstrate that NO gas molecules generate electronic states in the band gap of H-MX₂ structures, resulting in a significant change in conductivity.
- From considered materials, H-WS₂ nanosheets exhibit the greatest conductivity change and are the most promising material for NO sensing.
- In the presence of an adsorbed O₂ molecule, Mo_2Se_3 exhibits change in electrical conductivity that is both selective and significant. As a result, it is a prospective material for O₂ gas sensing.

- The newly predicted W_5Te_2 monolayer also displays large and selective conductivity change during NO adsorption.
- NO_2 adsorbed on Mo_5S_2 has the lowest adsorption energy observed throughout our study. In the configuration with the lowest energy, Mo_5S_2 chemically bonds to NO_2 , as demonstrated by charge redistribution between the nanomaterial and the molecule and bond elongation in the molecule. These results lead us to infer that Mo_5S_2 may be used as a NO_2 reduction catalyst.
- Detailed examination of the electrical characteristics of V_3S_4 in the presence of adsorbed gases revealed its potential as an effective sensing material for NO_2 and NO gas molecules and as a material for catalytic applications where it is necessary to reduce the dissociation energy of O_2 , such as in oxygen reduction processes.
- V_3S_4 modifies its conductivity considerably in the presence of adsorbed nucleobases, making it appropriate for nucleobase sensing without categorization since it lacks considerable selectivity.
- H- MoS_2 and H- WS_2 provide a strong sensitivity towards guanine. In addition, H- MoS_2 demonstrates conductivity change when cytosine is adsorbed, which is substantially greater than that of H- WS_2 , allowing these two materials to be combined in devices that selectively and reliably detect guanine and cytosine. V_3S_4 also can be combined to provide for additional signal for reliable and selective nucleobase detection.

