

## Химически настраиваемые свойства графена, покрытого Одновременно гидроксильными и эпоксидными группами

Ivan Guilhon Mitoso Rocha, Friedhelm Bechstedt, Silvana Botti, Marcelo Marques, and Lara Kühn Teles

Дж. Физ. Химия. С, только что принятая рукопись • DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09513 • Дата публикации (Веб): 17 ноября 2017 г.

Загружено с сайта <http://pubs.acs.org> 21 ноября 2017 г.

### Только что принято

“Только что принятые” рукописи прошли рецензирование и приняты к публикации. Они размещаются онлайн перед техническим редактированием, форматированием для публикации и проверкой автора. The American Chemical Society предоставляет “Только что принятые” в качестве бесплатной услуги исследовательскому сообществу для ускорения распространения научных материалов как можно скорее после принятия. “Только что принятые” рукописи публикуются полностью в формате PDF в сопровождении аннотации в формате HTML. Рукописи “Только что принятые” прошли полное рецензирование, но их не следует считать официальной версией отчета. Они доступны для всех читатели могут ссылаться по цифровому идентификатору объекта (DOI@). “Только что принято” - это дополнительная услуга, предлагаемая авторам. Следовательно, веб-сайт “Только что принятый” может содержать не все статьи, которые будут опубликованы в журнале. После того, как рукопись будет технически отредактирована и отформатирована, она будет удалена с веб-сайта “Только что Принята” и опубликована как статья ASAP. Обратите внимание, что техническое редактирование может внести незначительные изменения в текст рукописи и/или графических изображениях, которые могут повлиять на содержание, а также все юридические заявления об отказе от ответственности к журналу относятся этические рекомендации. ACS не несет ответственности за ошибки или последствия, возникающие в результате использования информации, содержащейся в этих “Только что принятых” рукописях.



1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
9...  
10...  
1 1  
12.  
13.  
14.  
15.  
16...  
17.  
18.  
19.  
20.  
21...  
22...  
23...  
24...  
25.  
26...  
27...  
28\_  
29...  
30...  
31...  
32...  
33 33  
34...  
35...  
36 36  
37...  
38 38  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
4848  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
~~58~~  
59...  
60...

# Химически настраиваемые свойства графена Покрытого одновременно гидроксильными и Эпоксидными группами

И. Гильон, т.+ Ф. Бехштедт,+ Сильвана Ботти,+ М. Маркес,+ и Л. К. Телес\*.+

↑Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia, Instituto Tecnológico de  
Aeronáutica, DCTA, 12228-900 São José dos Campos, Brazil  
†Institut für Festkörpertheorie und -optik, Friedrich-Schiller-Universität  
and ETSF,  
Max-Wien-Platz 1, D-07743 Йена, Германия

Электронная почта: lkteles@ita.br

1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
9...  
10...  
11  
12...  
13...  
14...  
15...  
16...  
17...  
18...  
19...  
20...  
21...  
22...  
23...  
24...  
25...  
26...  
27...  
28...  
29...  
30...  
31...  
32...  
33  
34...  
35...  
36  
37...  
38  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
48...  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58...  
59...  
60...

Аннотация

Мы исследуем химически настраиваемые свойства стехиометрического графена оксид в зависимости от температуры роста и количества гидроксильных и эпоксидных групп, адсорбированных на графене. Структурный беспорядок моделируется в рамках статистического подход, основанный на расширении кластера. Изучен набор из 308 классов симметрии кластера изучен с помощью расчетов *ab initio* на основе теории функционала плотности. Полный разработан сценарий энергетической и фазовой стабильности, позволяющий получить представление о структуре структура и электронные свойства оксида графена. Наши результаты показывают, что тенденция к агрегация кислородсодержащих групп не зависит от их относительного соотношения, и указывает на благоприятное образование уникальной фазы, богатой кислородом, с обеими группами. Структурные и электронные свойства прогнозируются для всего диапазона химических соединений положения. Оптические свойства фаз, богатых кислородом, также подробно обсуждаются для различных условий роста.

Введение

Графен - материал с исключительными механическими, электронными и тепловыми свойствами. 1,2

Открытие графена и проявление его уникальных физических свойств привлекли внимание большой интерес как со стороны научных кругов, так и промышленности, в том числе ввиду возможности миниатюризации устройств. Однако тот факт, что его зонная структура не имеет ограничений на энергетический разрыв его электронное и оптическое применение.

Для преодоления этих ограничений была предложена химическая функционализация кислородом и водородом . Полностью окисленный графен, называемый оксидом графена (или GO), или гидрированный графен, известный как графан, имеет открытые энергетические промежутки и существенно отличается по свойствам электронные и оптические свойства по сравнению с исходным графеном.3-7 Этот новый класс поэтому двумерные (2D) материалы на основе графена активно изучаются на предмет применения.

Действительно, GO является сильным кандидатом на 2D-платформу с настраиваемыми электронными свойствами совместима с технологией graphene. GO уже использовалась в устройствах с 2D-датчиками, 8.9

1...  
2...  
3...  
  
Электроника, 10-12 оптоэлектроника4,12 и суперконденсаторы.13 Первые образцы GO были химическими  
5...  
4...  
6...  
7...  
  
полностью отшелушен около 150 лет назад Броди14 из оксида графита. Однако из-за его  
9...  
  
аморфный по своей природе, детали его атомной структуры все еще обсуждаются. 3,5 Были предложены различные модели  
1  
для изучения атомной структуры GO и объяснения его свойств.6,15–1810...  
  
1Недавние ЯМР-измерения пролили свет на химическую связь гидроксила (–ОН).12.  
  
13.и эпоксидных (—O—) групп на графеновых листах. Экспериментальные данные показывают, что14.  
  
15.две химические группы имеют тенденцию адсорбироваться близко друг к другу.19 GO обычно синтезируется16...  
  
17.из графитового порошка с использованием растворов окислителей и последующим отшелушиванием.5 Влажный химический18.  
  
19.обработка графена и воздействие кислородной плазмы также являются успешными способами получения20.  
  
21...ПЕРЕЙТИ к образцам.20  
22...  
23...  
24...  
Образцы листов оксида графена могут по-прежнему содержать  $sp^2$  углерод из-за неполного окисления  
25.  
26...  
технологический процесс ( $y + z < 1$ ). Мы называем эти системы стехиометрическим GO, который также может  
27...  
28\_  
может быть получен химическим восстановлением полностью окисленного GO.21 Низкостехиометрические оксиды  
29...  
30...  
позволяют настраивать их свойства между свойствами GO и графена. Эта интересная концепция  
31...  
32...  
свойства химической настройки были применены ко многим двумерным сплавам в экспериментальных исследованиях 22-27 и  
33 33  
теоретические работы.28-31 Аналогично, можно частично функционализировать листы, как демо-  
34...  
35...  
предназначен для адсорбции водорода, 32,33, галоген-34,35 и кислородсодержащих групп на  
36 36  
37...  
38 38  
графеновые листы. 4,36–38  
39...  
40...  
41...  
В предыдущей работе,39 мы исследовали настраиваемые свойства стехиометрического  
42...  
43...  
GO, учитывая влияние отдельной адсорбции –ОН или –О– на графен. Эти  
44...  
45...  
два случая соответствуют, соответственно, предельным условиям роста во влажной и сухой среде.  
46...  
47...  
Однако известно, что на практике адсорбируется более одной группы, например –ОН и –О–,  
48 48  
могут сосуществовать ниже или выше базовой плоскости графена нижнетехиометрического уровня GO.36-38  
49...  
50...  
Влияние сосуществования различных кислородсодержащих групп на термодинамику  
51...  
52...  
стабильность, положения атомов и результирующие электронные и оптические свойства менее изучены  
53...  
и, следовательно, еще не полностью поняты.  
54...  
55...  
56...  
57...  
58  
59...  
60...  
  
В этой работе мы изучаем одновременную адсорбцию гидроксильных и эпоксидных групп в среде

1...	
2...	
3...	
4...	графен в более реалистичном сценарии. Их можно интерпретировать как химические вариации
5...	
6...	между чистым графеном, полностью окисленный графен, содержащий только –ОН-группы, и полностью окисленный
7...	
8...	графен, содержащий только –О - группы. Теоретическая обработка одновременной адсорбции
9...	
10...	по гидроксильным и эпоксидным группам требуется разработка статистического подхода для функциональных
11	локализованные графеновые листы, очень похожие на тройной сплав. Поэтому мы обобщаем12.
13.	метод, основанный на расширении кластера, который мы предложили в статье 39 для одиночного адсорбированного14.
16...	15.групповых видов, на случай одновременного декорирования графенового листа двумя разными
17.	кислородсодержащими группами. Мы фокусируемся на однозначных новых функциях GO energetics, для in-
18.	
19.	обосновать повышение термодинамической стабильности низкоэнергетического полностью окисленного графена при20.
21...	одновременно адсорбируются как гидроксильные, так и эпоксидные группы. Повышенный химический состав-22...
23...	гибкость ca1 приводит к большому диапазону энергетического разрыва и, следовательно, к большому потенциалу для24...
25.	разработка запрещенной зоны. Упорядоченная геометрия может указывать на то, что кислородсодержащие группы
26...	
27...	агломерат в уникальной фазе, богатой кислородом.
28	
29...	
30...	Статья организована следующим образом. В разделе "Методы" мы представляем статистический анализ
31...	
32...	подход, который мы используем для описания одновременного неполного окисления двумя окислителями
33 33	
34...	Группы. Также включены сведения о вычислениях. Полная картина свойств GO
35...	как функция его химического состава приведена в разделе "Результаты и обсуждение". В
36 36	
37...	термодинамический анализ GO демонстрирует, что ранее отмеченная сильная тенденция
38 38	
39...	фазовое разделение на бедные кислородом и богатые домены39 устойчиво к изменениям
40...	
41...	относительное содержание гидроксильных и эпоксидных групп. Структурные, электронные и оптические
42...	
43...	свойства для типичных температур роста рассчитаны и объяснены с точки зрения наиболее
44...	
45...	стабильного локального расположения атомов. Теоретические результаты сравниваются с экспериментальными
46...	
47...	данные, когда это возможно. Наконец, основные результаты и выводы организованы в
48	
49...	Сводный раздел.
50...	
51...	
52...	
53...	
54...	
55...	
56...	
57...	
58	
59...	
60...	

1...	
2...	
3...	
4...	Методы
5...	
6...	
7...	Статистический подход
8...	
9...	
10...	
11	Влияние связей и беспорядка на распределение адсорбированных кислородсодержащих групп
12.	на слое графена здесь изучаются с использованием подхода кластерного расширения, известного как обобщенное
13.	
14.	обобщенное квазихимическое приближение (GQCA).40 Этот формализм был успешно применен
15.	
16...	для нескольких 2D и 3D сплавов, 28,29,41,42 и, совсем недавно, обобщенных на функционализированные 2D
17.	
18.	листы.39 Неупорядоченная система распадается на кластеры с $n$ атомами углерода, которые
19.	
20.	считаются статистически и энергетически независимыми друг от друга.40 Это приближенное значение
21...	оценка становится более реалистичной и точной, когда кластеры становятся больше. Однако число
22...	
23...	атомных конфигураций, которые необходимо учитывать, резко увеличивается с увеличением суперячейки
24...	
25.	размер. Как следствие, размер кластера должен выбираться в качестве компромисса между точностью
26...	
27...	и количеством вычисляемых конфигураций.
28 28	
29...	
30...	Здесь нам нужно обобщить метод на случай одновременной адсорбции –ОН
31...	
32...	и -О- групп. Мы строим 2D суперячейки с $n_S = 8$ углеродные центры: как показано на рис.
33 33	
34...	1-гидроксилы могут адсорбироваться в каждом углеродном центре, в то время как эпоксидные группы
35...	
36 36	могут образовывать мостики в каждом из $n_B = 12$ углерод-углеродных связей. Мы
37...	
38 38	ограничиваем возможные расположения кислородсодержащих групп теми, которые удовлетворяют
39...	
40...	следующим условиям: (i) атомы углерода должны быть трех- или четырехкратно координированные после
41...	
42...	адсорбции, и (ii) гидроксильные группы не могут быть адсорбированы в атомных центрах первого
43...	
44...	ближайшего соседа на той же стороне базовой плоскости графена. Эти условия позволяют исключить нерелевантные
45...	
46...	расположения атомов с чрезвычайно высоким образованием энергии, как было продемонстрировано ранее
47...	
48 48	в статье 39, описанные ограничения приводят к окончательному набору из 16343 возможных суперячеек, включая
49...	8 атомов углерода, $n_{\text{ОН},j}$ –ОН-группы и $n_{\text{О},j}$ -О Группы. Эти конфигурации могут быть преобразованы в классы, эквивалентные симметрии $J = 308$ , с
50...	
51...	вырождениями $g_j$ . учет всех возможных операций симметрии. Для дальнейшего обсуждения конкретных
52...	
53...	атомарных расположений пример процедуры маркировки конфигурации приведен в подписи к рис. 1.
54...	
55...	
56...	
57...	
58	
59...	
60...	Среда ACS Paragon Plus

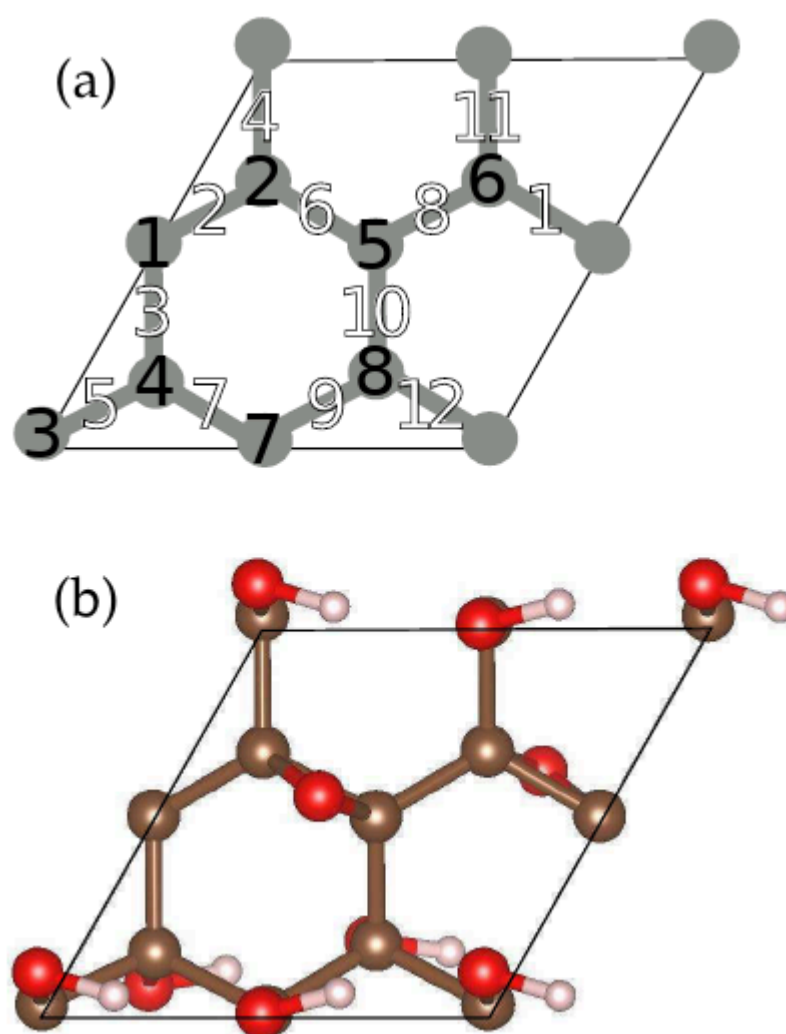


Рисунок 1: (Цветной онлайн) (а) Атомные узлы и углерод-углеродные связи помечены метка получается путем объединения меток 8 атомных узлов и меток 12 углерод-углеродных связей. Сайты без кислородных групп представлены как 0, кислородные группы над слоем графена конфигурация. Углерод, кислород и водород обозначены соответственно коричневым, красным и как “u”, а кислородные группы под слоем графена как “d”. (б) Пример кластера белые сферы. В соответствии с системой маркировки, описанной в (а), конфигурация представленное расположение атомов 00ud00ud-d0000u000000.

Затем каждое кластерное расположение рассматривается как элементарная ячейка искусственного 2D-кристалла, полученного в результате повторения рассматриваемого кластера по всей базовой плоскости графена. Затем набор физических свойств  $P_j$  рассчитывается для каждой кластерной системы  $j$ . Химический состав количество образцов оксида графена описывается долями  $x$ ,  $y$  и  $z$  (при  $x + y + z = 1$ ), которые определяются как доли атомов углерода, которые связаны только с атомами углерода, с гидроксильными группами и с эпоксидными группами соответственно. Средняя стехиометрия соединения должно быть выражено как  $\text{CO}_{y+z/2}\text{H}_y$

Позвольте  $x_j(x, y, T)$  где  $j = 1, 2, \dots, J$  - распределение вероятности появления кластер класса  $j$  в реализованном образце GO со средним химическим составом  $x$ ,  $y$ , и при температура роста  $T$ . Если общее количество кластеров равно  $M$ , а класс кластеров  $j$  содержит  $M_j$  эквивалентные кластеры, вероятность появления  $x_j$  равна  $x_j = M_j / M$  В сплошной среде

1...  
2...  
3...при нормальном давлении (1 атм) свободная энергия Гиббса при перемешивании может быть аппроксимирована4...  
5...смешивание свободной энергии Гельмгольца  $A_F = A_U - T A_S$ .  $A_U$  - это внутренняя энергия, и она может быть6...

7...  
записывается как

9...  
10...  
11  
12. 
$$\Delta U = \sum_{i=1}^J M_j E_j - M(x E_C + y E_{\text{COH}} + z E_{\text{CO}_{1/2}}), \tag{1}$$

13. где  $E_j$ ,  $E_C$ ,  $E_{\text{COH}}$  и  $E_{\text{CO}_{1/2}}$  - полные энергии конфигурации кластера j, то  
14.  
15. кластер чистого графена (C), кластер графена с полным гидроксильным покрытием  
16...  
17. (COH) и кластер графена, полностью украшенный эпоксидными  
18.  
19. группами  $\text{CO}_{1/2}$ . Конфигурация- рациональная энтропия  $A_S$  рассчитывается на основе выражения  
20. энтропии Шеннона как функции распределения вероятностей  $x_j$  и вырождений  $g_j$  as39

21...  
22...  
23...  
24... 
$$\Delta S = k_b M \sum_{j=1}^J x_j (\ln g_j - \ln x_j), \tag{2}$$

25.  
26...  
27... где  $k_b$  является постоянной Больцмана.  
28

29...  
30... Наконец, распределение вероятности возникновения  $x_j$  для различных классов кластеров  
31...

32... определяется минимизацией свободной энергии Гельмгольца. Распределение вероятности  $x_j$  должны соответствовать

33 33 некоторым ограничениям: (i) нормализация общей вероятности,  $\sum_{j=1}^J x_j = 1$  и

34...  
35...  
36 36 (ii) определение среднего химического состава,  $\sum_{j=1}^J x_j n_{\text{OH},j} = \bar{n}_{\text{OH}}$  and  $\sum_{j=1}^J x_j n_{\text{O},j} = \bar{n}_{\text{O}}$

37...  
38 38 < где  $\bar{n}_{\text{OH}} = 8y$  и  $\bar{n}_{\text{O}} = 4z$  среднее

39...  
40...  
41... количество гидроксильных и эпоксидных групп на

42...  
43... кластер в системе  $a \text{CO}_{y+z/2} \text{H}_y$ . Эта ограниченная минимизация эквивалентна минимизации для a

44...  
45... тройной сплав, полученный смешиванием C, COH и  $\text{CO}_{1/2}$  как описано в ссылке 43, ограниченный

46...  
47...  
48 48 минимизация приводит к распределению вероятности возникновения 
$$x_j = \frac{g_j \lambda_1^{\text{ноа},j} \lambda_2^{\text{оу}} \exp \frac{E_j}{k_B T}}{\sum_{j=1}^J g_j \lambda_1 \lambda_2 \exp \frac{E_j}{k_B T}}, \tag{3}$$

49...  
50...  
51... где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  - две числовые константы, полученные как множители Лагранжа в соп-  
52...  
53... напряженная задача минимизации. Они могут быть вычислены путем решения пары многочленов  
54...  
55...  
56...  
57...  
58



уравнения

$$\sum_{j=1}^J g_j (n_{\text{OH},j} - n_{\text{OH}}^-) \lambda_1^{n_{\text{OH},j}} \lambda_2^{n_{\text{O},j}} \exp \frac{E_j}{k_B T} = 0, \quad \sum_{j=1}^J g_j n_{\text{O},j} - n_{\text{O}}^- \lambda_1^{n_{\text{OH},j}} \lambda_2^{n_{\text{O},j}} \exp \frac{E_j}{k_B T} = 0.$$

(4)

(5)

После этого вероятности возникновения вычисляются с помощью уравнения (3), любого среднего физического или химического свойства  $\bar{P}$  эффективность неупорядоченной системы может быть оценена как среднее значение свойств отдельных кластеров  $P_j$  взвешенных по соответствующим вероятностям возникновения  $x_j$ :

(6)

Расчеты Ab initio

Входные данные для нашей статистической модели получены из расчетов ab initio, основанных на теории функционала плотности (DFT), реализованная в VASP.<sup>44,45</sup> Мы используем обобщенный градиентная аппроксимация (GGA), предложенная Пердью-Берком-Эрнзерхофом (GGA-PBE),<sup>46,47</sup> для вычисления функционала обмена и корреляции (XC). Псевдопотенциалы атомов C, O и H генерируются в рамках метода волны с усилением проектора (PAW).<sup>48,49</sup> ограничение кинетической энергии на основе плоской волны установлено равным 450 эВ.

Расчеты полной энергии выполнены с использованием пакета Монкхорста с центром 9x9x1 Г сетка из k точек для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна (BZ).<sup>50</sup> Для того, чтобы найти в равновесной конфигурации все атомные координаты расслаблены до тех пор, пока силы Хеллмана-Фейнмана не станут меньше 0,01 эВ Å<sup>-1</sup> в рамках спин-неполяризованного формализма. Двумерные системы моделируются повторением рассматриваемого кластера в трех измерениях с расстоянием L = 20 между двумя соседними графеновыми плоскостями, чтобы избежать побочных взаимодействий.

Ширина запрещенной зоны Кона-Шама, рассчитанная на основе DFT с использованием стандартной обменно-корреляционной модели функционалы сильно занижены.<sup>51</sup> Однако можно извлечь качественно корректную информацию

1...  
2...  
3...  
4... зависимость энергетического зазора и параметров изгиба от химического состава. 28,29,52  
5...  
6... Этот факт также был подтвержден в нашем недавнем исследовании адсорбции различных кислород-  
7...  
содержащий группы на графене.<sup>39</sup> Из-за большого количества рассмотренных конфигураций и  
9...  
10... значительного увеличения стоимости компьютера, требуемого более сложными методами для  
11 1  
12. точно определяя состояния квазичастиц, мы фокусируемся на качественном поведении средней энергетической щели  
13.  
14. для анализа зависимости электронных свойств от химического состава GO. В  
15...  
16... атомному расположению, которое приводит к металлическим свойствам, приписывается нулевая ширина запрещенной зоны  
17.  
значение при расчете средних статистических значений.

18.  
19.  
20. Оптические свойства описываются частотно-зависимой диэлектрической матрицей, которая  
21...  
22... рассчитывается в приближении независимых квазичастиц.<sup>53</sup> Оптический переход  
23...  
24... элементы матрицы  $M_{cv}(\vec{k}, \hat{q})$  описаны с использованием продольного калибра.<sup>54</sup> Плоскостной  
25.  
26... функция диэлектрика позволяет вычислять оптическую плотность 2D  $A_j(\omega)$  для нормального  
27...  
2828 падения, как определено в ссылке: 55  
29...  
30...  
31...  
32...  
33 33

34...  
35...  
36 36  
37...  
38 38  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
4848  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58  
59...  
60...

$$\overline{A_j(\omega)} = \frac{c}{\omega} \text{Lim}[\epsilon_{kk}(\omega)] k = x, y, \tag{7}$$

где c - скорость света в вакууме. Точный расчет спектров поглощения  
потребовал бы включения поправок на квазичастицы и экситонных эффектов.<sup>56</sup> Однако тенденция  
для компенсации этих двух эффектов был продемонстрирован графен,<sup>57</sup> и изоляционный  
ДВУМЕРНЫЕ системы, такие как hBN.<sup>58</sup> Таким образом, хорошая качественная картина зависимости  
оптические свойства, зависящие от химического состава, могут быть получены в рамках независимого  
квазичастичного приближения для нашей неупорядоченной 2D-системы.<sup>29</sup>

Результаты и обсуждение

Термодинамическая стабильность

Энергетика классов кластеров исследуется путем определения избыточной общей энергии  
каждое атомное расположение как

$$\overline{\Delta E_j} = E_j - \frac{n_{C,j}}{8} E_C - \frac{n_{OH,j}}{8} E_{CON} - \frac{n_{O,j}}{4} E_{CO_{1/2}},$$

(8)

где  $n_{C,j}$  представляет количество трехкоординатных атомов углерода в кластере класса j.  
выражение (8) представляет энергию образования кластера класса j по отношению к трем  
конечные компоненты: чистый графен с полной энергией  $E_C$  полностью окисленный, содержащий  
только –ОН группы и энергии  $E_{OH}$  и полностью окисляются идти только  
с –О– групп и энергии  $E_{CO_{1/2}}$  Атомной геометрии компонентов показаны на фиг. 2 А, В  
и С, для графена (x=1), кластер, полностью украшенный гидроксилом (y=1), и 000000000-00ud00000ud0, кластер класс  
ter с четырьмя эпоксидными группами на кластер (z=1) и наименьшей внутренней энергией, соответственно.  
Конфигурации с большими избыточными суммарными энергиями  $\Delta E_j$  препятствуются  
минимизации Свободная энергия перемешивания по Гельмгольцу. Они реализуются только при высоких  
температурах роста, в то время как конфигурации с отрицательной энергией образования указывают на то, что  
такое расположение атомов термодинамически благоприятен и реализуется даже при низких температурах.

В нашей предыдущей работе 39 мы сообщали только о положительных избыточных энергиях для окисления графена  
листы только с гидроксильными или эпоксидными группами, которые соответственно соответствуют = 0 и  
y = 0. В этих двух предельных случаях система GO имеет тенденцию разлагаться на бедную кислородом и  
-богатые домены. Здесь мы исследуем одновременное окисление –ОН и –О – группами  
и исследуем новые свойства, возникающие в результате взаимодействия обоих кислородсодержащих  
Группы.

Подавляющее большинство кластерных конфигураций все еще демонстрирует положительные избыточные энергии, особенно  
особенно для слабостехиометрических конфигураций. Однако восемь различных классов полностью окисленных  
конфигурации с гидроксильными и эпоксидными группами проявляют отрицательные избыточные энергии, указывающие

1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...

9...

11

16...

18.

20.

21...  
22...  
23...

25.

26...

27...

28\_  
29...

30...  
31...

32...

33 33

34...

35...

36 36

37...

38 38

39...

40...

41...

42...

43...

44...

45...

46...

47...

4848

49...

50...

51...

52...

53...

54...

55...

56...

57...

58

59...

60...

высокая энергетическая стабильность даже при низких температурах. Эти конфигурации приведены в таблице Та-

ble 1. Четыре конфигурации с отрицательными избыточными энергиями возникают

при  $n_{C,j} / 8, n_{OH,j} / 8, n_{O,j} / 4 = (0, 0.5, 0.5)$ , что соответствует четырем OH– и двум O-группам на 8-углеродный кластер. Другой 10...четыре энергетически благоприятных

расположения происходят

при  $(n_{C,j} / 8, n_{OH,j} / 8, n_{O,j} / 4) = (0, 0.25, 0.75)$ , соответствующих двум –OH и трем –O - кластерам. Эти результаты согласуются с показателем-12. 13.образование высокоокисленных

доменов с одновременной адсорбцией гидроксильных и эпоксидных групп14. 15.с помощью измерений ядерного магнитного

резонанса,19 а также с помощью других теоретических работ, которые 17.указывают на значительное снижение общей энергии при

добавлении эпоксидных и гидроксильных групп- 19.сорбируются вместе. 37,38 Следовательно, окисленные домены как с

гидроксильными, так и с эпоксидными группами термодинамически предпочтительнее пространственной сегрегации кислородсодержащих групп. 24...

конфигурации с наименьшей энергией при  $(n_{C,j} / 8, n_{OH,j} / 8, n_{O,j} / 4) = (0, 0.5, 0.5)$  и  $(0, 0.25, 0.75)$  являются

u0d00d0u-000000ud00000 и d000000d-0000uu0000u0, соответственно, которые проиллюстрированы на

Рис. 2, d и e.

Таблица 1: Метки кластеров, их количество гидроксильных (эпоксидных) групп на кластер вырождения  $g_j$  и избыточные энергии  $\Delta E_j$  Перечислены все конфигурации с отрицательной избыточной энергией.

Метка	$n_{OH,j} n_{epo,j}$	$g_j$
du000000-000000uu000d	2... 3...	96
u0000d00-00000uu0000d	2... 3...	48...
d000000d-0000uu0000u0	2 3	16...
d000000d-0000uu0000d0	2... 3	48...
du0ud000-0000000000ud	4... 2...	48...
udud0000-000000000ud0	4... 2...	48...
u0u00d0d-00000ud00000	4... 2...	24...
u0d00d0u-00000ud00000	2...	24...

Термодинамическая стабильность тройной системы в зависимости от ее химического состава исследуется путем расчета свободной энергии смешивания  $\Delta F(x, y, T)$  при

типичной температуре роста характеристики  $200^o C$  и  $1100^o C$ ,<sup>6, 59-61</sup> учитывая

весь диапазон композиций  $x = 1-y-z$  у и z. Результаты представлены двумя цветовыми картами, изображенными на рис. 3. Наиболее

благоприятные конфигурации конечных компонентов C (графен), COH (В сочетании с гидроксиллом),

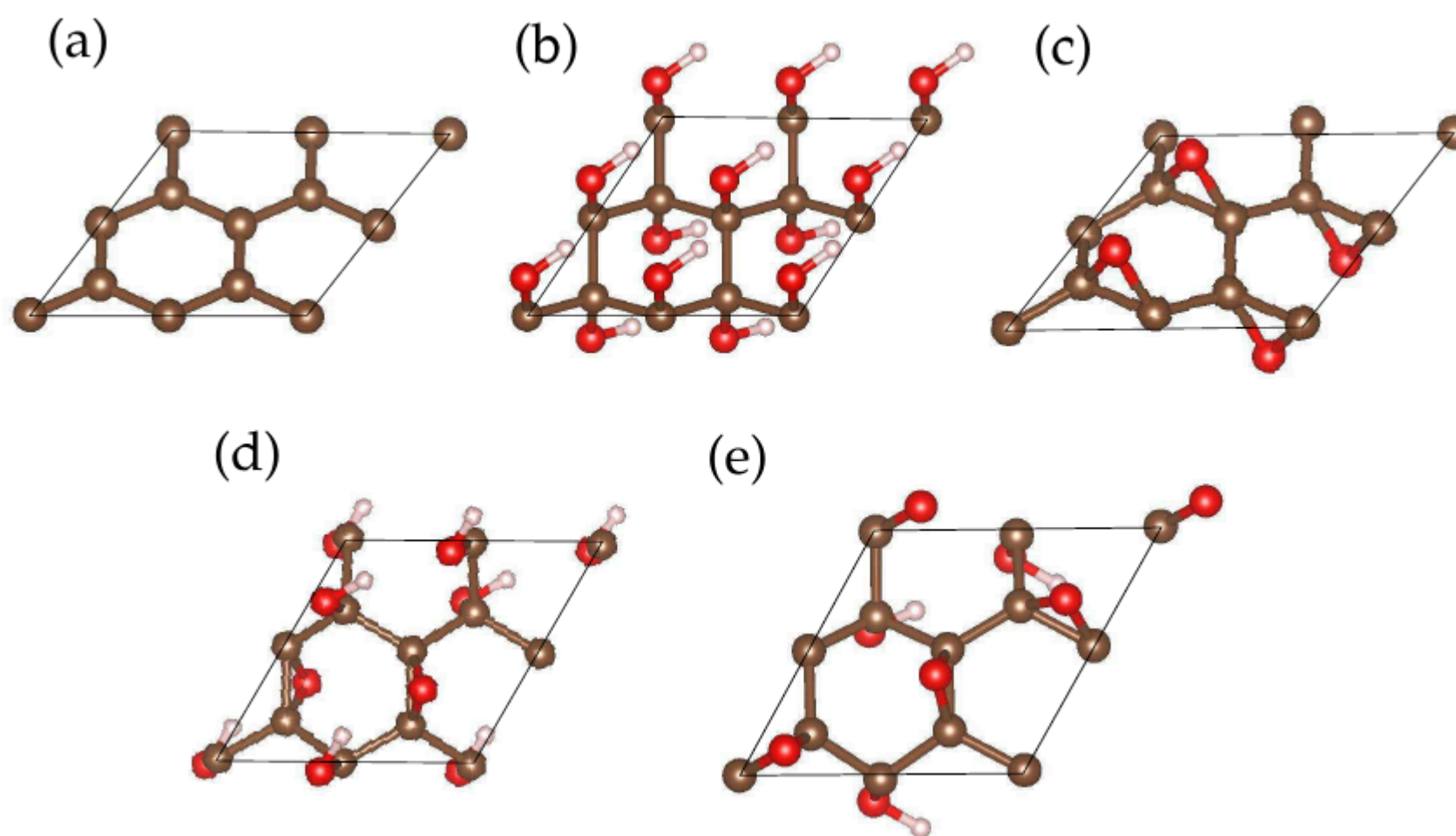


Рисунок 2: (Цветной онлайн) Важные конфигурации кластеров, представляющие (a) первозданный графен, (b) СОН, (c) 000000000-00ud00000ud0, кластер с наименьшей энергией, полностью окисленный эпоксидной смолой группы, (d) u0d00d0u-00000ud00000, сеV/кластером, и (e) d000000000u0000u0, сеV / кластер.

$$\Delta E_j = -0.67$$

$$\Delta E_j = -0.72$$

и  $\text{CO}_{1/2}$  (ИСПОЛЬЗУЙТЕ эпоксидную смолу) выбраны в качестве угловых точек отображаемых треугольников. Их

края треугольника соответствуют изменению одного единственного параметра (x, y или z), в то время как

два других параметра равны нулю. Процессы адсорбции с единственной кислородсодержащей группой

частицы, которые соответствуют границам C–СОН и C– $\text{CO}_{1/2}$  на цветных картах, проявляются поз-

итивные энергии смешивания для рассматриваемых температур роста, указывающие на сильную тенденцию

к фазовому разложению, понимаемому здесь как агрегация функционализирующих групп

(смотрите наши предыдущие результаты, представленные в статье 39). Красная и оранжевая области указывают на улучшение

уменьшение свободной энергии при смешивании и, следовательно, сильная тенденция к фазовому разложению

на первичный графен (вершина C) и полностью окисленные домены с обоими кислородсодержащими

указаны группы (граница  $\text{CO}_{1/2}$ -СОН). Когда рассматриваются более высокие температуры, показатель  $\text{en- CO}_{1/2}$  тропу становится более важным и спо

уровне окисления. Эти результаты согласуются с другими теоретическими исследованиями 37,38,62

и экспериментальными данными, которые указывают на присутствие неокисленных доменов в GO sam-

Плес. 16,63

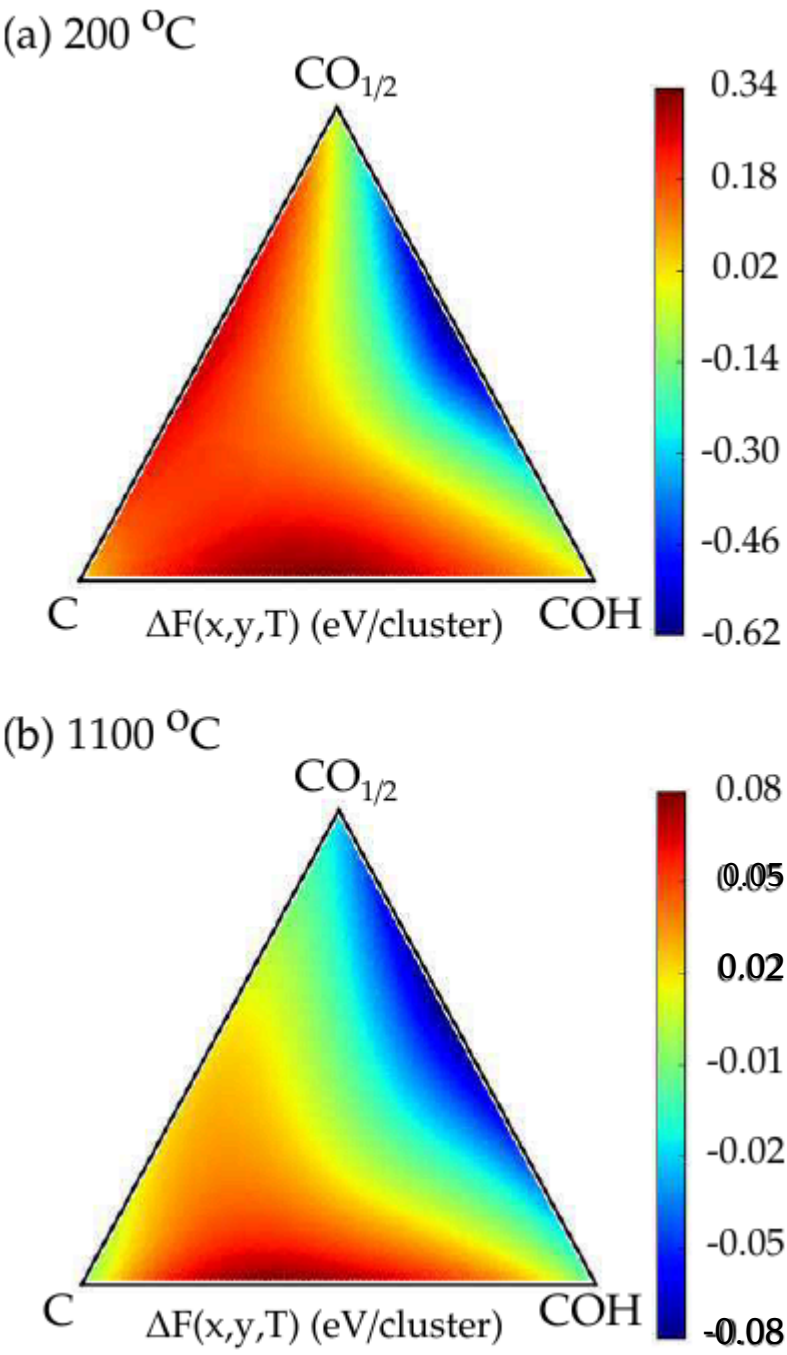


Рисунок 3: (Цвет онлайн) Смешение свободной энергии understoichiometric системы как функция средние составы при температуре синтеза (а) 200°C и (В) 1100°C.

Причины увеличения свободной энергии перемешивания вдоль краев COH–CO<sub>1/2</sub> цветные карты на рис. 3 проиллюстрированы на рис. 4. Свободная энергия смешивания AF разлагается на вклад внутренней энергии AU и конфигурационный энтропийный член -TAS. Соотношение- при высоких температурах вклад энтропии в свободную энергию AF преобладает –TAS. Однако при низких температурах возникновение атомных структур с отрицательным избытком энергии сильно влияют на AU. С учетом кластерной статистики полностью окисленные домены декорированные гидроксильными и эпоксидными группами оказываются стабильными при рассматриваемом росте температуры.

В пределе обогащения гидроксилом  $y \rightarrow 1$  почти все кластеры соответствуют конечному компоненту COH . Эта ситуация приводит к AU = 0, в то время как энтропия на кластер из  $\Delta S = k_b \ln (2)$  равна рассчитано путем расширения кластера, поскольку  $g_{COH} = 2$  На рисунке GQCA кластеры COH

предлагаются "флип" независимо от группы, содержащие кислород в непосредственной близости, из-за принятым энергичным и статистическая независимость между кластерами. В эпоксидную концентрационного предела  $Z \rightarrow 1$  существует конкуренция между различными возможными составами эпоксидной смолы в листах. При низкой температуре (см. Сплошные линии на рис. 4) конфигурации с более низкой предпочтение отдается внутренней энергии перемешивания, что приводит к низкому содержанию AU и AS. По мере повышения температуры увеличивается вероятность появления классов кластеров, соответствующих более энергичным улучшается конфигурация, что приводит к увеличению вклада AU и TAS в общий избыток свободная энергия.

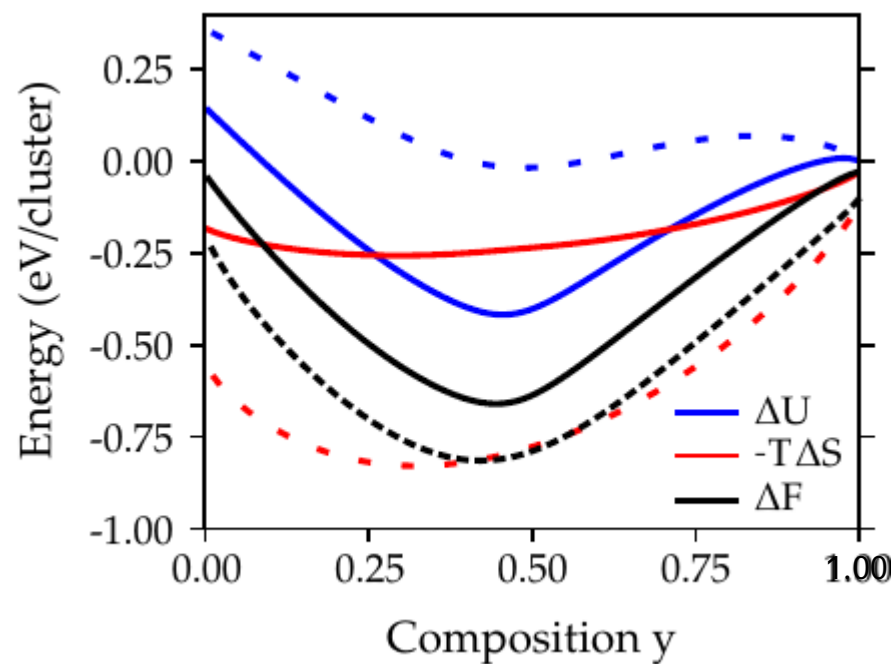


Рисунок 4: (Цветной онлайн) Внутренняя энергия AU, энтропийный вклад в свободную энергия  $-T\Delta S$  и свободную энергию Гельмгольца при смешивании F для полностью окисленной системы  $(\text{COH})_y(\text{CO}_{1/2})_{1-y}$ . Сплошные линии получены при температуре роста, равной  $200^\circ\text{C}$  пунктиром линиями обозначена температура роста из  $1100^\circ\text{C}$

Структурные свойства

Мы получили константы решетки из  $a_{\text{C}} = 2.47 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{COH}} = 2.63 \text{ \AA}$  и  $a_{\text{CO}_{1/2}} = 2.57 \text{ \AA}$  для чистых конечных соединений. Максимальное несоответствие решетки 7% рассчитывается между графеном и GO только с группами –ОН. Средние константы решетки  $a(y, z, T)$  GO системы в зависимости от химических параметров рассчитаны в рамках статистики GQCA и показаны на рис. 5. Постепенное изменение константы решетки конечного компонента составляет наблюдаемое и линейное соответствие  $a = xa_{\text{C}} + ya_{\text{COH}} + za_{\text{CO}_{1/2}}$  дает вычисленную постоянную решетки



с максимальной погрешностью менее 1,5% при обеих рассматриваемых температурах. Это означает, что Закон Вегарда широко выполняется.

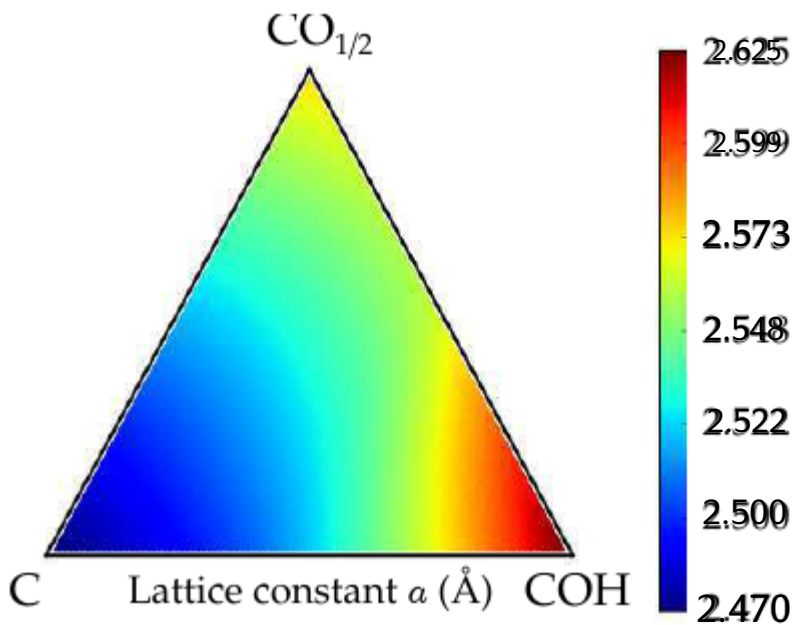


Рисунок 5: (Цветной онлайн) Средняя постоянная решетки  $a$  систем GO, рассчитанная в рамках GQCA приближается ко второму ближайшему соседу на расстоянии C. Рассматривается температура синтеза 200 ° C.

Также исследуется амплитуда потери устойчивости  $\Delta(y, z, T)$  углеродного листа. Графен слой имеет сотовидную плоскую структуру с  $\Delta_j = 0.00 \text{ \AA}$  в то время как система COH демонстрирует амплитуду потери устойчивости, равную  $\Delta_j = 0.51 \text{ \AA}$ , что связано с чистым  $sp^3$  гибридизация атомных орбиталей углерода. В  $CO_{1/2}$  Конечный компонент, полностью декорированный эпоксидными группами подвергается различным искажениям плоской сотовой структуры в зависимости от того, как распределены эпоксидные группы. Амплитуды потери устойчивости составляют от  $\Delta_j = 0.00 \text{ \AA}$  до 0,50 Å наблюдается, это приводит к средней амплитуде потери устойчивости 0,36 Å для рассматриваемого диапазона температур. Зависимость средней амплитуды потери устойчивости  $\Delta(y, z, T)$  от химического состава при 200°C показаны на рис. 6. Наблюдается небольшая зависимость от температуры однако наблюдается качественное изменение амплитуды в зависимости от химического состава GO остается неизменным при 1100 °C.

Наблюдается выраженная максимальная амплитуда потери устойчивости 0,71 Å для оксида графена полностью окислен обеими кислородсодержащими группами в пропорциях, близких к  $n_{OH} / n_O = 1$  Этому величина потери устойчивости is больше, чем любая амплитуда потери устойчивости, наблюдаемая для конечных компонентов элементы. Это результат большого статистического вклада конфигураций u0d00d0u- 00000ud00000 и udud0000-000000ud0, которые являются термодинамически благоприятными из-за их



отрицательные избыточные энергии  $\Delta E_j = -0.72$  и  $-0.58$  эв/кластер соответственно). Они проявляют амплитуды потери устойчивости значительно больше, чем в чистом виде  $\text{sp}^3$  потеря устойчивости  $\Delta_j = 0.75 \text{ \AA}$  и  $0.62$ , соответственно), поскольку некоторые распределения  $\text{—OH/—O—}$  вызывают низкоэнергетические дальнедействующие искажения плоской сотовой структуры.

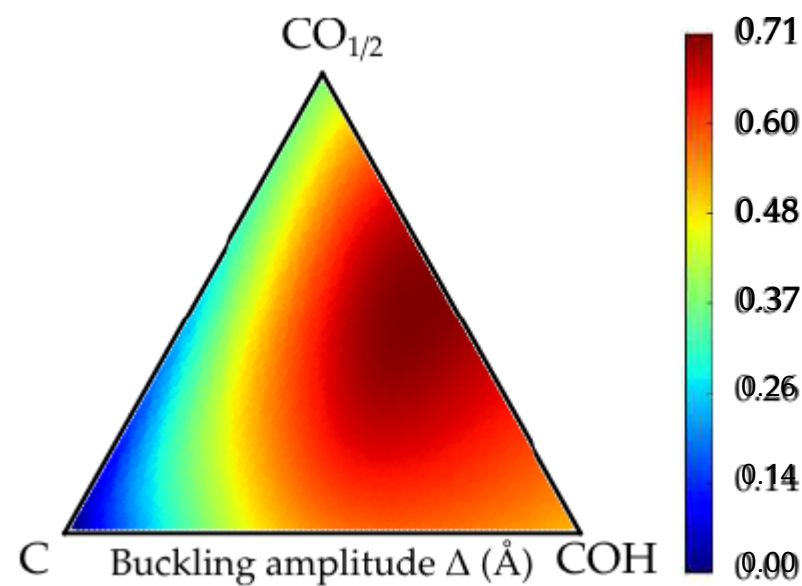


Рисунок 6: (Цветной онлайн) Рассчитана средняя амплитуда потери устойчивости  $\Delta$  систем GO в рамках подхода GQCA при температуре синтеза  $200^\circ \text{C}$

Наиболее стабильная конфигурация при  $(x, y, z) = (0, 0.5, 0.5)$  выявляет чередующиеся полосы из атомов углерода, связанных с гидроксильными и эпоксидными группами, как показано на рис. 2(d). Наиболее стабильная конфигурация при  $(x, y, z) = (0, 0.25, 0.75)$  представляет собой недавно обнаруженную благоприятную структуру, состоит из шестиугольников атомов углерода, присоединенных к эпоксидным группам, окруженных атомами углерода присоединенных к  $\text{—OH}$  группам. Этот шаблон может быть проверен путем построения двумерного периодического повторения кластера на рис. 2(e).

### Электронные и оптические свойства

Мы рассчитали электронные и оптические свойства конфигураций 308 кластеров, используя Обменно-корреляционный функционал GGA-PBE. Фундаментальная полоса DFT Кона-Шама зазоры имеют значения  $E_{g, \text{C}} = 0 \text{ eV}$ ,  $E_{g, \text{COH}} = 2.25 \text{ eV}$ , и  $E_{g, \text{CO}_{1/2}} = 4.00 \text{ eV}$  при  $200^\circ \text{C}$  для рассмотренных конечных компонентов. Мы продемонстрировали, что в случае адсорбции только одной кислородсодержащей группы на графене энергетические промежутки Кона-Шама, полученные из GGA-PBE расчеты показывают те же тенденции, что и те, которые были рассчитаны с использованием более точного гибридного скрининга функционалы.<sup>39</sup>

1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
9...  
10...  
11  
12...  
  
13...  
14...  
15...  
16...  
17...  
18...  
19...  
  
20...  
21...  
22...  
23...  
24...  
25...  
26...  
27...  
28  
29...  
30...  
31...  
32...  
33  
34...  
35...  
36  
37...  
38  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
48...  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58...  
59...  
60...

Фундаментальный энергетический зазор зависит от стехиометрии, т. Е. общего окисления

состояния GO. Поэтому мы можем рассматривать средний зазор  $E_g(y, z, T)$  как функцию

параметры у и z, относящиеся к окислению гидроксильными и эпоксидными группами соответственно и

от температуры роста Т. Средний разрыв не является простым средневзвешенным значением

запрещенные зоны конечных материалов, и отклонение от этого простого линейного поведения дает

так называемый изгиб зазора  $\Delta E_g(y, z, T)$  определяется как

$$E_g(y, z, T) = xE_{g,C} + yE_{g,\text{cosh}} + zE_{g,\text{OO}_{1/2}} + \Delta E_g(y, z, T). \tag{9}$$

Оценка абсолютных значений энергетического зазора может быть произведена путем применения

ножничного метода операторное приближение с учетом квазичастичных поправок к

фундаментальной энергии зазоры СОН и CO<sub>1/2</sub> и изгиб зазора, оцененный по расчетам

GGA-PBE. Средние зазоры рассчитаны в рамках GQCA при 200 ° С и 1100 °С. Изгибы энергетического зазора

$\Delta E_g(y, z, T)$  получены с использованием пробелов  $E_{g,j}$  для

каждого класса конфигурации j и формулы (6), ввод статистических весов  $X_j$  при

рассматриваемых температурах роста показаны с помощью цветных карт на рис. 7.

В согласии с предыдущими результатами для систем оксида графена, декорированных одиночными

кислородсодержащими группами, ширина запрещенной зоны, ограничивающая окисление, обогащенное О, не влияет на

может незначительно изменяться при повышении температуры, в то время как ширина запрещенной зоны изменяется для

обогащения кислородом, обогащенным ОН, изменение по сравнению с обычным изменением  $\Delta E_g < 0$  при

200°С до профиля, который может иметь регулярные изгибы изгиб или защита от изгиба  $\Delta E_g > 0$  при

температуре 1100 °С, в зависимости от уровня окисления системы. Изгибы зазора вдоль кромки С–CO<sub>1/2</sub> могут быть

записаны как  $\Delta E_g(x, T) = -b(T)x(1-x)$  в то время как вдоль кромки С–СОН зазор может иметь

положительный или отрицательный изгиб в зависимости от химического состава при высоких температурах роста (см. 39).

Энергетическая щель, изгибающаяся вдоль края CO<sub>1/2</sub>–СОН (у = 1 – z), т.е. для одновременного- CO<sub>1/2</sub> интенсивное осаждение –ОН и –О – групп

полностью окисленный систем С –О–/–о соотношениях между 1 и 3, на рост темпера-

туреС. Это усовершенствование пробелов энергии объясняется значительный вклад

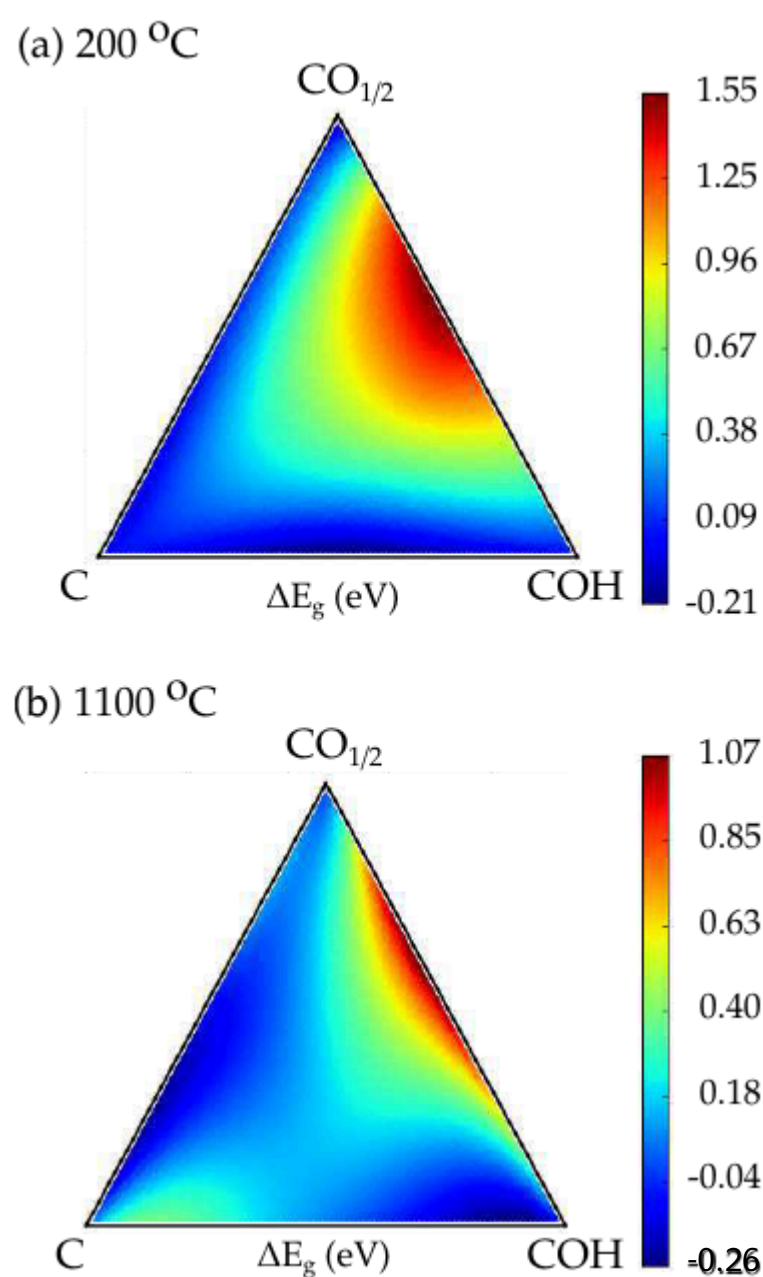


Рисунок 7: (Цветной онлайн) Среднее изгибание энергетического зазора систем GO в зависимости от средние составы при температуре роста (а) 200°C и (б) 1100°C.

благоприятные конфигурации с отрицательными избыточными энергиями и большими значениями энергетического разрыва, например, 4,40 эВ (u0d00d0u –00000ud00000) и 4,68 эВ (d000000d–0000000000). Значительные изменения могут наблюдаться при различных температурах. Применение статистического подхода к большому набору конфигураций приводит, следовательно, к еще большему диапазону энергетических зазоров для запрещенной зоны инженерный, чем тот, который получен Яном и др. 37,38. Эти авторы фактически сообщили о энергетическом разрыве в диапазоне 0,8-1,1 эВ для полностью окисленных конфигураций, когда система получают при низкой температуре роста.

Повышение температуры роста вызывает большее конфигурационное расстройство в GO система, и вклад конфигураций с более низкими энергиями уменьшается с повышением температуры. Признаком этого эффекта является уменьшение красной области на рис. 7(б), по сравнению с рис. 7(а). Этот результат демонстрирует большой потенциал оксида графена для создания 2D-платформы для новой 2D-электроники, электронные свойства которой можно настраивать, управляя

1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
9...  
10...  
1 1  
12.  
13.  
14.  
15.  
16...  
17.  
18.  
19.  
20.  
21...  
22...  
23...  
24...  
25.  
26...  
27...  
2828  
29...  
30...  
31...  
32...  
33 33  
34...  
35...  
36 36  
37...  
38 38  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
4848  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58  
59...  
60...

как по химическому составу, так и по условиям роста. Таким образом, совместная адсорбция гидроксильных и эпоксидных групп прокладывает путь к улучшенным стратегиям настройки, не только в пределах полного окисление, но также в промежуточном режиме, со структурами, подобными изображенным на рис. 2d и е.

Изгиб зазора  $\Delta E_g(y,z,T)$  показан на рис. 7 может быть оснащен следующим напряжением давление

$$\chi E_g(y,z,T) = c_0 + c_1(1-x)yz + c_2(1-y)zx + (1-z)xy(c_3x + c_4y) + c_2c_5xyz, \tag{10}$$

где  $C_0$   $C_1$   $C_2$   $C_3$   $C_4$  и  $C_5$  - параметры, рассчитанные путем минимизации общего квадрата ошибка. Мы рассчитали эти параметры подгонки для T =300 K, 473 K, 1000 K и 1473 K с использованием алгоритма Нелдера-Мида.<sup>64</sup> Полученные коэффициенты и средняя ошибка подгонки при каждой температуре приведены в таблице 2. Максимальная погрешность для всех рассмотренных химических веществ составы и температуры составили 0,27 эВ.

Таблица 2: Параметры подгонки для изгиба зазора.  $\Delta E_q(y,z,T)$  как определено в уравнении 10 для различных температур роста. Средняя погрешность подгонки  $\bar{\epsilon}$  указана для каждой температуры. Параметры для промежуточных температур могут быть оценены с помощью интерполяция.

Температура (K)	$C_0$	$C_1$	$C_2$
300	0.01	5.87	0.32
473	0.04	5.76	0.18
1000	0.08	4.78	0.07
1373	0.08	4.28	0.11

Зависимость оптического поглощения от соотношения –O-/–ОН полностью окисленной

системы представлена на рис. 8. Спектры  $A_j(\omega)$  для всех классов кластеров были рассчитаны в приближении независимых квазичастиц и усреднены с использованием вероятностей

$x_j(y,z,T)$  в (6). Видно, что повышение температуры не оказывает сильного влияния на оптическое поглощение GO в полностью окисленном состоянии с совместной адсорбцией -ОН и –O– Группы. Такая нечувствительность предполагает, что в статистике преобладает низкоэнергетический con-

рисунки в широком диапазоне температур. Также отмечается, что первый ярко выраженный пик в оптической плотности промежуточных составов  $y \approx z \approx 0.5$  смещен в синий цвет для очень больших энергий фотонов (выше 7 эВ). Это наблюдение согласуется с большими коэффициентами антиискривления коэффициенты, наблюдаемые на рис. 7 для таких композиций. Однако сила поглощения света снижается увеличивается, монотонно переходя от случая полной отделки эпоксидными группами к случаю графена с гидроксильным покрытием.

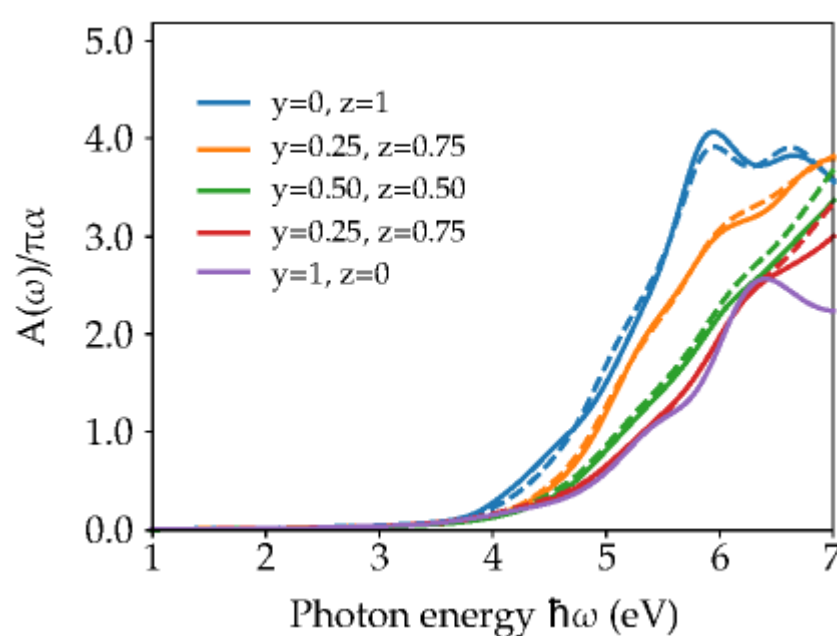


Рисунок 8: (Цветной онлайн) Средняя оптическая плотность полностью окисленных систем GO для различные соотношение O-/OH, измеренное в единицах  $\pi\alpha$  ( $\alpha$  - постоянная тонкой структуры). Полные линии представляют средние значения, полученные в рамках статистического подхода GQCA с учетом роста температура от  $200^{\circ}\text{C}$  в то время как пунктирные линии были рассчитаны при температуре роста от  $1100^{\circ}\text{C}$ . Соответствующее отношение O/C для каждой кривой задается формулой  $(y + z/2)$ .

## Краткие сведения

Мы исследовали оксид графена, полученный одновременной адсорбцией гидроксила и эпоксидной смолы группы на графене и сосредоточили внимание на эффектах, возникающих в результате сосуществования обеих кислородсодержащих групп на графеновом листе. С этой целью мы расширили обобщенный квазихимическое приближение к случаю совместной адсорбции двух различных функционализирующих групп на двумерном листе. В рамках этого статистического подхода мы выполнили расчеты *ab initio* структурных, электронных и оптических свойств на основе теории функционала плотности.

Мы показали, что фазовое разделение системы на фазы, богатые углеродом и кислородом is термодинамически благоприятно, когда гидроксильные и эпоксидные группы адсорбируются одновременно

1...  
2...  
3...  
4... время на графене. Это похоже на то, что происходит, когда учитывается только одна кислородсодержащая группа  
5...  
6... . Исследование энергетики системы показало, что случайное распределение  
7...  
из образа функционализирующими группы в богатой кислородом доменов наблюдается при типичной роста темпера-  
9...  
10... ТуреС. Мы могли бы выявить в полной мере выступает окисленный услуги гидроксильных и эпоксидных  
11 1  
12. группы с отрицательной избыточной энергией. Более того, мы показали, как плотность и расположение  
13.  
14. кислородсодержащих групп контролируют амплитуду потери устойчивости углеродного базального слоя.  
15.  
16... Химический состав и расположение атомов также существенно влияют на среднее значение  
17.  
18. фундаментальная энергетическая щель и изгиб запрещенной зоны. В случае полного окисления с равной  
19.  
20. концентрация –ОН и –О–групп обнаружена с сильным отклонением, и это объясняется как  
21... следствие больших запрещенных зон, рассчитанных для идентифицированных предпочтительных атомных геометрий  
22...  
23... в этой работе. Наконец, мы обсудили зависимость оптического поглощения от состава  
24...  
25. и температуры полностью окисленной фазы GO и продемонстрировали сильное влияние  
26...  
27... относительное количество –ОН и –О - групп в расчетных свойствах.  
28\_  
29...  
30... Эти результаты дают ценное представление о структуре неупорядоченного оксида графена sam-  
31...  
32... пожалуйста, поддержите экспериментальные попытки получить образцы с определенным химическим составом  
33 33  
34... положением, достаточной фазовой стабильностью и средними свойствами неупорядоченной системы.  
35...  
36 36  
37...  
38 38  
39...  
40...  
41... Мы благодарим бразильские финансовые агентства FAPESP (Грант № 2012/50738-3), CAPES (PVE -  
42...  
43... Гранты № 88881.068355/2014-1 и 88887.116535/2016-00) и CNPQ (Гранты № 305405/2014-  
44...  
45... 4 и 308742/2016-8) за финансовую поддержку. Авторы выражают признательность Национальному  
46...  
47... Лаборатория научных вычислений (LNCC/ MCTI, Бразилия) за предоставление ресурсов HPC для  
4848  
49... суперкомпьютера SDumont. Вычислительные ресурсы также были предоставлены Лейбницем  
50...  
51... Суперкомпьютерный центр в рамках проекта pr62ja. И. Гильон благодарен за гостеприимство  
52...  
53... Университета Фридриха Шиллера.

## Подтверждение

41... Мы благодарим бразильские финансовые агентства FAPESP (Грант № 2012/50738-3), CAPES (PVE -  
42...  
43... Гранты № 88881.068355/2014-1 и 88887.116535/2016-00) и CNPQ (Гранты № 305405/2014-  
44...  
45... 4 и 308742/2016-8) за финансовую поддержку. Авторы выражают признательность Национальному  
46...  
47... Лаборатория научных вычислений (LNCC/ MCTI, Бразилия) за предоставление ресурсов HPC для  
4848  
49... суперкомпьютера SDumont. Вычислительные ресурсы также были предоставлены Лейбницем  
50...  
51... Суперкомпьютерный центр в рамках проекта pr62ja. И. Гильон благодарен за гостеприимство  
52...  
53... Университета Фридриха Шиллера.

Список литературы

(1) Гейм А. К.; Новоселов К. С. Появление графена. Мат. природы. 2007, 6, 183.

(2) Парк С.; Руофф Р. С. Химические методы получения графенов. Nature Nano 2009, 4, 217.

(3) Эйглер С.; Хирш А. Химия с графеном и оксидом графена - задачи для Химиков-синтетиков. Angewandte Chemie International Edition 2014, 53, 7720–7738.

(4) Лох К. П.; Бао К.; Эда Г.; Човалла М. Оксид графена как химически настраиваемый Платформа для оптических приложений. Природная химия 2010, 2, 1015-1024.

(5) Мао С.; Пу Х.; Чен Дж. Оксид графена и его восстановление: моделирование и эксперимент интеллектуальный прогресс. RSC, 2012, 2, 2643-2662.

(6) Дрейер Д. Р.; Парк С.; Белавски К. В.; Руофф Р. С. Химия графена Оксид. Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 228-240.

(7) Пульчи, О.; Гори, П.; Марсили, М.; Гарбуио, В.; Дель Соле, Р.; Бехштедт, Ф. Сильные исключения тонны новых двумерных кристаллов: силикана и германана. EPL (Europhysics Letters) 2012, 98, 37004.

(8) Робинсон, Дж. Т.; Перкинс, Ф. К.; Сноу, Э. С.; Вэй, З.; Шихан, П. Э. Восстановленный графен Молекулярные сенсоры на основе оксида. Письма Нано 2008, 8, 3137-3140.

(9) Дуа, В.; Сурваде, С.; Амму, С.; Агнихотра, С.; Джайн, С.; Робертс, К.; Парк, С.; Руофф Р.; Манохар С. Полностью органический датчик паров с использованием восстановленного оксида графена, напечатанного струйной печатью . Angewandte Chemie 2010, 122, 2200–2203.

(10) Гомес-Наварро, К.; Вейц, Р. Т.; Биттнер, А. М.; Сколари, М.; Мьюз, А.; Бургхард, М.; Керн, К. Электронно-транспортные свойства индивидуального химически восстановленного графена Оксидные листы. Nano Letters 2007, 7, 3499-3503.

1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
9...  
10...  
1 1  
12.  
13.  
14.  
15...  
16...  
17.  
18.  
19.  
20.  
21...  
22...  
23...  
24...  
25.  
26...  
27...  
28\_  
29...  
30...  
31...  
32...  
33 33  
34...  
35...  
36 36  
37...  
38 38  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
4848  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58  
59...  
60...

(11) Вэй, З.; Ван, Д.; Ким, С.; Ким, С.-Ю.; Ху, Ю.; Якес, М. К.; Ларасуенте, А. Р.;  
Дай, З.; Мардер, С. Р.; Бергер, С. и др. Наноразмерное перестраиваемое восстановление графена  
Оксид для графеновой электроники. Наука 2010, 328, 1373-1376.

(12) Ву, Х.; Спринкл, М.; Ли, Х.; Минг, Ф.; Бергер, К.; де Хир, В. А. Эпитаксиальный-  
Соединение графен/ Графен-оксид: важный шаг на пути к эпитаксиальному графену  
Электроника. Преподобный Латыш, 2008, 101, 026801.

(13) Чжан Дж.; Чжао Х. С. Проводящие полимеры, нанесенные непосредственно на восстановленный графен  
Оксидные листы в качестве высокоэффективных электродов суперконденсатора. Журнал физических исследований  
Химия С 2012, 116, 5420-5426.

(14) Броди, Б. К. Об атомном весе графита. Философские труды  
Лондонское королевское общество, 1859, 149, 249-259.

(15) Он, Х.; Ридл, Т.; Лерф, А.; Клиновски, Дж. Твердофазные ЯМР-исследования структуры  
Оксид графита. Журнал физической химии, 1996, 100, 19954-19958.

(16) Он, Х.; Клиновски Дж.; Форстер М.; Лерф А. Новая структурная модель оксида графита.  
Письма по химической физике 1998, 287, 53-56.

(17) Hofmann, U.; Holst, R. Über die Saeurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd.  
Berichte der  
deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) 1939, 72, 754–771.

(18) Ruess, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). Monatshefte für Chemie und  
Verwandte Teile Anderer Wissenschaften 1947, 76, 381–417.

(19) Цай, У.; Пинер, Р. Д.; Стадерманн, Ф. Дж.; Парк, С.; Шайбат, М. А.; Исии, Ю.; Янг, Д.;  
Веламаканни, А.; Ан, С. Дж.; Столлер, М. и др. Синтез и структурный метод твердофазного ЯМР  
Характеристика меченого <sup>13</sup>C оксида графита. Наука 2008, 321, 1815-1817.

(20) Нурбахш А.; Канторо М.; Вош Т.; Пуртуа Г.; Клементе Ф.; ван дер



Вин, М. Х.; Хофкенс, Дж.; Хейнс, М. М.; Гендт, С. Д.; Селс, Б. Ф. Открытая полоса пропускания - обработка графена, обработанного кислородной плазмой. Нанотехнологии 2010, 21, 435203.

(21) Ким, М. К.; Хван, Г. С.; Руофф, Р. С. Восстановление эпоксидов гидразином на  
**Графен: исследование первых принципов. Журнал химической физики, 2009, 131, 064704.**

(22) Si, L. Атомные слои гибридизированных доменов нитрида бора и графена. Природа  
**Материал 2010, 9, 430-435.**

(23) Уддин, М. Р.; Маджети, С.; Ли, Дж.; Лин, Дж. Я .; Цзян, Х. Х. Гексагональная слоистая структура Полупроводниковые сплавы (BN) C с настраиваемыми оптическими и электрическими свойствами. Журнал  
**Прикладная физика 2014, 115, 093509.**

(24) Уддин, М. Р.; Ли, Дж.; Лин, Дж. Я .; Цзян, Х. Х. Богатые углеродом гексагональные (BN) C сплавы.  
**Журнал прикладной физики, 2015, 117, 215703.**

(25) Ли Х.; Дуань Х.; Ву Х.; Чжуан Х.; Чжоу Х.; Чжан К.; Чжу Х.; Ху У.; Жэнь П.; Го П. и др. Выращивание нанолитовых сплавов MoS<sub>2</sub>xSe<sub>2</sub> (1-x) с полностью настраиваемым химическим составом  
**Составы и оптические свойства. Журнал Американского химического общества, 2014, 136, 3756–3759.**

(26) Чен Ю.; Си Дж.; Думченко Д. О.; Лю З.; Суэнага К.; Ван Д.; Шуай З.; Хуан Ю.-С.; Се Л. Перестраиваемая фотолюминесценция запрещенной зоны в атомарно тонких  
**Сплавы на основе дихалькогенидов переходных металлов. ACS Nano 2013, 7, 4610-4616.**

(27) Чжэн З.; Яо Дж.; Янг Г. Нанесение пленки сплава Mo<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> в сантиметровом масштабе для высокопроизводительных фотоприемников на универсальных подложках. Материалы, применяемые ACS  
**& интерфейсы 2017, 9, 14920-14928.**

(28) Гильон И.; Телес Л. К.; Маркес М.; Пела Р. Р.; Бехштедт Ф. Влияние структуры

1...  
2...  
  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
8...  
9...  
10...  
11...  
12...  
13...  
14...  
15...  
16...  
17...  
18...  
19...  
20...  
21...  
22...  
23...  
24...  
25...  
26...  
27...  
28...  
29...  
30...  
31...  
32...  
33...  
34...  
35...  
36...  
37...  
38...  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
48...  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58...  
59...  
60...

(29) Гилон И.; Маркес М.; Телес Л. К.; Бехштедт Ф. Оптическое поглощение и запрещенная зона  
Разработка  $(\text{BN})_{1-x}(\text{C}_2)_x$  Двумерные  
сплавы: разделение фаз и состав  
Эффекты флуктуаций состава. Phys. Rev. B 2017, 95, 035407.

(30) Падилья, Дж. Э.; Сейшас, Л.; Понтес, Р. Б.; да Сильва, А. Дж. Р.; Фаццио, А. Квантовый спин  
Эффект Холла в неупорядоченном гексагональном сплаве  $\text{SixGe}_{1-x}$ . Phys. Rev. B 2013, 88, 201106.

(31) Акияма Т.; Есимура Г.; Накамура К.; Ито Т. Теоретические исследования по  
Стабильность и электронные структуры двумерных монослоев из тройного сплава IV группы  
слои. Журнал вакуумной науки и техники В, Нанотехнологии и микроэлектроника-  
ics: Материалы, обработка, измерения и явления 2017, 35, 04F103.

(32) Гао, Х.; Ван, Л.; Чжао, Дж.; Дин, Ф.; Лу, Дж. Настройка запрещенной зоны гидрированного  
Графен: Н-покрытие и зависимость конфигурации. Журнал физической химии-  
история C 2011, 115, 3236-3242.

(33) Хаберер Д.; Вялих Д. В.; Тайоли С.; Дора Б.; Фарджам М.; Финк Дж.; Марченко Д.;  
Pichler, T.; Ziegler, K.; Simonucci, S. et al. Настраиваемая ширина запрещенной зоны в гидрированном квази-  
Отдельно стоящий графен. Письма Нано, 2010, 10, 3360-3366.

(34) Медури П.; Чен Х.; Сяо Дж.; Мартинес Дж. Дж.; Карлсон Т.; Чжан Дж.-Г.; Дэн З. Д.  
Настраиваемые электрохимические свойства фторированного графена. J. Mater. Химия. А 2013,  
1, 7866–7869.

(35) Карлицкий Ф.; Кумара Раманатха Датта К.; Отепка М.; Зборил Р. Галогенированный  
Графены: быстро растущее семейство производных графена. ACS Nano 2013, 7,  
6434–6464.

(36) Цзян, Х.; Нисар, Ж.; Патхак, В.; Чжао, Ю.; Ахуджа, Р. оксида графена в качестве химически  
Перестраиваемый 2-D материал для видимого света фотокатализатор приложений. Журнал катализа  
2013, 299, 204 – 209.

(37) Янь, Дж.-А.; Сиань, Л.; Чоу, М. Ю. Структурные и электронные свойства окисленного  
Графен. Phys. Rev. Lett. 2009, 103, 086802.

(38) Ян Дж.-А.; Чоу М. Ю. Функциональные группы окисления на графене: структурные и  
Электронные свойства. Физ. редакция В 2010, 82, 125403.

(39) Гильон И.; Бехштедт Ф.; Ботти С.; Маркес М.; Телес Л. К. Термодинамика, Электро-  
электронные и оптические свойства оксида графена: статистический подход ab Initio.  
Физика. Rev. В 2017, 95, 245427.

(40) Шер, А.; ван Шильфгаарде, М.; Чен, А.-Б.; Чен, В. Квазихимическое приближение  
в бинарных сплавах. Физика. Откр. В 1987, 36, 4279-4295.

(41) Телес, Л. К.; Фуртмюллер, Дж.; Сколфаро, Л. М. Р.; Лейте, Дж. Р.; Бехштедт, Ф. Первичный  
принципы расчета термодинамических и структурных свойств деформированных  
 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$  Сплавов. Phys. Rev. В 2000, 62, 2475-2485.

(42) Фрейтас, Ф. Л.; Фуртмюллер, Дж.; Бехштедт, Ф.; Маркес, М.; Телес, Л. К. Влияние  
о колебаниях состава и разложении на перестраиваемом прямом зазоре и  
Прочность генератора сплавов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ . Письма по прикладной физике, 2016, 108.

(43) Маркес М.; Телес Л. К.; Феррейра Л. Г.; Сколфаро Л. М. Р.; Фуртмюллер Дж.; Бехст-  
edt, Ф. Статистическая модель, применяемая к  $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{1-x-y}$  Четвертичным сплавам: длины связей  
и энергетические промежутки в  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}$  X системах (X = As, P  
или N). Phys. Rev. В 2006,  
73, 235205.

(44) Крессе Г.; Фуртмюллер Дж. Эффективность расчетов полной энергии ab-Initio для металлов  
и полупроводников с использованием базисного набора плоских волн. Вычисление. Матер. наук. 1996, 6, 15.

1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
9...  
10...  
11  
12...  
13...  
14...  
15...  
16...  
17...  
18...  
19...  
20...  
21...  
22...  
23...  
24...  
25...  
26...  
27...  
2828  
29...  
30...  
31...  
32...  
3333  
34...  
35...  
3636  
37...  
3838  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
4848  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58  
59...  
60...

(45) Крессе Г.; Хафнер Дж. Молекулярная динамика Ab Initio для жидких металлов. Phys. Rev. B

1993, 47, R558.

(46) Пердью, Дж. П.; Берк, К.; Эрнзерхоф, М. Выполнено обобщенное градиентное приближение

Простой. Физика. Преподобный Латыш. 1996, 77, 3865-3868.

(47) Пердью, Дж. П.; Берк, К.; Эрнзерхоф, М. Обобщенное градиентное приближение, сделанное

Простым [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. Преподобный Латыш, 1997, 78, 1396-1396.

(48) Блохль, П. Э. Метод расширенных волн проектора. Phys. Rev. B 1994, 50, 17953-17979.

(49) Крессе Г.; Жубер Д. От ультрамягких псевдопотенциалов к проектору с дополнением-

волновой метод. Физика. Rev. B 1999, 59, 1758-1775.

(50) Монкхорст, Х. Дж.; Пак, Дж. Д. Особые моменты для интегрирования зоны Бриллюэна. Физ.-преп.

В 1976, 13, 5188–5192.

(51) Феррейра Л. Г.; Маркес М.; Телес Л. К. Приближение к теории функционала плотности

для расчета запрещенной зоны полупроводников. Физ. редакция В 2008, 78, 125116.

(52) Пела, Р. Р.; Маркес, М.; Телес, Л. К. Сравнение LDA-1/2, HSE03, HSE06 и G0W0

Подходы к расчетам запрещенной зоны сплавов. Журнал  
физики: Конденсированное состояние

2015, 27, 505502.

(53) Адольф Б.; Гавриленко В. И.; Тенельсен К.; Бехштедт Ф.; Дель Соле Р. Нелокальность и

Эффекты многих тел в оптических свойствах полупроводников. Phys. Rev. B 1996,

53, 9797–9808.

(54) Гайдош М.; Хаммер К.; Крессе Г.; Фуртмюллер Дж.; Бехштедт Ф. Линейная оптика

Свойства в волновой методологии, дополненной проектором. Phys. Rev. B 2006, 73,

045112.

1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
9...  
10...  
11  
12...  
13...  
14...  
15...  
16...  
17...  
18...  
19...  
20...  
21...  
22...  
23...  
24...  
25...  
26...  
27...  
28 28  
29...  
30...  
31...  
32...  
33 33  
34...  
35...  
36 36  
37...  
38 38  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
48 48  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58  
59...  
60...

(55) Маттес Л.; Пульчи О.; Бехштедт Ф. Массивные квазичастицы Дирака в оптическом диапазоне  
сорбция графена, силицена, германина и тинена. Журнал физики: Конденсированное состояние  
Материя 2013, 25, 395305.

(56) Бехштедт, Ф. Подход многих тел к электронным  
возбуждениям; Springer-Verlag Berlin  
Heidelberg, 2015.

(57) Янг Л.; Деслипп Дж.; Парк К.-Х.; Козэн М. Л.; Луи С. Г. Экситонные эффекты на  
оптический отклик графена и двухслойного графена. Физика. Rev. Lett. 2009, 103,  
186802.

(58) Вирц Л.; Марини А.; Рубио А. Экситоны в нанотрубках нитрида бора: размерность  
Эффекты. Преподобный Латыш, 2006, 96, 126104.

(59) Маркано, Д. С.; Косынкин, Д. В.; Берлин, Дж. М.; Синицкий, А.; Сан, З.; Слесарев, А.;  
Алемани, Л. Б.; Лу, У.; Тур, Дж. М. Улучшенный синтез оксида графена. ACS  
Nano 2010, 4, 4806-4814.

(60) Юнг И.; Филд Д. А.; Кларк Н. Дж.; Чжу Ю.; Янг Д.; Пинер Р. Д.; Станкович С.;  
Дикин, Д. А.; Гейслер, Х.; Вентрис, К. А. и др. Кинетика восстановления графена Ох-  
ide Определяется измерениями электрического переноса и запрограммированной температурой  
Десорбция. Журнал физической химии С 2009, 113, 18480-18486.

(61) Эда Г.; Човалла М. Химически полученный оксид графена: на пути к созданию больших площадей  
Тонкопленочная электроника и оптоэлектроника. Передовые материалы 2010, 22, 2392-2415.

(62) Чжоу С.; Бонджорно А. Происхождение химической и кинетической стабильности графена  
Оксид. Научные отчеты 2013, 3, 2484.

(63) Лерф А.; Он Х.; Форстер М.; Клиновски Дж. Пересмотр структуры оксида графита. В  
Журнал физической химии, 1998, 102, 4477-4482.

1...  
2...  
3...  
4...  
5...  
6...  
7...  
  
9...  
10...  
1 1  
12.  
13.  
14.  
15...  
16...  
17.  
18.  
19.  
20.  
21...  
22...  
23...  
24...  
25.  
26 26  
27...  
28\_  
29...  
30...  
31...  
32...  
33 33  
34...  
35...  
36 36  
37...  
38 38  
39...  
40...  
41...  
42...  
43...  
44...  
45...  
46...  
47...  
4848  
49...  
50...  
51...  
52...  
53...  
54...  
55...  
56...  
57...  
58  
59...  
60...

(64) Нелдер, Дж. А.; Мид, Р. Симплексный метод минимизации функций. Компьютер

Журнал, 1965, 7, 308-313.

## Графический Ввод оглавления

